

3
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMEN PROFESIONAL
FAC. DE QUIMICA

EVALUACION DEL PALADIO COMO MODIFICADOR DE
MATRIZ EN EL ANALISIS DE ARSENICO EN MUESTRAS
ACUOSAS MEDIANTE ESPECTROMETRIA DE ABSORCION
ATOMICA ELECTROTERMICA Y ESPECTROMETRIA DE
MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO
COMO FUENTE DE IONIZACION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

MARIA DE LOURDES BALLINAS CASARRUBIAS



MEXICO, D. F.

MAYO DE 1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

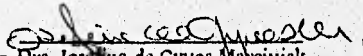
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO

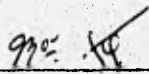
PRESIDENTE: Q. Ernestina Cervera Flores
VOCAL: Dra. Josefina de Gyves Marciniak
SECRETARIO: M. en C. Alejandro Baeza Reyes
1ER. SUPLENTE: M. en C. Arnulfo Germán Romero Uscanga
2O. SUPLENTE: Dr. Federico del Río Portilla

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113 del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química UNAM.


Dra. Josefina de Gyves Marciniak

Asesor


L.Q.I. Ma. Teresa de Jesús Rodríguez Salazar

Supervisor técnico


Maria de Lourdes Ballinas Casarrubias.
Sustentante

El presente trabajo es el fruto combinado de contribuciones de toda una vida. Debo reconocer que ante todo Dios me permitió existir y me dió unos padres excepcionales en todos los sentidos, que han dado todo lo que esta en sus mentes, manos y corazones por hacer que yo siembre y coseche lo que me constituye como persona. Por el esfuerzo de día a día, tu coraje, valentía y ejemplo. Gracias papá. Por tu ternura, tu tenacidad y todas tus mil atenciones, gracias mamá. A mis hermanos simple y sencillamente los quiero un chorro. A mi familia entera por creer siempre en mí. A todos gracias por no dejarme desistir.

Como toda historia esta tiene un principio. Comenzó el día en el que la Química cruzó por mi vida. Fué en mucho gracias a la aparición de dos grandes profesores que me dieron la primera idea de lo que la ciencia podía ser. Ramona y Andoni, mil gracias.

Sin duda alguna las vicisitudes de la vida no pueden ser más bien compartidas que con los cuates. A mis amigos que conocí desde tiempos inmemorables, les debo muchísimos momentos alegres y de todos los colores: Magaly, Rubén, Lili, San, Tania, Oli, David, Andrés, Beto, Blancis, Katy, Yeyo, Mary, Omar, Mónica, Alma y la desaparecida flaca. Una distinción especial a la familia Gamboa, gracias por confiar en mí.

A toda la gente bonita que conocí en la Universidad, gracias a mis cuates de primer semestre que compartieron conmigo los primeros tamborazos. Por lo que sigue, mención honorífica a los Hooligans y a los Químicos 91. En cuanto a legados importantes, Javiera gracias por ser tan amiga, Guera e Isma por mostrarme la identidad del tiempo, Sergini y Jose Luis por el solo hecho de ser teóricos.

Y en la punta de los legados alguien que llegó como amigo, permanece como tal y ha traspasado las barreras compartiendo alma, mente y corazón. Por ser como y quien eres. Gracias Guillermo.

Quiero subrayar la aparición de la Química Analítica con mi asesora, y todos mis hermanos adoptivos. Josefina, gracias por mostrarme el lado de la química que más quiero. Por brindarme la oportunidad, confiar exhaustivamente en mí, ser además de amiga maestra. Mil gracias. A mis brodis Julio, Lalo y Juanpa, nunca dejarán de ser ejemplo para mí, gracias por su apoyo. A May por ser tan buena conmigo. Luis y Jeremias (Germán) por ser la particularidad del Laboratorio. Ma. Elena y Kira por haberme ayudado en mi novatez.

En cuanto al apoyo recibido para consolidar parte de este documento, gracias a la maestra Socorro y a la Dra. Santos por su dirección, así como a Intercambio Académico por su interés.

Y en un tan lejos y tan cerca va un gran agradecimiento a Peeter y Annie Kraus, Dr. Grégoire, Chio, Victoria y Tony por ayudarme a no sentir diferencias en el mundo.

El presente trabajo fué logrado gracias al apoyo brindado por:

- Programa de iniciación temprana a la investigación. FUNDACIÓN UNAM.**
- Programa RAMP/IIIE/FUNDACIÓN UNAM de intercambio académico.**

Partes del documento se presentaron en:

- VII semana de ecología y protección al ambiente. Universidad Autónoma de Querétaro, Qro. 30 Octubre- 3 noviembre de 1995.**

ABREVIATURAS

- DMA dimetil arsina
- DP. Desecho peligroso.
- EDL Lámpara de descarga sin electrodos.
- EPA Agencia de protección ambiental (USA)
- ETAAS Espectrometría de absorción atómica electrotrémica.
- ETV-ICP-MS Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado como fuente de ionización e introducción electrotrémica.
- ETV Vaporización electrotrémica.
- GFAAS Espectrometría de absorción atómica, horno de grafito.
- HGAAS Espectrometría de absorción atómica, generación de hidruros.
- HCL Lámpara de cátodo hueco.
- ICP-AES Espectrometría de emisión atómica utilizando plasma inductivamente acoplado.
- L.D. Límite de detección.
- MMA ácido monometil arsénico.
- ppb partes por billón
- ppm partes por millón
- S.N. Nebulización neumática.
- tr Tiempo de rampa
- th Tiempo que perdura.

INDICE:

I. Introducción

I.1 Antecedentes.....	1
I.2 Objetivos.....	4

II. Bases teóricas

II.1 Arsénico

II.1.1 Identidad y propiedades.....	5
II.1.2 Producción.....	7
II.1.3 Usos.....	8
II.1.4 Introducción a la biosfera.....	9
II.1.5 Ciclo del arsénico.....	10
II.1.6 Toxicidad y máximos niveles de concentración.....	12
II.1.7 Análisis.....	13

II.2 Introducción a la espectrometría de absorción atómica

II.2.1 Fundamentos teóricos de la Absorción Atómica.....	15
II.2.2 Principio de la Espectrometría de Absorción Atómica.....	17
II.2.3 Generalidades de la Espectrometría de Absorción Atómica.....	18
II.2.3.1 Fuente de radiación.....	19
II.2.3.2 Atomizador.....	19
II.2.3.2.1 Homo de Grafito.....	20
II.2.4 Interferencias en ETAAS.....	23
II.2.4.1 Interferencias aditivas.....	24
II.2.4.2 Interferencias multiplicativas.....	24
II.2.5 Modificadores químicos.....	25
II.2.6 Análisis de arsénico mediante GFAAS.....	29

II.3 Introducción a ETV-ICP-MS.

II.3.1 Fundamento teórico de la Espectrometría de masas.....	33
II.3.2 Principio de la ICP-MS.....	33
II.3.3 Componentes del ICP-MS.....	34
II.3.3.1 Introducción de la muestra.....	34
II.3.3.2 Fuente de ionización.....	35
II.3.3.3 Interfase.....	37

INDICE

II.3.3.4 Analizador másico.....	38
II.3.3.5 Detector	39
II.3.4 Interferencias en ETV-ICP-MS.....	39
II.3.5 Análisis de arsénico mediante ETV-ICP-MS.....	40
III. Trabajo experimental	
III.1 ETAAS	
III.1.1 Instrumentación.....	41
III.1.2 Reactivos.....	41
III.2 ETV-ICP-MS	
III.2.1 Instrumentación.....	42
III.2.2 Reactivos.....	44
IV. Resultados y discusión	
IV.1 Análisis de arsénico mediante ETAAS.....	45
IV.1.1 Optimización del análisis de arsénico.....	45
IV.1.2 Efecto del anión sulfato sobre la señal del As.....	48
IV.1.3 Efecto del anión fosfato sobre la señal del As.....	54
IV.1.4 Figuras analíticas de mérito.....	59
IV.2 Análisis de arsénico mediante ETV-ICP-MS	
IV.2.1 Optimización del ETV-ICP-MS.....	60
IV.2.2 Uso del nitrato de paladio y magnesio como modificador.....	61
IV.2.3 Estudio de la interferencia causada por 75ArCl^+	64
IV.2.4 Determinación del As en presencia de cloruros.....	68
IV.2.5 Figuras analíticas de mérito.....	71
V. Conclusiones	
V.1 Conclusiones en GFAAS.....	73
V.2 Conclusiones en ETV-ICP-MS.....	75
V1. Bibliografía.....	77

INTRODUCCIÓN

I.1 ANTECEDENTES

El arsénico es un elemento que se encuentra en la naturaleza formando minerales con metales de gran valor económico como la plata, el cobre y el fierro.

Los procesos de extracción y fundición de dichos metales traen consigo la generación de grandes cantidades de arsénico a las que frecuentemente no se les encuentra utilidad y por tanto son eliminadas como desecho peligroso (DP).

El arsénico es uno de los DP producidos en mayor proporción en nuestro país [EPA, 1984]. Ha sido encontrado en las cercanías de las industrias extractivas tanto en suelos como en algunos depósitos acuíferos [Ortiz Monasterio et al.; 1987].

Actualmente se cuentan con pocas alternativas reales para disminuir la producción de arsénico y controlar su eliminación. Sin embargo, el gobierno del país junto con las instituciones encargadas del medio ambiente y la salud, han creado normas que fijan las concentraciones máximas permisibles de arsénico en agua y en algunos productos de consumo humano [Normas técnicas ecológicas, 1993].

Los límites establecidos requieren del empleo de técnicas analíticas muy sensibles, que permitan cuantificar al elemento a nivel de trazas (partes por millón, ppm) y ultratrazas (partes por billón, ppb) en diferentes tipos de matrices. Dentro de las técnicas que ofrecen esta posibilidad se encuentra la espectrometría de absorción atómica electrotermica (ETAAS), que desde su introducción como una técnica analítica comercial en la década de los sesentas, ha sido incorporada en el análisis de rutina de metales a nivel de ultratrazas.

Las diferentes modalidades de la ETAAS se caracterizan por el sistema de atomización empleado. El horno de grafito es uno de los más comunes y su uso ha sido generalizado para el análisis de elementos volátiles con ayuda de los modificadores de químicos.

Una de las funciones más importantes que desenvuelven los modificadores químicos es la estabilización térmica del analito. Esto beneficia al análisis en dos formas, una impidiendo la volatilización temprana y consiguiente pérdida del analito y otra permitiendo el uso de altas temperaturas de pirólisis que permiten remover gran parte de las especies interferentes.

INTRODUCCIÓN

En el análisis del arsénico la especie As_2 se forma desde los $800^\circ C$, y el analito sale del sistema antes de que se alcance la temperatura de atomización ($2000^\circ C$).

Se han utilizado diferentes tipos de modificadores, como el níquel, la plata y el paladio para estabilizarlo térmicamente [Tsalev e al., 1990], de los cuales el paladio es el que proporciona las mejores características metrológicas [Walz et al, 1992].

La acción del paladio como modificador depende del estado de oxidación en el que se encuentre. Es preferible tenerlo en su forma elemental (Pd^0) por causas físicas (tamaño de partícula) y químicas (mejor interacción con el analito) [Beach-Shrader, 1989].

La adición de un agente reductor promueve la formación de paladio metálico en etapas tempranas del programa de temperatura. Dentro de los reductores más empleados se tienen:

- Agentes químicos tales como el clorhidrato de hidroxilamina y el ácido ascórbico.
- Agentes gaseosos como el hidrógeno.
- El grafito del tubo mediante un tratamiento térmico.

Las tres técnicas presentan ventajas y desventajas. La primera puede proporcionar contaminantes en la adición por lo que es necesario utilizar reactivos de alta pureza. Por otro lado, el uso de hidrógeno requiere de la implementación de infraestructura especial aunque es uno de los métodos empleados por la EPA¹, [EPA,1992]. La reducción térmica proporciona resultados que no son reproducibles y disminuye la vida del tubo de grafito [Voth-Beach y Shrader, 1987].

En el presente estudio se emplea la reducción mediante el clorhidrato de hidroxilamina, con base en las investigaciones efectuadas por Voth-Beach y Shrader desde 1986, y se aplica para el análisis de arsénico en presencia de especies interferentes.

Por otra parte la técnica de espectrometría de masas con plasma inductivamente acopiado como fuente de ionización (ICP-MS), ha sido orientada, desde su introducción en 1983, al análisis de metales en cantidades que se encuentran en el orden de las partes por millón. Dado que es una técnica muy reciente, carece de un método ideal de introducción de muestra [Caroy y Caruso 1992; Gwendy et al., 1988]

¹ Son las siglas en inglés de Environmental Protection Agency

INTRODUCCIÓN

La vaporización electrotérmica (ETV) como método de introducción ofrece varias ventajas sobre los métodos convencionales utilizados como la nebulización neumática. El solvente puede removerse lo que permite tener un plasma más "caliente", e incrementar la sensibilidad. Del mismo modo, los componentes interferentes pueden ser selectivamente desplazados, siempre y cuando se establezca el analito mediante el uso de modificadores químicos.

Dentro de las interferencias que se presentan en esta técnica están las originadas por especies de la misma masa que el analito. El argón, gas que constituye el plasma, puede formar especies interferentes.

Cuando el arsénico se encuentra en presencia de cloruros, la especie $^{75}\text{ArCl}^+$ interfiere pues se sobrepone a la señal del $^{75}\text{As}^+$. La interferencia solo puede evitarse separando al cloruro del arsénico antes de que se introduzca al espectrómetro.

Al utilizar la vaporización electrotérmica, es posible remover el cloruro utilizando modificadores químicos. Carey et al (1991) utilizaron el nitrato de níquel para estabilizar al arsénico y el hidróxido de amonio para remover el cloruro en la forma de cloruro de amonio.

En el presente trabajo, se utilizó la mezcla nitrato de paladio y magnesio en presencia de nitrato de amonio para analizar el arsénico en presencia de altos contenidos de cloruros y aplicar la metodología para el análisis en aguas salinas y frescas (dulces).

INTRODUCCIÓN

1.2 OBJETIVOS

Objetivo general

- Implantar una metodología que permita determinar arsénico a nivel de ultratrazas en diferentes tipos de matrices salinas utilizando el paladio como modificador químico mediante ETAAS y ETV-ICP-MS

Objetivos particulares, ETAAS

- Optimizar la operación del espectrómetro para la determinación de As, utilizando paladio y clorhidrato de hidroxilamina como modificador químico.
 - Programa de temperatura
 - Concentración de modificador
 - Determinación del límite de detección.
- Estudiar la influencia de los sulfatos y los fosfatos sobre la señal del arsénico en diferentes rangos de concentración, aplicación del paladio y clorhidrato de hidroxilamina.
- Evaluar los procesos de optimización del programa de temperatura en presencia de altas concentraciones de interferentes.

Objetivos particulares, ETV-ICP-MS

- Optimizar el empleo del ETV-ICP-MS para la determinación de As:
 - Condiciones de operación
 - Flujos de argón
 - Programa de temperatura
 - Determinación del límite instrumental de detección
- Investigar el uso de la mezcla nitrato de paladio y nitrato de magnesio como modificadores químicos en el análisis de arsénico.
- Comparar la nebulización neumática y la vaporización electrotérmica como métodos de introducción para la determinación de arsénico en presencia de altas concentraciones de cloruro de sodio. Uso de los modificadores químicos para ETV.
- Determinar Arsénico en aguas de referencia con diferentes contenidos en sales.

II.1 ARSÉNICO

II.1.1 IDENTIDAD Y PROPIEDADES

El arsénico es un elemento que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre formando minerales. Tiene una abundancia aproximada de 5 partes por millón (ppm) en masa.

Existen por lo menos 250 minerales que contienen arsénico. Tiene gran afinidad al azufre y a ciertos metales preciosos como plata y cobre. Los más comunes se presentan a continuación, [Demayo, 1979].

Tabla no. 1 Minerales que contienen As

NOMBRE	FÓRMULA
Loellingita	FeAs ₂
Safforita	CoAs
Nicolita	NiAs
Rammels-bergita	NiAs ₂
Realgar	As ₂ S ₃
Arsenopirita	FeAsS
Cobaltita	CoAsS
Enargita	Cu ₃ As ₄ S ₄
Sperilita	PtAs ₂
Glaucodot	(Co,Fe)AsS
Orpimentita	As ₂ S ₃

El arsénico presenta cuatro estados de oxidación: III -, 0, III + y V +. El arsénico elemental existe en varias formas alotrópicas; La forma amarilla o α, negra o β, y la forma metálica la cual presenta las propiedades que se muestran en la tabla no. 2.

El arsénico metálico es estable en aire seco; si se encuentra en aire húmedo su superficie se oxida dando lugar a la forma negra o amorfa. Cuando se calienta en presencia de oxígeno, ambas formas subliman y el vapor se oxida produciendo trióxido de arsénico (III), As₂O₃. Otro compuesto gaseoso en condiciones normales (T=298 K, P=1 atm), es la arsina (AsH₃). La asignación del estado de oxidación del arsénico en este compuesto (III-), es un tanto arbitraria pues el hidrógeno tiene una electronegatividad similar.

Tabla no.2 Propiedades del As metálico

Peso atómico	74.9218.
Punto de fusión a 39.1 MPa	818 ° C
Punto de ebullición	615 ° C, sublima
Densidad a 26 ° C	5778 kgm ⁻³
Calor latente de fusión	27740 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Calor latente de sublimación	31974 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
Calor específico a 25 ° C	24.6 Jmol ⁻¹ K ⁻¹

En solución, el arsénico se presenta en el estado III+ y V+. La proporción de cada uno depende de la cantidad de oxígeno en el medio así como del pH y potencial de la solución. Generalmente, en condiciones aeróbicas el As (V) predomina formando el ion arsenato (AsO₄³⁻).

Tanto el As (III) como el As (V) forman enlaces estables con el carbono. Dentro de los principales compuestos encontrados en la naturaleza están, [Hamaski, 1995]:

MeAs(OH)₂, ácido monometil arsénico (MMA)

Me₂AsH, dimetil arsina (DMA)

Me₂AsO(OH), ácido dimetil arsinico (cacodilico)

Me₃As, trimetil arsina

Me₃AsCH₂COO⁻, arsenobetaina

PhAsO(OH)₂, ácido fenil arsénico

II.1.2 PRODUCCIÓN

El arsénico es subproducto de la extracción de diversos metales de alto valor económico como plata, cobre, hierro, cobalto y níquel. En la industria metalúrgica es un compuesto indeseable porque complica los procesos hidrometalúrgicos y altera las propiedades de los productos de interés. Además es un residuo altamente tóxico clasificado por el examen CRETIB¹ y su manejo implica la utilización de tecnología costosa.

Comúnmente el arsénico se separa utilizando camas múltiples de tostado² La mayor parte del arsénico se obtiene como As₂O₃ en la fase gaseosa la cual es enfriada para luego llevar el fluido resultante a precipitar y lavar con H₂SO₄ diluido. El óxido crudo se recupera del ácido mediante cristalización y es así como es comercializado para su posterior refinación o reducción al metal. Las cantidades de arsénico que se generan en esta forma están en el orden de miles de toneladas, en México y en el mundo.

En la tabla no. 3 se muestran los principales productores en el mundo de trióxido de arsénico (III) [EPA, 1993].

Tabla no. 3 PRODUCCION DE TRIOXIDO DE ARSENICO

País	1991, toneladas
Bélgica	3000
Chile	7000
China	10000
Francia	3000
México	4980
Filipinas	5000

¹CRETIB: Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad, Inflamabilidad

²Tostar: Oxidación de los minerales pasando del sulfuro al óxido

La producción ha disminuido notablemente en los últimos años debido a su toxicidad para los humanos y consiguiente regulación ambiental; aunque actualmente son varias las industrias químicas que lo requirieron, y es necesario su abastecimiento.

II.1.3 USOS

El arsénico se utiliza en la fabricación de pigmentos, vidrio y ciertos medicamentos. Algunos compuestos (p.e. arsenato de calcio y arsenato de plomo) se emplean como pesticidas y defoliantes. La mayoría de los conservadores de madera contienen arsénico en su formulación. El más común es el arsenato de cobre y cromo.

El arsénico de alta pureza (al 99.999%) se emplea en electrónica en conjunto con el galio y el talio, para producir diodos, lasers y detectores de Infrarrojo. También es utilizado como agente dopante en la fabricación de semiconductores.

Un gran número de derivados del ácido fenil arsénico ($\text{PhAsO}(\text{OH})_2$) tienen propiedades biocidas, bactericidas y farmacéuticas. Algunos de los compuestos y sus usos son descritos en la tabla no. 4.

Tabla no. 4. Usos de los compuestos orgánicos del As

FORMULA	USO
$\text{Me}_2\text{AsO Na}$	Herbicida
$\text{MeAsO}(\text{ONa})_2$	Herbicida
$\text{R}_1\text{R}_2\text{PhAs-AsPhR}_1\text{R}_2$ $\text{R}_1=\text{p-OH}; \text{R}_2=\text{ONH}_2$	Droga Antisifilis
$\text{p-NO}_2\text{Ph AsO}(\text{OH})_2$	Aditivo alimenticio para uso avícola
$\text{R}_1\text{R}_2\text{PhAsO}(\text{OH})_2$ $\text{R}_1=\text{pOH}; \text{R}_2=\text{mNO}_2$	Aditivo alimenticio
$\text{pRPhAsO}(\text{OH})\text{ONa}$ $\text{R}=\text{NHCONH}_2$	Droga para atacar tripanosomiasis

El consumo de herbicidas y pesticidas ha declinado notablemente, aunque el efecto ha sido balanceado por el uso creciente del arsénico para la fabricación de conservadores de madera. La tabla no. 5 muestra como ha variado la demanda de trióxido de arsénico, según la aplicación, por uno de los consumidores más grandes del mundo. (EPA, 1993).

Tabla no. 5. Demanda estimada en E.U (toneladas métricas)

Uso	1971	1981	1991
Agrícola	15 800	5 200	5 000
Vidrio	2 000	1 200	900
Conservadores para madera	970	970	14300
Alambres y electrónica	570	500	1 000
Otros	500	500	400
Total	19 840	9 600	21 600

II.1.4 INTRODUCCIÓN A LA BIOSFERA

El arsénico es emitido naturalmente a la atmósfera mediante las erupciones volcánicas y el escape de metilarsinas del suelo (Chilvers, 1987). Se liberan aproximadamente 40 800 toneladas métricas al año de esta manera. El hombre contribuye con un 60% del total de las emisiones, del cual 40% es debido a la fundición de cobre y un 20% a la combustión de carbón natural. (Buat, 1984).

Las descargas en el suelo y el agua son comparables en magnitud a las efectuadas en la atmósfera, aunque son más puntuales, y pueden ser controladas de manera local. Algunas estimaciones de las cantidades y las fuentes de contaminación se muestran en las siguientes tablas (Chilvers, 1987).

Tabla no. 6. Emisión total de arsénico en la atmósfera (ton/año)

FUENTE	ARSENICO EMITIDO	FUENTE	ARSENICO EMITIDO
Fundición de Cu	12 080	Quema de bosques tropicales con fines agrícolas	1 600
Fundición de Pb	1 430	Quema de sabanas y madera con fines agrícolas	320
Fundición de Zinc	780	Combustión de pastura	1 000
Producción de acero	80	Herbicidas	3 440
Combustión de carbón natural	6240	Conservadores de madera	150
Combustible	425	Fabricación de vidrio	467

Tabla no. 7. Emisión total de arsénico en la hidrósfera y litósfera (ton/año)

FUENTE	Litósfera	Hidrósfera
Fundición de cobre	47 290	28 175
Refinación de cobre	10 580	230
Fundición de plomo	3 580	no es significativa
Fundición de Zinc	6 050	no es significativa
Producción de acero	6 850	no es significativa
Combustión de carbón	35 100	no determinada
Herbicidas	4 580	no determinada

II.1.5 CICLO DEL ARSÉNICO

El arsénico al ser introducido a la ecósfera o biósfera sufre una serie de transformaciones físicas y químicas. Dada su reactividad y movilidad³ llega a constituir un ciclo biogeoquímico bastante complejo. El conocer las partes principales del ciclo permite predecir la distribución del As, tanto en cantidad como en especie, y por tanto la exposición que se tendría en cada medio.

³Se refiere a la capacidad que tienen las especies químicas de emigrar de un medio (p.e. suelo) a otro (p.e. agua)

Océano

El último destino de la mayor parte del arsénico es el sedimento oceánico ya que el arsénico que se encuentra en solución es removido mediante adsorción por arcillas y por fijación sobre la materia orgánica que constituye el suelo marino.

El As forma parte de algunos ciclos metabólicos de especies pequeñas (algas, camarón y otros crustáceos) por lo que es metilado biológicamente. Los organismos llegan a bioacumularlo en forma de arsenobetaina principalmente [Lawrence et al., 1988]; aunque la concentración no se biomagnifica a través de las cadenas alimenticias.

Estudios recientes [Santosa, 1994], han demostrado que las especies producidas biológicamente (MMA, DMA) están presentes en concentraciones muy pequeñas, de 8 a 22 ng L⁻¹, mientras que las concentraciones de As (V) van de 300 a 1000 ng L⁻¹ en el océano [Bright, 1994]. En cuanto al As (III) las concentraciones varían en proporciones similares a las del As (V), aunque concentraciones superiores a 40 µg L⁻¹ pueden ser letales para varios organismos acuáticos.

Agua dulce

El As (III) es fácilmente hidrolizado y posteriormente oxidado a As (V), al entrar en contacto con medios acuosos. La oxidación es lenta sin embargo se ve acelerada por la presencia de óxidos de hierro y magnesio. La mayor parte del As en el agua superficial se encuentra soluble pero es fácilmente adsorbido por el humus orgánico. El As (III) precipita en presencia de altas concentraciones de sulfuros.

En las plantas acuáticas se halla en la estructura de algunos lípidos. A diferencia del medio marino no existen procesos biológicos reportados en los que se metile el As.

El As (V) se encuentra en cantidades más pequeñas que el As (III). Sin embargo, de las especies orgánicas, las del As (V) son más abundantes. Recientemente, [Hasegawa, 1994] ha reportado la presencia de As (III) metilado en aguas dulces en muy baja concentración (10 ng L⁻¹). En cuanto a la concentración media de As total disuelto es de 1-10 µg L⁻¹ en aguas superficiales [Michel, 1993].

Suelo

En el suelo el arsénico se distribuye a través de los diferentes estratos, su transporte varía dependiendo de la especie y se incrementa al estar metilado. En el suelo la metilación se lleva a cabo por microorganismos responsables del metabolismo del fósforo. El anión arsenato posee una química similar a la del anión fosfato por lo que en suelos de bajo contenido en fósforo, los microorganismos lo metilan frecuentemente. El proceso implica una reducción al arsenito y posterior metilación hasta obtener la trimetil arsina [Nissen and Benson, 1982].

Las concentraciones de arsénico varían de 0.5 a 375 ppm (en masa) de donde el 90 % es arsénico inorgánico [Masscheleyn et al., 1991], debido principalmente al uso de pesticidas cuya base es el arsenato de calcio. Sin embargo, es removido y transportado rápidamente en suelos inundados, y pocas veces se tienen concentraciones cercanas a las 100 ppm .

Aire

El arsénico en la atmósfera es removido por procesos de adsorción y vía húmeda por lo que en la fase gaseosa sólo se encuentra una fracción muy pequeña de lo que se emite (1-2%) [Parris and Brinckman, 1978]. También es importante considerar que parte del arsénico es transportado a través de las masas de aire y el tiempo de residencia que se ha calculado es de 9 días [Buat-Menard., 1984]. Por lo anterior, los niveles de As en aire son muy bajos oscilando entre 0.0005-0.017 ppb en volumen [Mukul et al., 1986].

II.1.6 TOXICIDAD Y MÁXIMOS NIVELES DE CONCENTRACIÓN

La toxicidad del As depende completamente del estado de oxidación en el que se encuentre y del grado de metilación de la especie [Thomas, 1994]. El As(III) es la especie más tóxica, seguida por el As (V). El DMA y MMA son moderadamente tóxicos, y compuestos como la arsenocolina y la arsenobetaina no son considerados compuestos tóxicos.

BASES TEÓRICAS

La reacción ante el arsénico dependerá de la especie con la que se tenga el contacto, el modo de administración y del metabolismo individual. La dosis letal estimada es de 0.8 a 5 mg de As_2O_3 por Kg de peso corporal. Cuando se ingiere As (V), es procesado en el hígado, reducido a arsenito y metilado. Algunos compuestos como la arsenocolina no son transformados y se excretan en la misma forma por lo que no alteran al organismo.

Es probable que el arsénico (III) sea un agente carcinógeno y teratogénico. Es muy poco lo que se conoce de su mecanismo de acción por lo que actualmente varios grupos de investigación se han centrado en la elucidación del proceso [Thomas, 1994; Pontius, 1994, Hughes, 1994].

Dada su toxicidad y peligro para el hombre diversos organismos a nivel mundial han fijado concentraciones máximas permisibles de arsénico en productos de consumo humano, regulando también las cantidades emitidas por las fuentes que lo generan. Por ejemplo, en tierras de cultivo no debe de sobrepasar las 2 ppm en peso, y en los alimentos diarios como leche y carne las 230 ppb (según FAO/WHO). En agua potable 50 ppb es el límite máximo según EPA y WHO⁴.

Como ha sido expuesto, el arsénico ocasiona estragos a la salud desde muy bajas concentraciones, por lo que es necesario monitorear su concentración para prevenir catástrofes y problemas en la salud humana.

II.1.7 ANÁLISIS

Existen varios métodos de separación del As que se encuentra en solución. Entre los principales están la precipitación, coprecipitación, adsorción, electrólisis, extracción líquido-líquido, intercambio iónico, separación por membranas, flotación y procesos biológicos; los cuales pueden aplicarse con el fin de removerlo para su posterior análisis.

⁴Son las siglas en inglés de: World Health Organization (WHO) y Food and Agricultural Organization (FAO).

El análisis de As puede llegar a ser muy complicado cuando se tienen varios compuestos, orgánicos e inorgánicos, de la especie. Los pretratamientos de muestra se vuelven muy laboriosos sobre todo cuando se tienen matrices muy complejas.

Usualmente las especies de As(III) se separan de las especies de As(V) utilizando solventes orgánicos que contienen azufre, (dada la afinidad del As(III) hacia dicho elemento). Algunos carbamatos como el dietil-ditlocarbamato se utilizan frecuentemente para extraer el As (III) de medios muy ácidos [Kawabata, 1994; Hasewaga, 1994] en presencia de As(V). También ha sido reportado el empleo de fenol como extractante del As [Mompalsir, G. M., 1994] y de fluidos supercríticos [Carey, et al. 1994].

Entre los métodos instrumentales de análisis empleados para la cuantificación de As se encuentran: Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS), Espectrometría de absorción atómica electrotrémica (ETAAS), fluorescencia de rayos X (XRF) [Davidson, 1994], mapeo rápido con rayos X [Morgan, 1994], activación neutrónica y métodos electroquímicos como la voltamperometría de disolución anódica y la polarografía diferencial de pulsos, espectrometría de emisión utilizando plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) e ICP-MS. Algunos de los límites de detección se muestran en la tabla no 10.

Las técnicas de generación de hidruros (HG-AAS, HG-ICP), espectrometría de absorción atómica electrotrémica (ETAAS) y espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) han sustituido virtualmente a los demás métodos de análisis instrumental en el análisis de As, [1994; Hasewaga et al., Cervera, 1994; Álvarez-Cabal et al., 1995; Torralba, 1994; Rude, 1994; Saraswati, 1994; Koreckova, 1994; Weiz, 1992].

Los principales factores que han contribuido al rápido desarrollo de estas técnicas, son los bajos límites de detección y la facilidad de cuantificar las diferentes especies de As en diversos tipos de matrices (orgánicas e inorgánicas), en muy bajas concentraciones (trazas y ultratrazas).

En el análisis de ultratrazas se requiere contar con métodos instrumentales que proporcionen bajos límites de detección. Entre las técnicas que más se emplean con

este fin se encuentran la espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado como fuente de ionización (ICP-MS), y la ETAAS. En las siguientes secciones se describen ambas técnicas instrumentales

Tabla no. 10. Límites de detección de algunas técnicas en el análisis de As

MÉTODO	LÍMITE DE DETECCIÓN (mg/L)
Espectrofotométrico azul de molibdeno	0.05
Espectrofotométrico Ag DDC	0.1
Espectrometría de absorción atómica, flama	0.2
Espectrometría de absorción atómica electrotérmica	0.004
Espectrometría de emisión con ICP	0.2
Polarografía	0.1
Polarografía de pulsos	0.004
Generación de hidruros e ICP	1.5 E -5
ICP-MS	1.9 E -4

II.2 INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ELECTROTÉRMICA (ETAAS)

II.2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA

Existen muchos tipos de interacciones entre la radiación electromagnética y la materia. Los electrones que poseen una especie pueden experimentar transiciones entre varios estados energéticos, intercambiando energía. Estos intercambios energéticos deben producirse, de acuerdo con las leyes cuánticas, sólo en forma de saltos finitos de energía. Por tanto, la luz que ha sido modulada por estas interacciones contiene información acerca de la energía que ha sido intercambiada entre la luz incidente y las especies químicas.

Estos aspectos de la interacción entre la radiación y la materia son el campo de estudio de la espectrometría de absorción y de emisión. Cuando el elemento se encuentra en estado atómico, los fenómenos que ocurren son campo de la espectrometría de absorción y emisión atómica.

Según Bohr (1913), los átomos poseen varios estados electrónicos. El estado de mínima energía es el estado basal. Las transiciones entre un estado de menor energía a uno de mayor, se producen por la absorción de cuantos de energía discretos, ΔE , que se encuentran relacionados con la frecuencia de la luz absorbida por la ecuación establecida por Planck (1900):

$$\Delta E = h \nu$$

donde $h=6.63 \cdot 10^{-34}$ Js, es la constante de Planck. Por tanto, cuando se hace incidir un haz de luz de una determinada longitud de onda si su energía es suficiente (igual a la diferencia de energía entre dos estados), se producirá un cambio de estado, del estado electrónico basal a un estado excitado ⁵.

Cuando el electrón pasa de un estado de mayor energía (E_2) a uno de menor (E_1), ocurre la emisión de cuantos de energía, ΔE , relacionados también con la ecuación de Planck, a la frecuencia de la radiación emitida. La radiación corresponderá a la diferencia de energía entre los dos estados. Por tanto, para dos estados particulares E_2 y E_1 , la frecuencia de la radiación emitida al pasar de E_2 a E_1 es exactamente igual a la frecuencia de la radiación necesaria para pasar de E_1 a E_2 (absorción).

A cada transición de energía ⁶ le corresponde una "línea" espectral que se encuentra relacionada con la energía de la transición mediante su intensidad relativa.

La intensidad relativa de las líneas espectrales depende de las poblaciones de átomos en cada uno de los estados energéticos. La relación entre el no. de átomos en un estado N_1 y el número en un estado N_2 está dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann:

⁵Aunque son pocas las transiciones que tienen al estado basal como estado de mínima energía.

⁶Según la mecánica cuántica, las transiciones permitidas son las que presentan un cambio en $\Delta l = \pm 1$ (no cuántico azimutal) igual a +1 o -1. Las transiciones en el caso de la absorción son llamadas transiciones de resonancia.

$$N_1/N_2 = g_1/g_2 e^{-E_1-E_2/kT}$$

donde k es la constante de Boltzmann y g_1/g_2 es una razón de peso estadístico relacionada con el momento angular total del átomo.

Como se observa a mayor temperatura se tendrá una mayor cantidad de átomos en el estado excitado. Sin embargo se necesitan temperaturas muy elevadas para que suceda, por ejemplo cuando $T=3000$ K se tienen del orden de 10^{-11} átomos en el estado de máxima energía ⁷.

Como consecuencia de la absorción, la intensidad de la luz transmitida es menor que la de la luz incidente, la disminución de intensidad para una longitud de onda particular viene expresada por una relación exponencial conocida como ley de Lambert-Beer:

$$-\log(I/I^0) = k'cb,$$

usualmente escrita como :

$$A = abc$$

donde $A = -\log(I/I^0)$ es la absorbancia, I^0 e I son las intensidades la luz transmitida y de la luz incidente respectivamente, "a" una constante característica de la especie absorbente, llamada absorbancia molar y b la longitud del paso óptico.

II.2.2 PRINCIPIO DE LA ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La Espectrometría de absorción atómica se basa en la medición de la absorbancia de una línea espectral de un elemento dado, utilizando una fuente de radiación que emita líneas finas (de una longitud de onda específica). La longitud de la radiación incidente deberá corresponder a la diferencia de energía de dos estados (basal y excitado) de un átomo en particular.

El espectrómetro contiene los siguientes elementos:

⁷Para átomos fácilmente excitables el no. de átomos en el edo. de máx. energía esta en el orden de 10^{-4} .

1. Fuente de radiación.
2. Celda en la que se deposita la muestra y se generan los átomos en estado basal (atomizador).
3. Sistema óptico para medir la señal y procesador.

La diferencia principal entre las diversas técnicas de absorción atómica es la celda de atomización. Cuando se emplea una celda que es calentada eléctricamente a la técnica analítica se le llama espectrometría de absorción atómica electrotrémica.

II.2.3 GENERALIDADES DE LA ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ELECTROTÉRMICA

Los primeros aparatos de absorción atómica electrotrémica fueron producidos comercialmente hasta los primeros años de la década de los sesenta después de la introducción por L'Vov del horno de grafito en 1959. La ETAAS se incorporó rápidamente en los análisis de rutina para la determinación de metales en diferentes tipos de matrices gracias a las ventajas que presenta como:

- i) Alta especificidad
- ii) Bajos límites de detección (del orden de las ppb)
- iii) Bajos costos de operación.

Sin embargo, se tienen en contraparte algunas deficiencias como:

- a) Determinación de un solo elemento a la vez
- b) Dificultad para determinar no metales.
- c) Presencia de interferencias no específicas.

A continuación se describen cada una de las partes del espectrómetro de absorción atómica electrotrémica.

II.2.3.1 Fuente de radiación

En absorción atómica se emplean lámparas que idealmente emitan radiación de una línea espectral. Comúnmente se utilizan las lámparas de cátodo hueco (HCL) y lámparas de descarga sin electrodos (EDL). Ambas contienen al elemento que se va a analizar, para emitir la radiación de la energía necesaria para la absorción.

En las HCL, la descarga eléctrica se produce entre cátodo y ánodo. El cátodo puede estar formado por el analito o relleno del mismo. La energía producida es suficiente para ionizar al argón que se encuentra contenido dentro de la lámpara. Las especies cargadas colisionan con el cátodo liberándose átomos del analito que posteriormente se excitan y emiten la radiación.

Las EDL son tubos cilíndricos de cuarzo que contienen al analito en forma gaseosa⁴. La descarga eléctrica que excita al analito se produce por inducción de radiofrecuencia. En las EDL la intensidad de la línea del espectro se incrementa en varios ordenes de magnitud comparando con las HCL, pues exhiben líneas de emisión más angostas.

II.2.3.2 Atomizador

Un atomizador electrotérmico es un aparato que se calienta a la temperatura necesaria para la atomización del analito mediante el paso de corriente eléctrica a través de su cuerpo. Estrictamente si un atomizador electrotérmico se encuentra combinado con una fuente de excitación, como un plasma, de tal modo que la función del aparato es vaporizar la muestra, el atomizador debe llamarse vaporizador electrotérmico (ETV).

Los atomizadores deben de estar hechos de un material que sea conductor eléctrico y que soporte altas temperaturas. Comúnmente se emplea al grafito (electrografito policristalino), o el grafito pirrolítico. Este último se trata térmicamente para tener un

⁴ Generalmente se parte del metal o del haluro volátil.

grafito menos poroso y reducir los efectos de memoria*. Para minimizar la oxidación del grafito, se aísla de la atmósfera mediante el uso de un gas inerte como el argón (el N_2 forma nitruros con el carbono).

II.2.3.2.1 Sistema de atomización, horno de grafito

El atomizador en la espectrometría de absorción atómica electrotrémica modalidad horno de grafito (GFAAS) está compuesto por los siguientes elementos:

1. Tubo de grafito
2. Entradas para argón y agua de enfriamiento
3. Contactos eléctricos

La muestra que contiene al analito se deposita dentro del tubo de grafito, el cual se encuentra ubicado en el mismo eje de la radiación de la fuente. El tubo se calienta hasta alcanzar la temperatura de atomización del analito. A medida que los átomos son creados la absorbancia aumenta y cuando comienzan a difundir del volumen de observación (volumen por donde pasa la radiación) la absorbancia cae, dando lugar a una señal en forma de pico. Por tanto, se tiene una señal transiente (dependiente del tiempo).

El sistema está confinado. El único orificio que existe se encuentra en el tubo de grafito para introducir la muestra (se emplean volúmenes pequeños de máximo 50 μ l.). El tubo se encuentra entre dos piezas de grafito que proporcionan el contacto eléctrico. A los extremos de las piezas se encuentran dos ventanas de cuarzo que permiten el paso del haz de luz.

El argón se introduce tanto en el interior del tubo como en el exterior. El flujo interno se detiene en el momento de la atomización para aumentar el tiempo de residencia del analito en el volumen de observación.

*Cuando queda analito de un análisis anterior atrapado en el atomizador.

El calentamiento de la muestra se regula mediante una unidad de control que permite programar una sucesión de pasos con diferentes temperaturas a diferentes intervalos de tiempo (tiempo que perdura, t_h) y con distintos tiempos de rampa (t_r). Es decir, el programa de temperatura define el tratamiento térmico de la muestra. Los pasos más importantes del programa son: El secado, la pirólisis* y la atomización, aunque generalmente se compone de más etapas descritas a continuación:

- **Secado:** Se evapora el disolvente que acompaña al analito. La temperatura varía de 110 a 125 ° C y debe ser un proceso controlado para prevenir la ebullición del líquido.
- **Pirólisis:** Se remueven los componentes que forman la matriz que acompaña al analito. El principal objetivo es evitar las interferencias que se producen por presencia de otras sustancias y dejar al analito en una matriz menos compleja. Las temperaturas empleadas varían de acuerdo a la muestra. También varía el tiempo en el que se mantiene la etapa.
- **Enfriamiento:** La velocidad de calentamiento es función de la diferencia de temperaturas entre un paso y otro. Para conseguir que la velocidad de calentamiento se incremente antes de la atomización se utiliza el paso de enfriamiento. De esta manera se logra extender la zona isotérmica en el tubo de grafito.
- **Atomización:** En esta etapa la temperatura es suficiente para que las especies del analito se disocien y ocurra la absorción. Existen varios factores que determinan el proceso de atomización y serán descritos en la sección II.3.3.
- **Limpieza:** El tubo de grafito se calienta a temperaturas elevadas para remover cualquier sustancia remanente de la etapa previa.
- **Enfriamiento.** Se regresa a temperatura ambiente con el fin de tener las mismas condiciones de introducción de muestra entre los análisis.

* Se habla de calcinación cuando en la muestra existe materia orgánica y de "ashing" en presencia de oxígeno.

BASES TEÓRICAS

Las variables temperatura y tiempo pueden ser fijadas previamente. Los valores adecuados se conocen mediante la optimización del programa. Con este fin se definen siguientes parámetros:

- **Temperatura de vaporización.** Es la temperatura a la cual la pérdida de analito comienza a ser estadísticamente importante.
- **Curva de pirólisis.** Expresa la dependencia de la señal del analito con la temperatura de pirólisis, manteniendo los demás parámetros constantes.
- **Energía de activación.** Es el paso que controla la velocidad del proceso de atomización. Se obtiene usualmente de grabaciones simultáneas del perfil de temperatura^b y del perfil de absorbancia.
- **Curva de atomización.** Relaciona la señal del analito con la temperatura de atomización manteniendo otros parámetros constantes.

Otro de los componentes del horno de grafito es la unidad de control, formado por un suministrador de energía, las interfases y el programa para el horno. Cumple con las siguientes funciones:

- **Control eléctrico:** Se suministra la energía adecuada para el calentamiento del tubo de grafito.
- **Control del programa de temperaturas.**
- **Control del flujo de gas**
- **Control de las funciones del espectrómetro.**

II.2.3.3 Señal de absorción en ETAAS.

Durante la atomización la velocidad de formación de los átomos debe ser mayor a la velocidad de remoción. Los átomos se remueven del volumen de observación

^b Dependencia con el tiempo de la temperatura de la superficie de atomización.

mediante procesos de difusión, expansión, convección y recombinación. El mecanismo por el cual los átomos libres son producidos en el atomizador depende de varios factores, entre ellos se encuentran: a) Los compuestos presentes a la temperatura de atomización, b) El material del atomizador, c) La velocidad de calentamiento y temperatura de operación del atomizador y d) La presión dentro del atomizador. La forma de la señal de absorción esta determinada por la combinación de la función que relaciona al suplemento de los átomos y la que lo hace para la remoción como se muestra en la figura 1.

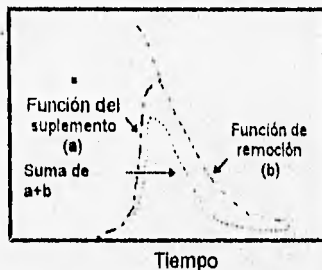


Figura 1. Respuesta en atomización electrotrémica

Puede medirse la absorbancia en la máxima altura del pico (A_p) o la absorbancia integrada (Q_A). Existen varias investigaciones que han demostrado que la A_p est controlada por los procesos de suplemento-remoción, mientras que la Q_A es menos dependiente de las variaciones de la matriz y las condiciones experimentales [Ure, T.A.M., et al. 1992].

II.2.4 INTERFERENCIAS EN ETAAS

Las interferencias en ETAAS ocurren por las diferencias que existen en composici3n entre la muestra y los estandaras externos y blancos utilizados para la calibraci3n. Idealmente se pretende que los estandaras contengan todos los compuestos de la muestra en la misma concentraci3n, a excepci3n del analito. Sin embargo en la prctica es muy difcil lograrlo, a menos que la matriz sea muy sencilla.

Las interferencias se clasifican en interferencias aditivas e interferencias multiplicativas. Las primeras proporcionan el mismo error absoluto para cada concentración de analito y en las multiplicativas el error absoluto es proporcional a la concentración del analito (o el error relativo es constante).

II.2.4.1 Interferencias aditivas

Las interferencias aditivas se deben a la presencia de especies que producen una señal independiente de la concentración del analito. Dentro de este grupo se encuentran las interferencias espectrales y las interferencias por absorción de fondo.

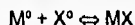
Las interferencias espectrales ocurren cuando existe un elemento o especie poliatómica que absorbe o emite en la misma longitud de onda que el analito o en una longitud de onda muy cercana. La resolución de ambas líneas con el monocromador es muy difícil y se opta por utilizar otra línea espectral del analito para su determinación.

La absorción de fondo se debe a la presencia de compuestos moleculares provenientes de la matriz que absorben la luz a la longitud de onda de análisis o que dispersan el haz de radiación. La banda de absorción es muy ancha por lo que es muy probable que trasape la señal. Para controlar la absorción de fondo se recurre a la modificación química (ver sección II.2.5) y/o a diferentes accesorios de corrección (p.e. corrector Zeeman).

II.4.2 Interferencias multiplicativas

A diferencia de las interferencias aditivas, en las interferencias multiplicativas el error absoluto en la determinación crece a medida que se aumenta la concentración de analito. Las únicas que se presentan en ETAAS son las interferencias químicas.

Las interferencias químicas ocurren cuando algunas sustancias presentes en la matriz reaccionan con el analito inhibiendo la formación de átomos libres. El proceso se representa por la siguiente ecuación:



donde M^0 : átomos del metal, X^0 : átomos de la matriz. La reacción puede llevarse a cabo a diferentes temperaturas, en etapas previas a la atomización. Si se producen especies volátiles se pierde analito y es difícil realizar una determinación cuantitativa.

Una forma de abordar estas interferencias es mediante el uso del método de adiciones estándar (m.a.e.). En este método una cantidad conocida del analito se adiciona a una alícuota de la muestra². Los valores de absorbancia de muestras con diferentes cantidades de analito se miden y grafican a partir de la muestra original. Extrapolando a absorbancia nula es posible determinar la cantidad de analito en la muestra.

El m.a.e. asume que los componentes de la matriz afectan la formación de átomos del analito de la misma manera en ambos casos. Es decir, supone que los átomos del analito adicional se ven afectados de la misma manera que los contenidos en la muestra. Sin embargo la reacción de interferencia puede ser un proceso lento y no competir inmediatamente con el analito adicional. Por tanto el m.a.e. no se utiliza comúnmente para eliminar las interferencias multiplicativas. Actualmente se opta por la modificación química y/o el uso de atomizadores con diseños especiales (i.e. plataforma de L'Vov).

II.2.5 MODIFICADORES QUÍMICOS

Los "amortiguadores espectroquímicos" son sustancias que se añaden a la muestra en la que se encuentra el analito, con el fin de eliminar o disminuir las sustancias interferentes. Se utilizan en técnicas como la espectrometría de absorción atómica de flama y la espectrometría de absorción atómica electrotérmica. Particularmente, han sido llamados "modificadores químicos de matriz" cuando son aplicados en ETAAS. El término de modificador de matriz fué propuesto por Richard Edlger en 1974. El concepto se desarrolló poco tiempo después de la introducción de los primeros hornos de grafito comerciales. El análisis de más de 46 elementos

²Se trabaja en el intervalo lineal de la respuesta

mediante ETAAS se ha podido mejorar notablemente como resultado de la modificación química [Tsalev, D., et al, 1990].

En términos generales un modificador de matriz se añade para facilitar el análisis de un elemento dado, alterando el comportamiento termoquímico del analito y/o de los interferentes, así como la fase gaseosa en el análisis y/o la superficie del atomizador. Generalmente es necesario utilizar un exceso de modificador frente a la cantidad de analito a analizar (10^2 - 10^6 veces). Por tanto, además de los efectos esperados, se tienen efectos negativos y efectos laterales por la utilización de modificadores químicos. [Tsalev, 1990]

La estabilización térmica de los analitos es necesaria por las siguientes razones:

- a. Eliminación de componentes de la matriz durante el tratamiento térmico de la muestra.
- b. Hidrólisis de algunos Interferentes, acelerada a altas temperaturas [Caban. J.Y., et al, 1987]
- c. Atomización retardada que ocurre hasta obtener condiciones isotérmicas.

En algunos casos el modificador actúa predominantemente como volatilizador [Jacobson B. E., et al., 1989] facilitando la atomización a bajas temperaturas. Es decir, al emplear los modificadores la temperatura de atomización y el tiempo de análisis puede disminuir, incrementando la vida del tubo y la sensibilidad de la determinación. Como ejemplos están el EDTA para la determinación de Mo y la adición de titanio para promover la atomización del boro.

Las sustancias interferentes pueden ser volatilizadas y expelidas del atomizador durante el pretratamiento térmico [Bertenshaw, et al., 1982]. Si el analito se encuentra estabilizado por el modificador, se evita la covoatilización con las sustancias interferentes. Al igual, los fenómenos convectivos (arrastre por el flujo del bulbo de la matriz) son minimizados.

El modificador puede actuar también transformando a las especies interferentes. En presencia de sulfato de sodio se añade un modificador de

Pd+Mg+Ba, y se forma el sulfato de bario el cual puede ser expelido fácilmente. De la misma manera el cloruro de sodio puede ser transformado en cloruro de amonio adicionando nitrato de amonio [Ediger, 1974]. Las matrices que contienen grandes cantidades de fosfatos [Thomassen, Y. 1981] pueden causar problemas severos de fondo debidos a la formación de P_2 y PO. Algunos modificadores estabilizan el fósforo (e.g. Ce, Ni, Pd, Pt, W, Zr) para retardar o reprimir la señal de fondo.

En cuanto al atomizador los modificadores químicos pueden cambiar su estructura, provocando que el contacto con el anillo sea diferente. Por fenómenos superficiales, el mecanismo de atomización del analito puede alterarse, así como la cinética del proceso [Tsalev, D., et al, 1990].

Como se mencionó, los modificadores pueden presentar efectos negativos. Algunos contaminan irreversiblemente partes del atomizador y material de laboratorio por lo que no pueden ser posteriormente determinados como analitos (e.g. Ag, Al, Au, Co, Cr, Cu, Mn, P, Sr V). Por consiguiente es necesario que los modificadores sean sustancias que no suelen ser analizadas por ETAAS. Ciertos modificadores pueden reducir la vida del tubo de grafito. Tal es el caso del La [Bertenshaw, et al., 1982], Sr, Y, y NH_4NO_3 . Actúan sobre el tubo a tal grado que pueden llegar a doblarlo y fracturarlo.

Algunos ejemplos de modificadores se muestran en la tabla no. 11 [Tsalev et al., 1990]. Es frecuente encontrar que se utilizan mezclas de modificadores, llamadas "composites" donde cada uno de los constituyentes tiene diferentes modos de acción. De los composites más utilizados se encuentran el nitrato de paladio+nitrato de magnesio [Slavin et al., 1982]

La acción de los modificadores está influenciada por parámetros como:

- La naturaleza química del modificador, el analito y las especies interferentes.
- La forma física del modificador: El tamaño y la distribución de las partículas en el atomizador es muy importante. En el caso del paladio [Voth-Beach y Shrader. 1987] su efectividad depende del método de reducción empleado, pues le confiere cierto tamaño y capacidad de distribución.

- El ambiente químico. Algunos medios muy oxidantes alteran la eficiencia de un modificador, tal es el caso del paladio en medio nítrico. Del mismo modo es esencial que se encuentre en forma reducida (como Pd⁰) para que actúe en presencia de ciertos interferentes [Beach, 1989; Voth-Beach y Shrader, 1987]

Tabla no. 11. Clasificación de los modificadores más empleados en ETAAS [Tsalev, 1990].

CLASIFICACION DE LOS MODIFICADORES QUIMICOS
<p>i) Sales inorgánicas</p> <p>a. Aniónicas: NO₃⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, MoO₄²⁻, VO₃⁻, WO₄²⁻ etc</p> <p>b. Catiónicas: Ni²⁺, Pd²⁺, Cu²⁺, NH₄⁺, Ag⁺, Mg²⁺, etc.</p>
<p>ii) Compuestos organometálicos</p> <p>Sulfonato de plata (Y), capronato de níquel (II), sulfonato de níquel(II) tetrametilendillocarbamato de magnesio (II), etc.</p>
<p>iii) Ácidos</p> <p>Ácido nítrico, ácido fosfórico, EDTA etc.</p>
<p>iv) Bases</p> <p>Sosa, potasa, amonio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario.</p>
<p>v) Oxidantes</p> <p>Ácido nítrico, oxígeno, agua oxigenada, permanganato, cromato, etc.</p>
<p>vi) Reductores</p> <p>Ácido ascórbico, clorhidrato de hidroxilamina, CO, H₂, etc.</p>
<p>vii) Aditivos orgánicos</p> <p>EDTA, tiourea, cisteína, ácido oxálico, metanol, etanol, Triton X-100, etc.</p>

El mecanismo de acción de los modificadores es complicado, sobre todo cuando se tratan muestras reales. Dentro del afán de elucidar el proceso existen estudios que pueden clasificarse dentro de dos campos, el empírico y el formal.

En el campo empírico se llevan a cabo los procesos de optimización. Para una matriz dada se encuentra: i) La cantidad y composición del modificador adecuada (mediante las curvas de pirólisis); ii) Los parámetros instrumentales indicados (en especial el programa de temperatura); iii) La máxima recuperación del analito, iv) Las mejores características metroológicas. Para encontrar el programa de temperatura óptimo se varían la temperatura, el tiempo de rampa y el tiempo que perdura la etapa a una temperatura dada.

En los estudios formales, el objetivo principal es describir y explicar las transformaciones fisicoquímicas del modificador y el analito en el atomizador de grafito. Se pretende identificar los intermediarios relevantes y las especies finales, su forma química y física así como su distribución temporal y espacial en la superficie del grafito y la fase gaseosa.

Otro aspecto que interviene en el proceso de modificación química es la interacción entre el analito y el modificador; la cual es regulada por las características atómicas de ambas especies, como son radio atómico, electronegatividad, punto de fusión, punto de ebullición, potencial de ionización etc.

II.2.6 ANÁLISIS DE ARSÉNICO MEDIANTE GFAAS

El arsénico es un elemento difícil de analizar mediante GFAAS debido a su alta volatilidad y a las interferencias químicas que se presentan. Las pérdidas del analito en el tratamiento térmico son muy comunes y han sido reportadas desde los inicios de la técnica [Walsh et al., 1976; Ohta y Suzuki, 1977].

El primer modificador empleado en el análisis de arsénico fué el níquel. En la revisión efectuada por Tsaiev et al., se reportan 24 aplicaciones del níquel en diferentes

tipos de matrices, orgánicas e inorgánicas, para el análisis de arsénico. Sin embargo, el níquel es muy corrosivo y ataca fácilmente al grafito [Bauslaugh et al., 1984].

En 1982, dos grupos de manera independiente reportaron el uso del nitrato de paladio como modificador [Weibust et al., 1983; Jin y Ni, 1981]. Inmediatamente se comenzaron a efectuar análisis comparativos y se determinó que el nitrato de paladio permite temperaturas de calcinación superiores a las alcanzadas por el níquel [Schlemmer et al., 1986].

Welz et al., encontraron la ventaja de utilizar al paladio en combinación con el nitrato de magnesio, y lo aplicaron al análisis de elementos volátiles, incluyendo al arsénico [Welz, et al., 1988].

En 1986, Beach y Retterberg reportaron el uso del paladio reducido mediante agentes químicos tales como el clorhidrato de hidroxilamina, ácido ascórbico e hidrógeno. Estos autores encontraron que es fundamental la utilización de agentes reductores en combinación con la sal de paladio para llevar a cabo el proceso de modificación química. Así mismo reportaron que el reductor a utilizar depende del analito [Beach y Shrader, 1986]. En 1987 reportaron el uso del paladio reducido en el análisis de elementos volátiles, obteniendo resultados más satisfactorios que con el paladio sin reducir [Voth-Beach y Shrader, 1987].

El mecanismo de acción del paladio ha sido ampliamente estudiado [Voth-Beach y Shrader, 1987; Beach y Retterberg, 1989; Qiao et al., 1993; Styris y Redfield, 1991].

Qiao et al., argumentan que durante el programa de temperaturas el analito se disuelve en el paladio fundido y puede combinarse con el químicamente, teniendo como paso limitante en la atomización la difusión del analito del paladio más que la disociación del compuesto formado.

Voth-Beach y Shrader demostraron mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) que el paladio se distribuye de manera distinta en la superficie del tubo de grafito dependiendo del agente reductor empleado. Cuando se usa clorhidrato de hidroxilamina y ácido ascórbico se observan gotas más pequeñas. Estos autores

argumentan que el paladio reducido es un modificador más eficiente cuando se encuentra en la superficie en forma de partículas finas.

Slyris y Redfield reportaron mediante espectrometría de masas y GFAAS la formación de un compuesto metálico de la forma $[Pd,As_xO_m]$ en etapas previas a la atomización. Así mismo, determinaron las especies existentes durante el tratamiento térmico. Estos autores utilizaron el paladio sin reducir, en forma nitrato, y el paladio reducido de manera térmica. En el primer caso encontraron que las especies As_xO_y se forman en las primeras etapas del calentamiento, mientras que en el segundo caso no se forman de manera apreciable.

II.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO COMO FUENTE DE IONIZACIÓN (ICP-MS)

El primer instrumento comercial fué introducido por R.S. Houk en 1983. Sin embargo, a pesar de ser una técnica relativamente reciente, el trabajo que ha sido desarrollado en su tomo es equiparable al del ICP-AES. Dentro de las principales causas cabe enumerar:

1. Límites de detección que se encuentran en el intervalo de $1-100 \text{ pg mL}^{-1}$ para la mayor parte de los elementos.
2. Los espectros de masas de los elementos son simples y únicos.
3. Análisis de isótopos.
4. Amplio intervalo de concentración.

A pesar de las facilidades que presenta, la técnica de ICP-MS carece actualmente de un método ideal de introducción de muestra. El más empleado ha sido la nebulización neumática pero presenta varias limitaciones, principalmente la baja eficiencia en el transporte y la poca tolerancia hacia matrices complejas [Ver tabla 13].

Con la finalidad de sobrepasar esta desventaja, se proponen numerosos métodos alternativos de introducción, como la vaporización electrotérmica (ETV) y la

BASES TEÓRICAS

generación de hidruros, para una sola especie; o diferentes métodos cromatográficos acoplados para la separación de diversos compuestos. Los acoplamientos de los instrumentos van a depender de los fines que se persigan en el análisis, pudiendo llegar a ser muy sofisticados. Actualmente puede realizarse una cromatografía de líquidos (HPLC) previa a la generación de hidruros (HG) para posteriormente introducirlos en el espectrómetro de masas. La técnica lleva por nombre HPLC-HG-ICP-MS. Los límites de detección que se pueden alcanzar, así como la desviación estándar relativa que se obtiene mediante esta técnica se muestran en la tabla no. 12.

Tabla no. 12 Características de métodos ICP-MS para el As.

Método	Límite de detección ng /mL	RSD	Fuente
Cromatografía iónica ICP-MS	0.4-0.9	<5%	[Kawabata, 1994 ; Inoue, 1995]
HPLC-HG-ICP-MS	0.11-0.51	<5%	[Hwang, 1994]
Nebulización neumática-ICP-MS	0,8	-	[Caruso, J. , Olson, L., 1995]
ETV-ICP-MS	0.19	<10%	idem
HG-Pd trap ETV-ICP-MS	0.002	<17%	idem
HG-ICP-MS	0.015	<3%	idem

Tabla no. 13 Comparación entre la nebulización neumática y la vaporización electrotérmica como métodos de introducción de muestra en ICP-MS

	NEBULIZADOR	VAPORIZACIÓN ELECTROTÉRMICA
Eficiencia en el transporte	< 2%	20-50%
Interferencias por matrices salinas	< 2% en sales	Pueden ser removidas
Volumen mínimo (de análisis)	1 mL	10 µL
Estado físico de la muestra	Líquido	Posibilidad de analizar sólidos
Límites de detección	1-100 pg/mL	0.01-1 pg mL

II.3.1 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

La espectrometría de masas tiene su origen en uno de los experimentos realizados por J. J. Thomson en 1912 con los rayos catódicos. En el experimento que desarrolló se ionizan átomos de neón y se aceleran mediante un campo eléctrico. El haz iónico pasa posteriormente por un campo magnético que ejerce una fuerza sobre los electrones, que depende de la masa del ion, y que los desvía de su trayectoria rectilínea. Por tanto, si dos iones cargados positivamente que tienen diferentes masas y entran al mismo campo magnético a idénticas velocidades, deben tener radios de curvatura distintos. Mediante esta técnica, Thomson detectó dos diferentes radios de curvatura y, por tanto, dos diferentes masas para el neón: los isótopos ^{20}Ne y ^{22}Ne .

Francis William Aston perfeccionó el aparato de Thomson al que llamó espectrógrafo de masas. Determinó las masas atómicas con una certidumbre de cuatro cifras significativas, lo cual le valió el premio nobel de Química en 1922.

II.3.2 PRINCIPIO DE LA ICP-MS

La ICP-MS combina las cualidades de la espectrometría de masas y el ICP como fuente ionización. El ICP es capaz de disociar completamente al analito, producir iones monoatómicos con una sola carga y generar pocos iones con cargas múltiples. Esto no es posible con las fuentes de ionización que trabajan en el vacío, pues si se ionizan elementos refractarios no se puede evitar alcanzar el segundo o tercer potencial de ionización de otros elementos.

Una vez generados los iones se extraen del plasma y se aceleran mediante campos eléctricos. Los iones siguen una trayectoria rectilínea y son desviados mediante campos magnéticos en el analizador. La desviación que sufren depende de su velocidad y de su relación masa-carga. Si se varía el valor del campo aplicado se pueden dirigir los iones de diferentes masas al detector, produciendo un espectro de masas.

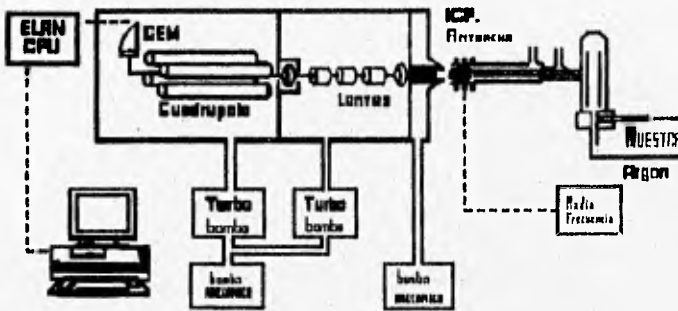


Figura 1. Representación del ICP-MS utilizando nebulización neumática.

II.3.3 COMPONENTES DEL ETV-ICP-MS

El sistema puede dividirse para su explicación en cinco secciones:

1. Introducción de muestra.
2. Fuente de ionización.
3. Interfase.
4. Analizador másico.
5. Detector.

II.3.3.1 Introducción de muestra

Se utiliza un vaporizador electrotérmico de grafito (ver sección II.3.2). El principio y el diseño es el mismo que del atomizador en GFAAS. La única diferencia es que el ETV solo se emplea para tratar térmicamente a la muestra posteriormente efectuar su análisis másico.

Los programas de temperatura suelen ser los mismos que en GFAAS. Se llega a la temperatura de atomización del analito pero el tubo de grafito está sellado y el flujo del gas cambia su dirección para transportar la muestra hacia el plasma. El mecanismo detallado del cambio de dirección del Argón se muestra en la figura 2.

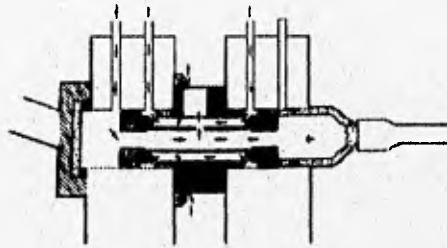


Figura 2a. Dirección del flujo de Argón antes de introducir la muestra al plasma.

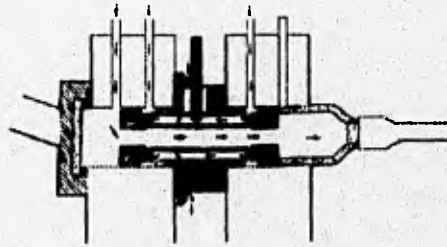


Figura 2b. Cambio del flujo de Argón para introducir la muestra al plasma.

II.3.3.2 Fuente de ionización

En esta técnica, el ICP actúa como fuente de ionización para la espectrometría de masas. La muestra se transporta desde la fuente de vaporización hasta el plasma mediante un tubo de teflón.

De manera general cualquier gas ionizado es un plasma. Dicho estado de ionización puede ser producido de diversas formas. La más simple de ellas es mediante la aplicación de calor. En el plasma inductivamente acoplado (ICP), el gas ionizado (argón) se genera utilizando una fuente de ondas de radio frecuencia (r.f.) acoplada a una bobina. El campo magnético que se produce funciona como fuente de energía para que los electrones, producidos inicialmente mediante una descarga tesla, colisionen con los átomos del gas. El proceso de ionización tiene un efecto cascada que se detiene cuando se mantiene el plasma.

El plasma se forma en una antorcha de cuarzo que generalmente mide alrededor de 10 cm de longitud. Dentro de la antorcha se encuentra un tubo rodeado del alambre de cobre que forma la bobina y al cual llegan las ondas de radiofrecuencia. El generador de las ondas opera en el orden de mil a dos mil watts de potencia.

Como se observa en la figura 2, el sistema requiere de tres flujos de argón. El gas refrigerante se introduce a la región anular (10-15 L/min) y el gas auxiliar o de contención al tubo interno con un flujo de 1 L/min. Ambos flujos chocan y crean un vórtice dentro de la antorcha. El gas acarreador penetra por el tubo central a un flujo de 0.5-1 L/min.

Una vez formado el plasma, no se establece equilibrio térmico en todo su cuerpo. La temperatura en el centro del canal es de 6000 K, mientras que en las proximidades de la bobina es de 8000 K. La energía que se desprende es suficiente para ionizar al analito.

Los procesos que ocurren en el plasma dependen de el estado en el que se encuentre la muestra. Cuando el analito es introducido mediante nebulización neumática, el plasma interviene en todos los fenómenos representados en la figura 4. Al utilizar la vaporización electrotérmica, el plasma interviene exclusivamente en los últimos dos procesos. Por tanto se concluye que la energía del plasma es más aprovechada empleando la vaporización electrotérmica como método de introducción.

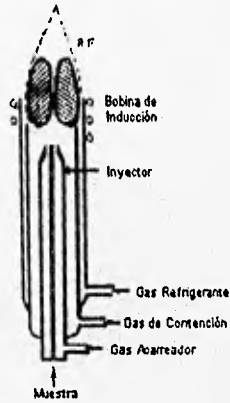


Figura 3. Representación del ICP

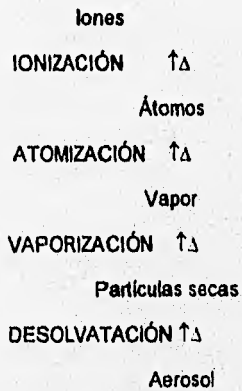


Figura 4. Representación de los procesos que ocurren en el plasma

11.3.3.3. Interfase

El ICP opera a presión atmosférica mientras que el analizador másico requiere de una presión menor a 5 torr para una buena resolución y detección de los iones. Con

BASES TEÓRICAS

la finalidad de unir ambos sistemas se utiliza una interfase que va reduciendo gradualmente la presión.

La interfase consta de tres partes principales. El plasma alcanza la punta del muestreador, un cono metálico de níquel enfriado con agua. La punta del muestreador tiene un orificio de 0.5 a 1 mm de diámetro por donde entra la muestra. Pasando el muestreador la presión es de 1-3 torr, y se mantiene mediante el uso de dos bombas mecánicas.

Tras el muestreador se localiza el transmisor (en inglés skimmer). Su orificio central se encuentra dispuesto de tal modo que se pueda transferir la mayor cantidad de muestra. Las esquinas del transmisor están afiladas para prevenir turbulencia. Después de pasar el orificio del transmisor la muestra encuentra una segunda cámara donde la presión es de 10^{-3} - 10^{-4} torr. En esta etapa es necesario utilizar un sistema de lentes para separar a los iones de las especies neutras y enfocarlos al analizador. Los lentes contienen un disco pequeño en el eje para obstruir el paso directo de la luz del plasma al cual puede crear un alto conteo en el detector.

II.3.3.4 Analizador másico

La técnica puede emplear un analizador másico de cuadrupolo. El analizador tiene una resolución de una unidad de masa sobre un rango de límite superior $m/z=300$; m = masa, z =carga. En menos de 20 ms realiza un barrido de $m/z=1$ a 200. Tiene la posibilidad de cambiar de una masa a otra con una diferencia de pocos μs entre cada cambio (peak hopping).

El cuadrupolo está formado por cuatro barras o polos de sección cilíndrica o hiperbólica, alineados paralelamente entre sí y equidistantes a una distancia r_0 . Mediante la aplicación de corriente continua (DC) y de radio frecuencia (RF) superpuestos a cada pareja de barras opuestas de voltajes variables, se logra que iones de masas determinadas pasen entre las barras siguiendo trayectorias oscilantes que conducen al detector. Las trayectorias de las demás masas son inestables y por

tanto desviadas. Variando la relación de DC y RF se pueden enfocar de modo sucesivo las masas presentes y ser enviadas al detector.

II.3.3.5 Detector

Generalmente se utiliza un detector "Channeltron", formado por un tubo de vidrio en forma de cometa y recubierto en su interior por óxido de plomo. Los iones son atraídos por un potencial de signo contrario a su carga y chocan con la cara interna, produciendo la emisión de un cierto número de electrones. Se consigue el efecto multiplicador por las colisiones en el viaje por el tubo. Al final del recorrido se encuentra un cono colector que amplifica la señal.

El rango dinámico lineal para un elemento dado en el ICP-MS va desde un mínimo cuantificable hasta la concentración que proporciona 10^6 cuentas por segundo por mg L^{-1} .

II.3.4 INTERFERENCIAS EN ETV-ICP-MS

Las interferencias más frecuentes son las que surgen de la generación de especies moleculares del plasma y de los componentes de la matriz que tienen la misma masa que el analito. Como se superponen al espectro obtenido han sido llamadas interferencias espectrales.

El argón, el agua, el oxígeno y el nitrógeno del medio también se ionizan y dan origen a especies tales como O^+ , N^+ , NO^+ , O^{2+} , Ar^+ , ArO^+ y Ar^{2+} . La forma de eludir la formación de las especies de argón es cambiando la naturaleza del plasma.

Los compuestos de la matriz pueden dar a lugar a una variedad de especies iónicas, como por ejemplo si la muestra contiene cloruros, se forman las especies Cl^+ , ClO^+ , ClN^+ , Cl_2^+ y ArCl^+ . Esta última especie interfiere en el análisis del arsénico.

Las interferencias isobáricas son las que ocurren entre los diferentes isótopos de los elementos. Si no interesa la relación isotópica, puede optarse por el isótopo que no está siendo interferido.

II.3.5 ANALISIS DE ARSENICO MEDIANTE ICP-MS.

La determinación de Arsénico mediante ICP-MS es problemática debido a su alto potencial de ionización (9.8 eV) y a la ausencia de isótopos, la especie ^{75}As existe en un 100% [Akbar et al., 1992; Adams et al., 1992]. Por tanto es necesario que el plasma este seco para obtener el máximo de energía y poder ionizar al arsénico. Dado que es monoisotópico, fácilmente presenta interferencias espectrales con especies de masa 75. Si la muestra contiene grandes cantidades de cloruro el ion $^{75}\text{ArCl}^+$ se sobrepone a la señal de $^{75}\text{As}^+$. Se han realizado numerosos intentos para minimizar esta interferencia. Dentro de ellos están la cromatografía iónica [Sheppard, 1992], la desolvatación criogénica [Vanhoe, 1994], inyección de flujo [Corns et al, 1992], y preconcentración de los hidruros en el horno de grafito [Sturgeon y Grégoire, 1994; Marawi, 1992].

Como se mencionó, en la vaporización electrotérmica la muestra se trata térmicamente. Los componentes indeseables de la matriz pueden ser removidos a altas temperaturas evitando la pérdida de analito mediante el uso de modificadores químicos [Welz et al., 1988]. En particular es una ventaja para la técnica que los interferentes puedan ser removidos antes de introducir la muestra al plasma, pues pueden evitarse las interferencias espectrales. Además el modificador químico realiza la función de acarreador físico através del tubo que conecta al plasma con el horno de grafito [Grégoire et al., 1992 ; Byrne et al, 1993

El paladio se utiliza ampliamente como modificador químico en ETAAS para la determinación de elementos volátiles. En el análisis de arsénico el paladio ha sido empleado en combinación con el nitrato de magnesio [Welz et al., 1988], o como Pd^0 [Beach y Retterberg, 1988]. En cuanto a la interferencia causada por el ion cloruro en ETV-ICP-MS, Carey et al (1994) reportaron el uso del hidróxido de amonio pues forma la especie NH_4Cl de bajo punto de ebullición (p.e. = 520 ° C). Sin embargo no llegaron a resultados reproducibles. Recientemente Grégoire et al. (1995), han demostrado que el modificador de Paladio-Magnesio incrementa la eficiencia en el transporte de elementos volátiles, por lo que además de realizar la función de modificador permitiendo la remoción de la muestra, puede actuar como acarreador.

III.1 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ELECTROTÉRMICA CON HORNO DE GRAFITO.

III.1.1 INSTRUMENTACIÓN

Los experimentos se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica modelo Perkin-Elmer 3100 equipado con atomizador de tubo de grafito HGA-600, automuestreador AS-60, computadora ACER 386 SX/20 e impresora OKIDATA Microliner 320.

Las mediciones se llevaron a cabo a 193.7 nm y slit 0.7 nm, utilizando tubo de grafito no pirotrecubierto. Se utilizaron dos lámparas de Arsénico de descarga sin electrodos que serán llamadas lámpara "A" y lámpara "B". La lámpara "A" fué nivelada a 8 mA con una fuente de poder Perkin Elmer (fuente "A"). La lámpara "B" fué nivelada a 400 mV con la fuente de poder "B" Perkin-Elmer. Las diferencias entre el sistema "A" y "B" estriban en el diseño de la fuente y la estructura de las lámparas. La lámpara A es como la que se describe en la sección II.3.1. La lámpara B tiene el mismo modo de operación pero su cuerpo está en forma de cartucho. La fuente "B" tiene capacidad de manejar dos lámparas y es digital. La fuente "A" maneja una lámpara y es analógica.

El gas de purga fué Argón, marca Linde al 99.99+%.

El volumen de muestra inyectado fué de 20 μ L. Las mediciones se hicieron por duplicado, restando el blanco reactivo.

Los programas de temperatura empleados se enlistan en los resultados así como las cantidades de reactivos utilizadas. En las mediciones se consideró la absorbancia relativa que se calcula como se muestra en la sección de resultados.

III.1.2 REACTIVOS

- El agua desionizada se obtuvo con un equipo Nanopure de la marca Bamstead (0.056 μ S cm⁻¹).
- Se utilizó una solución de As (AA/ICP) de 1000 ppm, marca Aldrich para preparar una solución intermedia de 10 ppm. El ácido nítrico al 10% P/V se preparó a partir del ácido nítrico 70.4% p/v redestilado Aldrich.

EXPERIMENTAL

- La solución madre de sulfatos se preparó a partir de la sal de sodio, Aldrich, de la mayor pureza disponible.
- La solución madre de 2000 ppm de paladio reducido con clorhidrato de hidroxilamina se preparó según Voth-Beach y Shrader, 1987.

Las soluciones inyectadas se prepararon diariamente a partir de las soluciones madre para obtener una concentración de 50 ppb As, 100 ppm de Pd y 0.2% de ácido nítrico. Para observar el efecto de los aniones, se añadieron diferentes concentraciones de las sales (100 - 2000 ppm). El blanco estuvo constituido por el ácido, el paladio y la sal. Se emplearon sulfato de sodio y fosfato ácido de sodio calidad R.A.

III.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON ICP COMO FUENTE DE IONIZACIÓN E INTRODUCCIÓN ELECTROTÉRMICA.

III.2.1 INSTRUMENTACIÓN

Especificaciones del equipo: Se utilizó un ICP-MS Perkin-Elmer SCIEX Elan 5000 equipado con un horno de grafito HGA-600 MS y un automuestreador modelo AS-80. El HGA se encontraba conectado al plasma mediante un tubo de teflón de 0.8 m de largo por 6 mm de diámetro interno.

Condiciones de operación

ICP MS

Radio frecuencia (MHz)	1000
Flujo externo de Ar /Lmin ⁻¹	15
Flujo intermedio de Ar/mL min ⁻¹	850
Flujo del Ar acarreador/mLmin ⁻¹	850
Muestreador/ transmisor (skimmer)	Niquel

HGA-600 , programa de temperaturas
(Agua dulce)

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo Rampa (s)	Tiempo en el que perdura (s)
1	110	10.0	30
2	110	1.0	6
3	2200	0.0	5
4	20	1.0	20

HGA-600
(Agua salada)

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo Rampa (s)	Tiempo en el que perdura (s)
1	110	10.0	30
2	400	20.0	50
3	1000	5.0	70
4	1000	1.0	6
5	2200	0.0	5
6	20	1.0	20

Datos

Tiempo de análisis (ETV), ms.	20
Tiempo de análisis (Nebulización neumática)	400
Lecturas por réplica	125
Barrido	Salteo de pico
Puntos por pico espectral	1
Modo de medición de la señal	Integrado
Tubo de grafito	Pirólítico

Los programas de temperatura y las concentraciones de modificador variaron dependiendo del estudio efectuado. El volumen total de inyección fué generalmente de 20 µL, será indicado el caso contrario en los resultados. La solución de arsénico fué la primera en ser introducida, seguida por el modificador y la sustancia interferente. En todos los estudios se analizaron blancos reactivos y las muestras se analizaron por lo menos en duplicado, generando un conjunto de datos por punto.

EXPERIMENTAL

III.2.2 REACTIVOS

- Las soluciones de arsénico se prepararon a partir de una solución estándar para plasma de 1000 $\mu\text{g} / \text{mL}$ en ácido nítrico al 0.2%, SPEX, Industrias INC (Nueva Jersey, USA). Para todos los experimentos se usó una solución de 10 ppb y se introdujeron 10 μL al ETV.
- Estándar de nitrato de paladio y nitrato de magnesio, para ICP, Delta Scientific LTD de 10,000 ppm en 10% de HCl.
- Nitrato de amonio, Fisher Scientific, N.J. USA, Estándar de 254 mg/mL de NaCl.
- Agua nanopura de un equipo Millipore parte I: Ósmosis Inversa, parte II: Milli-Q

IV.1 ANÁLISIS DE ARSÉNICO MEDIANTE ETAAS

El estudio se divide en tres partes:

1. Optimización del análisis de arsénico
2. Efecto del anión sulfato sobre la señal del arsénico.
3. Efecto del anión fosfato sobre la señal del arsénico.

IV.1.1 Optimización del análisis de arsénico.

En el estudio efectuado por Voth-Beach y Shrader, las cantidades de paladio empleadas se encontraban en el rango de 0.5 a 10 μg , [Voth-Beach y Shrader, 1987].

Obtuvieron resultados favorables para el selenio al emplear el paladio reducido con hidroxilamina, mientras que para el arsénico la determinación fué pobre [manual de espectrometría de absorción atómica, Varian]. Los detalles del análisis del arsénico no se reportaron.

Según Hinds et al., para que actúe el paladio como modificador es necesario utilizarlo aproximadamente 2000 veces más concentrado que el analito. [Hinds, 1990]. En los experimentos realizados por Voth-Beach y Shrader el modificador se encontraba hasta 10000 veces más concentrado.

Con base en lo anterior, las cantidades de modificador que se emplearon en el presente estudio están por debajo de las empleadas por Voth-Beach y Shrader, comenzando con 0.1 μg de paladio en 20 μL totales de muestra. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 1 y 2,

De la curva de pirólisis se observa que la temperatura idónea oscila entre 1200 y 1300 °C utilizando 0.2 μg de paladio. La curva de atomización demuestra que la señal con la mayor área (se utilizan las áreas bajo las curvas del perfil de absorbancia) se obtiene cuando la temperatura de atomización es de 2100°C. El programa optimizado se muestra en la tabla no. 1

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

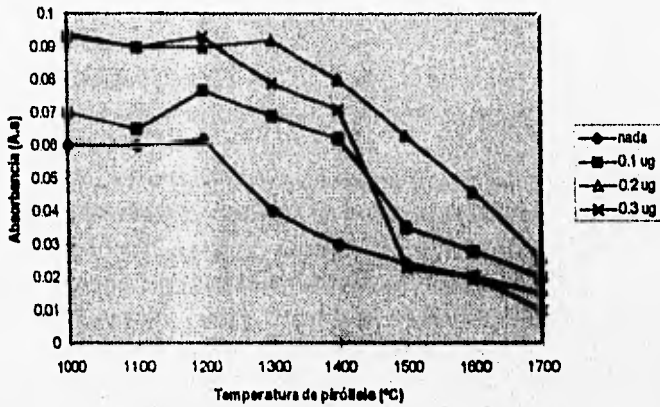


Figura 1.¹ Curva de pirólisis para 30 ppb de As (0.6 ng en el tubo), variando la cantidad de modificador.

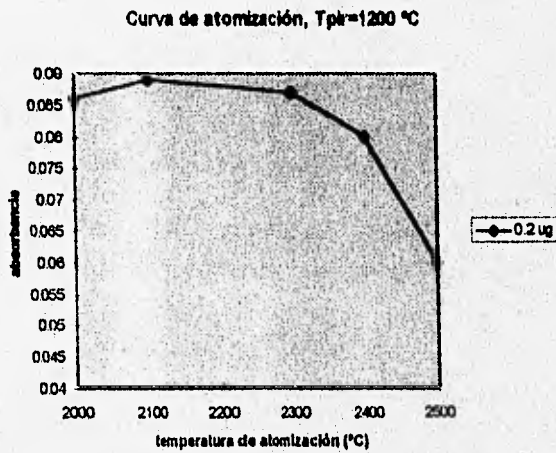


Figura 2. Curva de atomización para 30 ppb de As y 0.2 μ g de paladio.

¹ Estrictamente debieron de ajustarse las curvas obtenidas. sin embargo la mayor parte de los trabajos en ETAAS utilizando modificadores químicos, se presentan los resultados del modo en que se observa, sin incluir el error relativo en la medición, que generalmente es del orden del 2%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla no.1 Programa de temperaturas utilizando paladio reducido.

30 ppb As (0.6 ng), 200 ppm Pd (0.2 μg), 0.2 % HNO_3 , tubo no pirorrecubierto, lámpara B

PASOS	TEMP. ($^{\circ}\text{C}$)	t(s)	Rampa (s)	Ar (mL min^{-1})
SECADO	120	50	1	300
PIRÓLISIS	1200	10	1	300
ENFRIAMIENTO	20	5	1	300
ATOMIZACIÓN	2100	5	0	0
LIMPIEZA	2800	5	1	300

Para obtener el programa optimizado se consideraron los siguientes parámetros en combinación:

- Definición de la señal.
- Mayor área integrada
- Menor RSD (porcentaje de desviación estándar relativa).

La señal que se obtiene antes de optimizar y en ausencia de modificador se muestra en la figura 3. En la figura 4 aparece el pico obtenido después de la optimización y utilizando 0.2 μg de paladio.

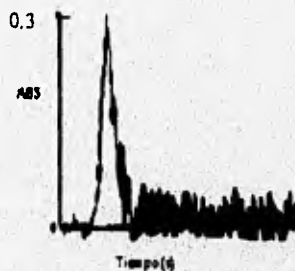


Figura 3. Señal de 30 ppb de arsénico en ausencia de modificador, utilizando el programa de default, con 1300 $^{\circ}\text{T}_{\text{pir}}$ en 5 segundos. Área del pico:0.077, Altura: 0.294, RSD=1.32% (porcentaje de desviación relativa).

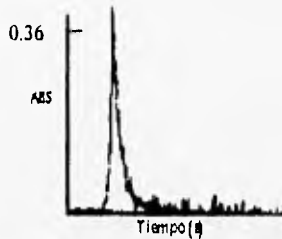


Fig. 4 Señal de 30 ppb de As en condiciones optimizadas, en presencia de 0.2 μg de modificador. $\text{área} = 0.097$, $\text{Altura} = 0.360$, $\text{RSD} = 0.38\%$

Como se observa el proceso de modificación y optimización redujo el ruido de fondo (se observa después de la señal pronunciada) y permitió obtener una señal más fina y definida. El área y la altura del pico son mucho mayores con el uso del modificador y la desviación relativa se ve disminuida.

IV.1.2 Efecto del anión sulfato sobre la señal del As.

La señal del arsénico se ve interferida por la presencia de sulfatos en altas concentraciones [Welz et al., 1992 ; Bozsai et al., 1990, Slavin, 1983]. Bozsai et al., lograron obtener un porcentaje de recuperación del 86% para 20 ppb de arsénico en presencia de 9000 ppm de sulfatos y utilizando 10 μg de magnesio + 10 μg de paladio como modificador.

El mecanismo de acción del sulfato ha sido estudiado para diferentes elementos. Stahapit et al., sugieren que en el análisis del plomo en presencia de sulfatos, el analito se pierde en las etapas previas a la atomización en la forma de sulfuro [Stahapit et al., 1984].

Bertenshaw et al., proponen que el sulfato de sodio inhibe físicamente la atomización del plomo. [Bertenshaw et al., 1982.].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ni et al., observaron que el selenio se pierde mediante la coexpulsión con la matriz volatilizada. Es decir, parte de los sulfatos se volatilizan en el tratamiento térmico y el analito covoletilliza con ellos. El fenómeno se traduce en un decremento en la señal.

Ni et al., puntualizaron que otros elementos (Ti) muestran la distorsión de la parte inicial de la señal, y proponen una Interferencia en fase gaseosa. [Ni et al, 1994].

En el presente estudio, se obtuvo el perfil de absorbancia que se muestra en la figura 5 para 50 ppb de As (1ng) en presencia de 1000 ppm de sulfatos, (20 µg) sin la utilización de modificador. Dado que se presenta un doble pico, posiblemente la interferencia, con base en Ni et al., se debe a un proceso en fase gaseosa.

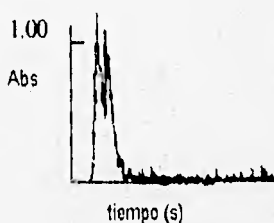


Figura 5. Señal de 50 ppb de arsénico en presencia de 1000 ppm de sulfatos sin utilizar modificador químico. Área= 0.37, altura= 1.03, RSD=1.43%

El contenido de sulfatos puede variar en aguas de la manera siguiente, [Vander Leeden, 1990]:

Aguas potables: menos de 500 ppm

Aguas superficiales: 0.2-32000 ppm

Aguas salinas: hasta 200 000 ppm

En el presente trabajo, se analizó el efecto del sulfato hasta 2000 ppm. Los resultados se muestran a continuación en presencia y ausencia de modificador. El estudio se profundizó para 1000 ppm subrayando la importancia de la optimización del programa. Cabe mencionar que para el estudio de la interferencia, se utilizó el programa determinado para la misma concentración de arsénico sólo, de tal modo que la primera determinación -arsénico en ausencia de sulfatos- indica el 100% de la determinación o

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

mejor señal para el arsénico, y a partir de ésta pueden establecerse las diferencias que se tienen el ir agregando el interferente.

a. En ausencia de modificador

Se variaron las concentraciones de sulfatos de 100 a 2000 ppm y se utilizó el programa presentado en la tabla 2. Dicho programa es el óptimo determinado para 50 ppb de As sin interferentes, empleando la lámpara A, 0.1 μg de modificador y tubo de grafito no pirrocubierto. Se calculó el porcentaje de recuperación en base al valor obtenido en área integrada para el arsénico en ausencia de sulfatos, considerándolo como el 100%. Los resultados se muestran en la figura 6.

Tabla no.2 PROGRAMA DE TEMPERATURAS
50 ppb As , 100 ppm Pd (0.1 μg) , 0.2 % HNO_3 , tubo no pirrocubierto, lámpara A

PASOS	TEMP. ($^{\circ}\text{C}$)	t(s)	Rampa (s)	Ar (mL min^{-1})
SECADO	120	50	1	300
PIRÓLISIS	800	10	1	300
ENFRIAMIENTO	20	5	1	300
ATOMIZACIÓN	2100	5	0	0
LIMPIEZA	2600	5	1	300

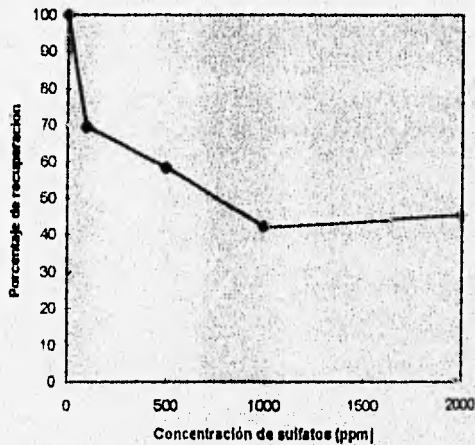


Figura 6. Porcentaje de recuperación vs. concentración de sulfatos (ppm) en ausencia de modificador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se aprecia, se tiene una pérdida del 30% en la señal al adicionar tan solo 100 ppm de sulfatos.

II. Efecto del anión sulfato en la señal de As en presencia de modificador.

En este caso se empleó el paladio reducido con las mismas concentraciones de sulfatos del primer caso. Se sigue utilizando el programa expuesto en la tabla no. 2.

La señal atómica y los porcentajes de recuperación mejoraron notablemente con respecto al caso en el que no se utilizó el paladio reducido. De un 30% de pérdida para 100 ppm de sulfatos, se tiene solo un 11%; aunque hayan sido empleados programas de temperatura sin optimizar para cada muestra. Para 1000 ppm de sulfatos se tiene una pérdida del 30% a comparación del 60% del caso anterior.

Los resultados, considerando el porcentaje de recuperación del mismo modo, se muestran en la figura no. 7.

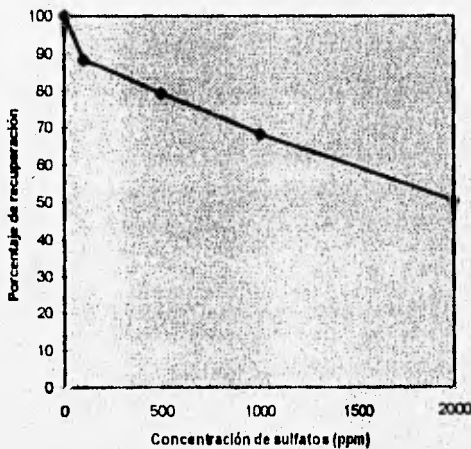


Figura 7. Porcentaje de recuperación vs. concentración de sulfatos en presencia de 100 ppm de Pd reducido (0.1 µg)

III. Efecto de 1000 ppm de sulfatos en la señal de As.

En las figuras 8 y 9 se muestra el espectro del blanco y de la muestra en presencia de 1000 ppm de sulfatos para 50 ppb de As, utilizando modificador y empleando el programa de temperatura de la tabla no. 2.

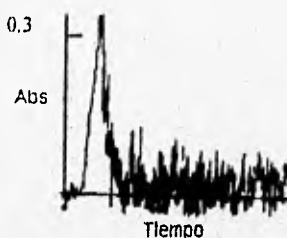


Figura 8. Espectro del blanco constituido por 1000 ppm de sulfatos, 0.2% de HNO₃, 0.1 µg de paladio reducido y agua nanopura. Área= 0.122; altura= 0.301

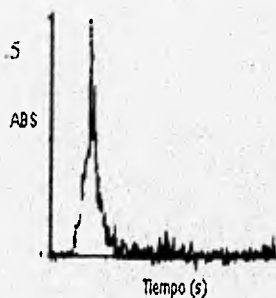


Figura 9. Espectro de 50 ppb de As en presencia de 1000 ppm de sulfatos, 0.1 µg de paladio y 0.2% de HNO₃. Área²= 0.187; altura= 1.45, RSD= 1.2%, sin optimizar.

Como se observa en el espectro del blanco, existe una interferencia que surge al mismo tiempo que el arsénico. Se empleó el paladio el cual efectivamente estabiliza al arsénico pues a comparación de la figura 5, ya no aparece el doble pico. Sin embargo, la

² A las áreas de las señales le han sido restadas las señales de los blancos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

temperatura utilizada no permite remover el sulfato interferente, pues si así fuera la señal sería más definida y el blanco aparecería "limpio".

Después de haber sido realizada la optimización, la señal obtenida se muestra en la figura 10. El blanco reactivo se muestra en la figura 11. el programa de temperatura obtenido se presenta en la tabla no.3.

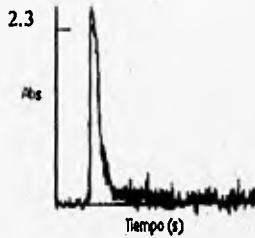


Figura 10. Señal de 50 ppb de As en presencia de 1000 ppm de sulfatos y en condiciones óptimas, utilizando 0.1 μg de paladio. Área= 0.256. Altura=2.4; RSD=0.8%

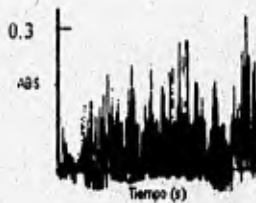


Figura 11. Blanco constituido por 0.1 μg de paladio, HNO_3 al 0.2% y sulfatos 1000 ppm en condiciones óptimas. Área: 0.025, Altura=0.27.³

Como se observa después de la optimización, se obtiene un pico más definido, sin ruido y en el blanco reactivo no aparece una señal significativa. Al optimizar el

³ Los RSD de los blancos son muy altos, del orden de varias decenas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

programa de temperaturas se obtuvo un porcentaje de recuperación del 96 %, el cual contrasta con el 68 % obtenido utilizando el paladio pero con un programa sin optimizar y con el 30% de recuperación en ausencia de modificador (ver figuras 4 y 5)

Tabla no.3 : PROGRAMA DE TEMPERATURAS UTILIZANDO PALADIO REDUCIDO.
50 ppb As, 100 ppm Pd, 1000 ppm sulfatos, tubo no pirorrecubierto.lámpara A

PASOS	TEMP. (° C)	t(s)	Rampa (s)	Ar (mL min ⁻¹)
SECADO	120	50	1	300
CALCINADO	1220	30	1	300
ENFRIAMIENTO	20	5	1	300
ATOMIZACION	2000	5	0	0
LIMPIEZA	2800	5	1	300

IV.1.3 Efecto del anión fosfato en el análisis del arsénico

Como se mencionó previamente (sección II.5) el fosfato suele interferir en el análisis de elementos volátiles mediante la formación de PO y PO₂. La señal del arsénico se ve fuertemente afectada por la presencia de bajas concentraciones de fosfatos. Welz et al., emplearon el modificador de paladio-magnasio y obtuvieron un 75% de recuperación de la señal en presencia de 5 ppm de fosfatos (en la forma de CaHPO₄); [Welz et al., 1988].

Cervera et al. reportan una depresión de casi el 25% de la absorbancia total con tan solo 200 ppb de fosfatos (según Hoening et al.).

En el presente estudio el efecto de los fosfatos se analiza desde concentraciones bajas, en presencia y en ausencia del modificador de paladio reducido, y se lleva a cabo la optimización para 300 ppm (en la forma Na₂HPO₄).

a. Efecto en ausencia de modificador.

La concentración de fosfatos varió de 25 ppm a 300 ppm. Los resultados se muestran en la figura 12. El programa de temperaturas empleado se encuentra en la

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

tabla no. 1, que es el óptimo determinado para 30 ppb de As, utilizando la lámpara B y tubo de grafito no pirrorecubierto.

Efecto del fosfato en ausencia de modificador

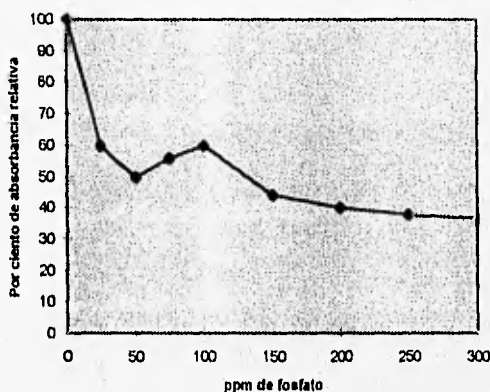


Figura 12. Efecto del fosfato en la señal de 30 ppb de As. sin modificador.

El fosfato no produce, en las primeras adiciones, una deformación de la señal. Su efecto es en la reducción del área integrada. Para una concentración de 25 ppm, la señal se ha perdido en un 40 %, llegando a aumentar hasta en un 60% para tan solo 300 ppm.

Las señales obtenidas en ausencia de modificador y en presencia de modificador son similares en forma (para bajas concentraciones). La única diferencia estriba en el porcentaje de recuperación, como será discutido en el próximo inciso.

b. Efecto en presencia de modificador

Se emplearon 0.2 μg de paladio para todas las determinaciones. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 13. El programa de temperaturas utilizado es el de la tabla no. 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

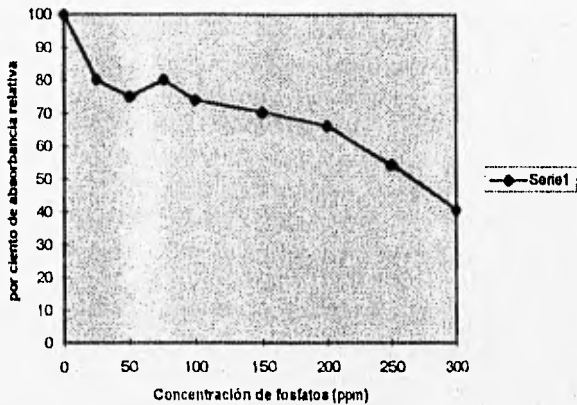


Figura 13. Efecto del fosfato en presencia de paladio. Para cada uno de los puntos se utiliza el programa de la tabla no. 1

Como se observa el paladio permite que en presencia de 25 ppm de fosfatos se tenga una pérdida del 20 % en la señal a comparación del 40% que se tiene en ausencia de modificador. En 300 ppm se tiene una pérdida aproximada del 40% mientras que en el caso anterior es del 50%. Las señales obtenidas para el arsénico y el blanco en presencia de 300 ppm de fosfatos, 30 ppb As y 0.2 μg de paladio se muestran en las figuras 14 y 15.

Como se observa, el perfil de absorción del arsénico no se ve modificado porque la señal del blanco es sumamente fina y se adiciona a la del analito de manera que casi no perturba la estructura. Se puede llegar a notar una pequeña alteración en el pico del As de lado izquierdo que puede deberse al efecto mencionado.

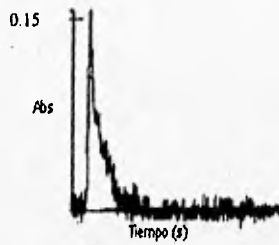


Figura 14 Blanco que contiene 300 ppm de fosfatos, HNO_3 0.2% y 0.2 μg de Pd. Área=0.021, altura=0.152

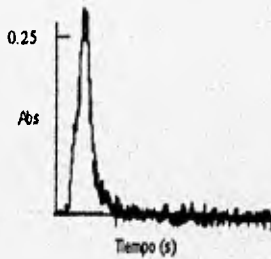


Figura 15. Señal de 30 ppb de As en presencia de 300 ppm de fosfatos, HNO_3 0.2 % y Pd 0.2 μg . Área= 0.052, Altura=0.258, RSD=2%.

c. Optimización del programa de temperatura para 300 ppm de fosfatos.

Se realizó la optimización del programa de temperatura utilizando los criterios ya mencionados. La señal del arsénico pudo corregirse como se muestra en la figura 16. El blanco reactivo es el espectro de la figura 17.

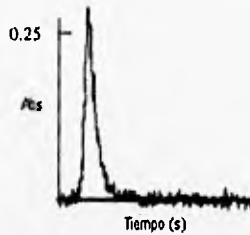


Figura 16. 30 ppb de arsénico en presencia de 300 ppm de fosfatos y 0.2 μg de Pd. Condiciones óptimas. Área= 0.068, Altura=0.266, RSD=1.4%.

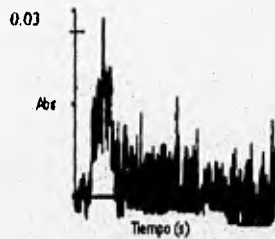


Figura 17. Blanco constituido por 300 ppm de fosfatos, HNO_3 0.2% y 0.2 μg de Pd. Área= 0.006, altura=0.03

El blanco aún muestra un rastro de la señal como se observa en la figura 17. Se varió el tiempo y temperatura de la pirólisis y la cantidad de modificador (se trataron de emplear 0.3 μg) pero la respuesta no fué mejor de la que se obtuvo con el programa enlistado en la tabla no. 4. El porcentaje de recuperación fué del 70% lo cual indica que se ha logrado incrementar la señal en un 30 % para el caso a. y un 20% para el caso b.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla no.4 PROGRAMA DE TEMPERATURAS

30 ppb As (0.6 ng), 100 ppm Pd (0.1 µg), 0.2 % HNO₃, tubo no pireocubierto, lámpara b

PASOS	TEMP. (° C)	t(s)	Rampa (s)	Ar (mL min ⁻¹)
SECADO	120	50	1	300
PIRÓLISIS	1500	30	1	300
ENFRIAMIENTO	20	5	1	300
ATOMIZACIÓN	2100	5	0	0
LIMPIEZA	2600	5	1	300

IV.1.4 Figuras analíticas de mérito.

El límite de detección se calculó a partir de la siguiente relación (ver apéndice 1):

$$L.D. = 3 \sigma C_{std} R_{std}^{-1}$$

Para el arsénico en ausencia de sulfatos se obtuvo un L.D. de 3 ppb utilizando un estándar de 10 ppb. En presencia de 1000 ppm de sulfatos, el L. D. fué de 11 ppb, con el programa optimizado que se muestra en la tabla no. 3 y una concentración de As de 30 ppb.

IV.2 ANÁLISIS DE ARSÉNICO MEDIANTE ETV-ICP-MS

Para llevar a cabo la determinación de As en aguas salinas y dulces, se realizaron varios estudios preliminares:

1. Optimización del ETV-ICP-MS para el análisis de As.
2. Investigación del uso del nitrato de paladio y nitrato de magnesio como modificador químico en ausencia de interferentes.
3. Estudio de $^{75}\text{AsCl}^+$ and $^{77}\text{AsCl}^+$ como interferencias espectrales. Comparación con el ETV y la nebulización neumática.
4. Determinación de Arsénico en presencia de cloruro. Aplicación de los modificadores químicos.

IV.2.1 Optimización del ETV-ICP-MS

Se realizaron varias determinaciones en las que se variaron las posiciones de los lentes para obtener la mejor señal (mayor número de cuentas por segundo) para la masa 75. Así mismo, se cambió el flujo del argón acarreador siguiendo los mismos criterios de selección. Las condiciones óptimas encontradas para el equipo se enlistan en la sección III.

En cuanto al programa de temperatura se procedió a obtener las condiciones adecuadas del mismo modo que en el caso de ETAAS. Principalmente se varió la temperatura de calcinación, su tiempo de rampa y de perduración, así como la temperatura de atomización. La temperatura de vaporización sin utilizar ningún modificador químico fué de 600 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.2 Investigación del uso del nitrato de paladio y nitrato de magnesio como modificador químico

El nitrato de paladio y de magnesio ha sido llamado el modificador universal en ETAAS [Schlemmer y Welz, 1986; Welz et al., 1988; Welz et al., 1992] pues estabiliza a más de 21 elementos, entre ellos al arsénico, [Welz et al., 1992].

El mecanismo de acción del paladio ha sido ya discutido. En cuanto al $Mg(NO_3)_2$ Slavin et al. estudiaron sus efectos como modificador en ETAAS y encontraron que el magnesio atrapa al analito como MgO en las etapas previas a la atomización [Slavin et al, 1982]. Por tanto, el nitrato de magnesio se emplea como una ayuda en la etapa de pirólisis.

En ETV-ICP-MS se han efectuado estudios utilizando al $Pd(NO_3)_2$ como modificador en combinación con el $Mg(NO_3)_2$ [Gregoire et al. 1992]. Se ha demostrado que el uso de Pd y Mg es necesario para un análisis cuantitativo de elementos volátiles por ETV-ICP-MS [Ediger & Beres, 1992], pues de no ser introducidos al sistema con ayuda de un acarreador se tienen pérdidas por transporte.

En ETV-ICP-MS es común utilizar los modificadores en las mismas proporciones que en ETAAS [Sturgeon et al. 1992]. Estudios preliminares [Gregoire et al. 1993], han demostrado que no deben emplearse altas cantidades de paladio pues pueden presentarse interferencias de matriz dado el alto peso atómico del paladio.

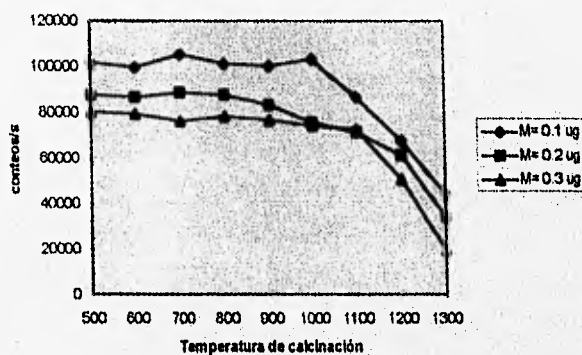
Para obtener la cantidad a utilizar de modificador, se realizó el estudio sobre tres diferentes masas: 0.1, 0.2, 0.3 μg de la mezcla 1:1 de nitrato de paladio-magnesio (M), de acuerdo al intervalo considerado previamente por Gregoire, 1993. Se inyectaron 1, 2 y 3 μL de una solución de 100 ppm p/v hecha a partir del estándar de 10,000 ppm p/v.

Para cada una de las masas se trazó la curva de pirólisis en presencia de 100 ng de As. Los resultados se muestran en la gráfica no. 1. Como se observa a mayor cantidad de modificador empleada, menor número de cuentas por segundo registradas y mayor estabilización térmica. En sí se observa el mismo poder "estabilizante" pero la señal se ve suprimida al aumentar la masa de modificador probablemente debido a la interferencia de matriz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El mayor conteo registrado así como menor RSD (Porcentaje de desviación estándar relativa), fué para 0.1 μg de M. Por tanto se utilizó esta cantidad para el resto de los estudios.

GRÁFICA 1. Variación de la señal con la Tplr. y M



Con la cantidad de M= 0.1 μg se procedió a optimizar el programa de temperatura para el arsénico obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 1 Programa de temperatura para 0.1 μg de Paladio/Magnesio, As 100 ng.

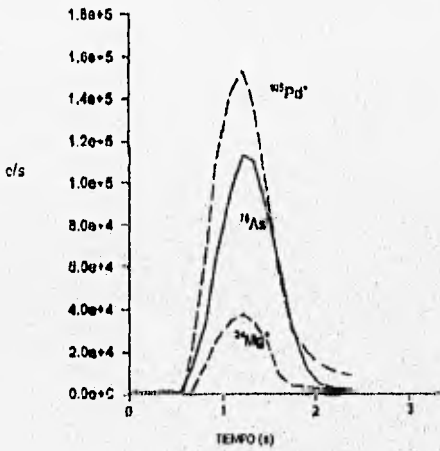
Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo Rampa (s)	Tiempo que perdura (s)
1	110	10.0	30
2	800	3.0	5
3	300	1.0	5
4	2000	0.0	5
5	20	1.0	20

De acuerdo al presente estudio, el arsénico aparece al mismo tiempo que el magnesio y el paladio (ver fig. 1), por lo que es probable que la mezcla de modificadores este actuando como acarreador. El espectro obtenido se muestra en la figura 4 para una masa de 0.5 μg de Pd, 0.5 μg de Mg y 100 ng de As.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las señales obtenidas no son proporcionales. La sensibilidad del detector ("omni-range") para la masa 75 fué mucho mayor que para la masa 106 (Pd) y la masa 24 (Mg). Para el paladio y el magnesio se empleo el mismo "omni-range". Los porcentajes de cada uno de los isótopos así como la energía de ionización de los más abundantes se muestra en la tabla no. 2.

Figura 1. Señal para el arsénico 75, paladio 106, y magnesio 24.



El ^{106}Pd es menos abundante que el ^{24}Mg . Al mismo tiempo es más fácil ionizar al magnesio que al paladio, por lo que la señal del magnesio debería de ser más grande que la del paladio. Experimentalmente se observa que la señal del magnesio es más pequeña, por lo que es probable que se éste perdiendo algo en el sistema. Una de las

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

causas podría ser la formación de iones de dos cargas, aunque el segundo potencial de ionización para el magnesio (15.02 eV) está muy cerca de la primera energía de ionización del argón (15.75 eV). También es posible que el magnesio haya sido removido durante el tratamiento térmico en el ETV.

Tabla 2. Abundancia isotópica y energía de ionización

ISÓTOPO	ABUNDANCIA	ENERGÍA DE IONIZACIÓN (eV)
^{24}Mg	78.99	7.64
^{25}Mg	10.00	
^{26}Mg	11.01	
^{102}Pd	1.02	
^{104}Pd	11.14	
^{105}Pd	22.33	
^{106}Pd	27.33	8.34
^{75}As	100	9.8

IV.2.3 Estudio de la interferencia causada por $^{75}\text{ArCl}^+$. Comparación con ETV y nebulización neumática.

En el agua salina es posible encontrar un porcentaje de cloruro de sodio mayor al 2% (20,000 ppm p/v). Se pretende estudiar la interferencia por las especies $^{75}\text{ArCl}^+$ y $^{77}\text{ArCl}^+$ para concentraciones tan grandes como estas y en ausencia de arsénico. Se considera la señal del isótopo 77 para asegurar que la señal del isótopo 75 no se debe a la presencia de arsénico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

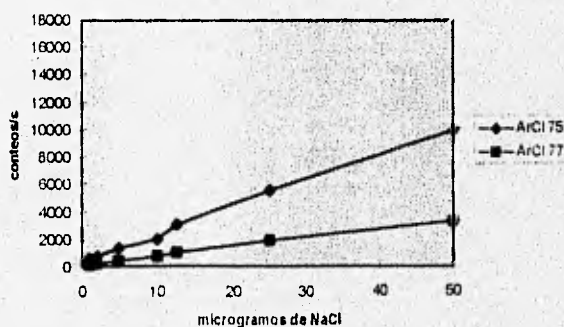
Para abarcar un intervalo amplio de concentración, se emplearon diferentes cantidades de NaCl, de 12 μg a 500 μg , en 10 μL . En estas condiciones se tienen 20000 ppm cuando la cantidad de cloruro de sodio es de 200 μg .

Para la nebulización neumática se comenzó a estudiar desde 1 μg de NaCl. Para ETV desde 12.5 μg y se inyectó 0.1 μg de Pd-Mg en todas las determinaciones. No se empleó As en ninguno de los análisis efectuados con los dos métodos de introducción.

En nebulización neumática un mínimo de cloruro es suficiente para notar la aparición de la interferencia por las especies $^{75}\text{ArCl}^+$ y $^{77}\text{ArCl}^+$. El método es incapaz de remover el cloruro que es introducido. Para las determinaciones en el ETV, se utilizó el programa de temperaturas que se lista en la sección III.

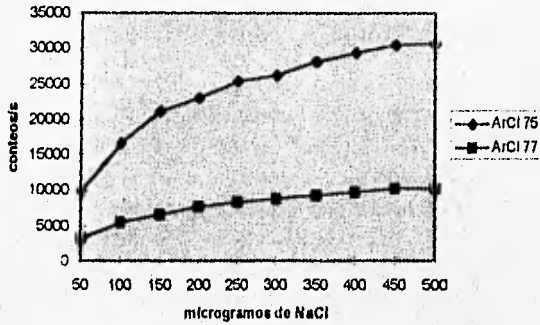
Los resultados que se obtuvieron se muestran en las gráficas 2, 3 y 4. Como se observa, utilizando nebulización neumática, las especies de Ar se forman desde la adición de menos de 10 μg de cloruro de sodio. Las curvas revelan un aumento creciente en la señal.

GRAFICA 2 : Efecto de la adición de NaCl utilizando nebulización neumática.

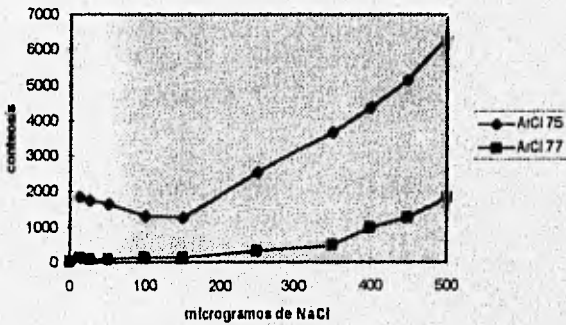


RESULTADOS Y DISCUSIÓN

GRÁFICA 3: Efecto de la adición de NaCl mediante nebulización neumática. Intervalo de 50-500 ug de NaCl



GRÁFICA 4: Efecto de la adición de NaCl utilizando ETV y Pd+ Mg =0.1 ug



Para tener una señal significativa en ETV de las especies de argón es necesario tener mayor cantidad de NaCl que en nebulización neumática (S.N.). Para 50 μg de NaCl en S.N. se tienen más de 10000 conteos/s para la especie $^{75}\text{ArCl}^+$. En ETV se alcanzan apenas 7000 conteos/s para una cantidad 10 veces más grande.

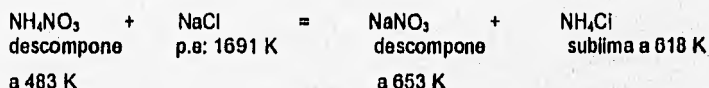
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la gráfica 4 se observa que la señal para la especie $^{75}\text{ArCl}^+$ es casi constante en el rango de 0 a 150 μg . Es importante considerar que el registro que se tiene probablemente se deba al cloruro remanente en el sistema por análisis anteriores.

En principio se observa que para 200 μg la interferencia por el $^{75}\text{ArCl}^+$ podría ser mínima en el análisis de arsénico mediante ETV, sin ser así para la S.N.

En todas las determinaciones, la señal de $^{77}\text{ArCl}^+$ es menor que la de $^{75}\text{ArCl}^+$. Lo cual es indicativo de la abundancia isotópica del $^{35}\text{Cl}^+$ y $^{37}\text{Cl}^+$: 75.77 % y 24.23 % respectivamente.

En 1974, Edlger propuso el uso de nitrato de amonio como modificador químico para remover el cloruro de sodio a bajas temperaturas mediante la siguiente reacción:



El cloruro de sodio tiene un punto de ebullición (p.e.) muy grande por lo que es difícil de remover durante el tratamiento térmico. Si se agrega nitrato de amonio se forma el nitrato de sodio y el cloruro de amonio que pueden ser removidos a $T < 700 \text{ K}$. Así mismo el exceso de nitrato de amonio también puede ser desalojado fácilmente.

El nitrato de amonio cayó en desuso porque el analito era fácilmente covolatilizado con los gases removidos, [Halliday et al, 1980] en ausencia de otros modificadores. Sin embargo, actualmente ha sido empleada la mezcla de nitrato de paladio, nitrato de magnesio y nitrato de amonio para la determinación de compuestos volátiles en agua salina mediante ETAAS, [Alvaréz-Cabal et al, 1995].

Con base en lo expuesto se realizó una determinación para 500 μg de NaCl, en presencia de 0,1 μg de M y 8 μg de nitrato de amonio (se utilizó una solución saturada de nitrato de amonio, 0,8 g/mL. De esta solución fueron introducidos 10 μL). Se obtuvieron 3400 cuentas/s para la señal de $^{75}\text{ArCl}^+$, reduciendo a un poco más de la mitad la señal obtenida mediante el uso de M solo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es también importante mencionar que el nitrato de amonio, según la reacción 1, podría remover el sodio (en altas concentraciones puede llegar a cambiar la constitución del plasma). Se hicieron algunas corridas monitoreando al $^{23}\text{Na}^+$, con el fin de observar el efecto de utilizar el nitrato de amonio y se observó que para 500 μg de NaCl la señal del sodio era del orden de 60 000 conteos/s. Por tanto el uso del nitrato de amonio no permitió remover del mismo modo al sodio que al cloruro.

IV.2.4 Determinación de As en presencia de cloruros; aplicación de los modificadores químicos.

El cloruro produce una interferencia no espectral en el análisis del arsénico mediante ETAAS [Creed et al., 1992; Bozsai et al., 1990; Alvarez-Cabal et al., 1995]. El mecanismo por el cual actúa con el arsénico no ha sido estudiado, sin embargo en la determinación de tallo éste se pierde como el cloruro volátil, [Welz et al., 1988]. L'vov propuso que el efecto puede reducirse enlazando al cloruro libre en una molécula más estable que el cloruro del analito. El cloruro de litio es una de las moléculas con mayor energía de enlace, sin embargo aparentemente el litio no remueve todo el cloruro presente, [L'vov et al. 1978].

Para 20 ppb de As en presencia de 2400 ppm de cloruros Bozsai et al. reportaron un 96 % de recuperación y un límite de detección de 4 ppb, utilizando 15 μg de nitrato de paladio y 50 μg de nitrato de magnesio. Creed et al., emplearon el paladio reducido con una corriente de 5% de hidrógeno en conjunto con el nitrato magnesio (relación Pd-Mg 3:2). En presencia de 20 μg de cloruro (en forma HCl), y para 50 ppb de As lograron un porcentaje de recuperación del 80%.

Alvarez-Cabal et al., determinaron un límite de detección de 1.7 ppb para el arsénico en presencia de 2% de sales utilizando el nitrato de paladio y magnesio en relación 1:1 y plataforma de L'vov.

En el caso de la ICP-MS el problema estriba en la formación de las especies $^{75}\text{ArCl}^+$ y $^{77}\text{ArCl}^+$. Utilizando ETV el arsénico puede ser perdido de la misma manera que en ETAAS, mediante la formación del cloruro volátil. Por tanto, la mezcla de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

modificadores en este caso debe estabilizar al arsénico frente al cloruro y removerlo de la matriz en etapas previas a la vaporización para evitar la formación de $^{75}\text{ArCl}^+$ y $^{77}\text{ArCl}^+$.

Experimentalmente se varió progresivamente la concentración de cloruro de sodio de la misma manera que en la sección IV.2.3 y se añadió la mezcla de los tres modificadores. En las dos primeras etapas del programa de temperatura se observó la aparición de vapores blanquecinos, presumiblemente debido a la formación de cloruro de amonio. El programa utilizado se muestra en la tabla no. 3.

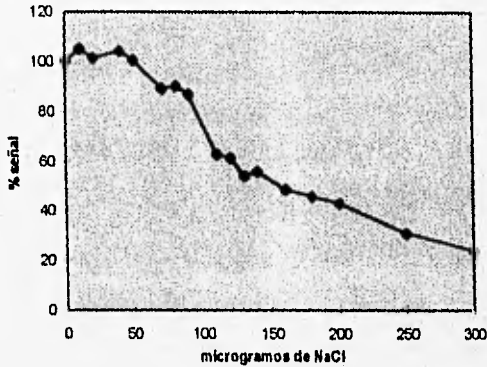
Tabla 3. Programa de temperaturas para 100 pg de As, 0.5 μg de Pd, 0.5 μg de Mg y 8 μg de nitrato de amonio.

ETAPA	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo Rampa(s)	Tiempo que perdura (s)
1	110	10.0	30
2	500	40.0	40
3	1000	10.0	40
4	1000	1.0	6
5	2000	0.0	5
6	20	1.0	20

En la gráfica no. 6 se muestran los resultados de la determinación. Como se observa la supresión de la señal comienza con la adición de 50 μg (en 10 μL) de cloruro de sodio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

GRÁFICA 6: Influencia del NaCl en el análisis de As utilizando la mezcla de modificadores (normalizada).



El resultado muestra que para 200 µg de cloruro de sodio, se tiene una supresión de la señal en un 60%. El estudio anterior indica que para esta cantidad las especie $^{75}\text{AsCl}^+$ podría aumentar la señal del $^{75}\text{As}^+$ y no disminuir. El decremento de la señal puede deberse a lo siguiente:

1. Pérdida del analito en el tratamiento térmico mediante ETV.
2. Disminución de la energía del plasma debido a la alta concentración de sodio.
3. Dificultad de alcanzar el analizador por la presencia de altas concentraciones de concomitantes.
4. Transporte deficiente.
5. Pérdidas por condensación.

La optimización del programa puede mejorar el análisis. Sin embargo se realizó sobre las muestras reales de aguas para poder considerar las matrices verdaderas. El estudio solo permite identificar los problemas que pueden presentarse y en cierto modo la ruta para resolverlos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.5 Figuras analíticas de mérito.

Dentro de las figuras analíticas de mérito se calcularon el límite de detección y el contenido de arsénico en diferentes muestras certificadas. El porcentaje en sales varió en cada una de ellas y se realizó la optimización del programa de temperatura para cada uno de los casos. Los programas obtenidos para aguas dulces y salinas se enlistan en la sección experimental.

El estudio anterior indicó que en presencia de cantidades como 200 µg de cloruro de sodio, la señal decrecía notablemente. Por tanto se consideró necesaria una dilución en las muestras de alto contenido en sales de tal modo que se tuviera un porcentaje de recuperación más alto. El límite de detección fué calculado como se indica en el apéndice 1 y con los datos que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla no. 4. Cálculo del LD en ausencia de interferentes

	Area	Altura de pico
Blanco, n=10	x= 188 σ= 22 RSD= 11.7 3 σ= 66	177 24 13.8 72
100 µg As n=5	x= 95,289 σ= 2,064 RSD= 2.17	124,290 5635 4.45
LD (10 µL)	0.069 µg	0.069 µg
LD	6.9 ppt (µg/mL)	6.9 ppt

Para el análisis de aguas dulces solo se utilizó el modificador de paladio-magnesio 0.1 µg. Una curva de calibración simple fué requerida y los resultados se muestran a continuación:

Tabla no. 5 Análisis de aguas dulces, muestras certificadas, SLRS-2 y 1643C, n=réplicas

agua (blanco)	2272
5 ppb As	42 035 - 2272= 39 763
SLRS-2	6397 ± 2.12%
n=5	
1643 C	82.9 ± 2.5%
n=5	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis de aguas salinas se utilizó el modificador de paladio-magnesio en combinación con el nitrato de amonio. Los estándares certificados CASS-2 y NASS-2 se diluyeron 1:3. Se aplicó el método de adiciones estándar. Para cada análisis se consideraron 3 puntos. La comparación de los valores obtenidos por el método y los reportados se muestra a continuación.

Tabla no. 6 Comparación de los resultados

AGUAS DE REFERENCIA	VALOR CERTIFICADO (ppb)	VALOR OBTENIDO (ppb)	SAL ‰
SLRS-2	0.77 ± 0.09	0.80 ± 0.02	AGUA DULCE
1643c	82.1 ± 1.2	82.9 ± 1.2	AGUA SINTÉTICA
SLEW-1	0.765 ± 0.093	1.09 ± 0.02	1.16
CASS-2	1.41 ± 0.07	1.40 ± 0.03	2.92
NASS-2	1.75 ± 0.09	1.75 ± 0.09	3.5

Como se observa los valores obtenidos caen en el rango estimado por los valores certificados, comprobando que el método desarrollado es exacto y preciso. En la mayoría de las muestras certificadas el intervalo de confianza fué del orden reportado.

V.1 CONCLUSIONES EN ETAAS.

1. La señal del arsénico se ve interferida por la presencia de sulfatos y de fosfatos en la matriz.
2. La interferencia por fosfatos produce un espectro muy fino y actúa desde concentraciones pequeñas de la sal. Para 25 ppm en ausencia de modificador el porcentaje de recuperación es de tan solo un 60%.
3. La interferencia por sulfatos produce un espectro ancho y que predomina durante la mayor parte de la etapa de atomización del arsénico.
4. El uso de paladio reducido con hidroxilamina permite mejorar los porcentajes de recuperación del arsénico en presencia de interferentes, aún sin emplear programas de temperatura optimizados. Para el caso de 1000 ppm de sulfatos sin modificador se recupera un 40% de la señal, con modificador se recupera un 70%. Por otra parte, con la adición de 300 ppm de fosfatos se recupera un 50% en ausencia de modificador y un 60% utilizando el paladio.
5. El paladio reducido en presencia de clorhidrato de hidroxilamina estabiliza térmicamente al arsénico permitiendo temperaturas de pirólisis arriba de los 1200 ° C en ausencia y en presencia de interferencias. Cuando no se utiliza modificador la máxima temperatura alcanzada, sin pérdida de la señal, es de 1000 °C.
6. La optimización del programa de temperatura es fundamental para aprovechar las características que el modificador confiere al analito. Al estabilizarlo térmicamente, se pueden incrementar los tiempos de pirólisis, lo cual permite la remoción de los interferentes de manera más efectiva. Esto se observa con las especies estudiadas en el análisis de arsénico. En presencia de 300 ppm de sulfatos al emplear el modificador con un programa sin optimizar se recupera un 60% de la señal. Cuando se varía el tiempo y la temperatura de pirólisis la señal mejora notablemente y se recupera un 70%. Con sulfatos es más pronunciado el cambio. De un porcentaje de

CONCLUSIONES

recuperación del 70% para 1000 ppm de interferente y en presencia de modificador, se llega a un 96% al optimizar el programa.

7. El parámetro más importante en la optimización del programa de temperatura es la pirólisis. Incrementos de hasta 100 grados pueden llegar a ser significativos. Para 30 ppb de As en presencia de 0.3 µg de paladio hay un decaimiento de la señal en un 30% cuando se cambia de 1400 a 1500 °C la temperatura de pirólisis.
8. La atomización es importante, pero no es un paso determinante en la optimización en presencia de las interferencias. La temperatura de atomización se conserva durante todos los casos, siendo de 2100 °C para la determinación de arsénico en ausencia y presencia de concomitantes.
9. La desaparición de la señal en el blanco es indicativa de la efectividad de las condiciones de análisis utilizadas cuando se tienen matrices con altos contenidos de interferentes.
10. No es necesario utilizar 2000 veces más concentrado el paladio en relación al arsénico. Es suficiente con emplearlo en el orden de 200 a 300 veces.
11. La determinación de arsénico sin utilizar un modificador no es posible, pues se tienen pérdidas de analito que se observan al comparar las curvas de pirólisis para el arsénico solo y en presencia de modificador. Se logra recuperar al arsénico en un 30% al utilizar el modificador.
12. La metodología desarrollada es aplicable en el análisis de muestras ambientales pues los límites de detección para el arsénico caen por debajo del límite máximo permisible establecido por la EPA (Environmental Protection Agency) en 50 ppb.

V.2 CONCLUSIONES ETV-ICP-MS

1. El sistema de ICP-MS carece de un método ideal de introducción de muestra.
2. El análisis de arsénico en presencia de cloruros es imposible de efectuar utilizando nebulización neumática como fuente de introducción.
3. En ETV es posible estabilizar al analito térmicamente mediante el uso de la mezcla de modificadores paladio-magnesio 1:1 hasta 1000 ° C.
4. La mezcla nitrato de paladio-nitrato de magnesio sirve como acarreador mediante la formación de partículas que llegan al mismo tiempo al analizador másico.
5. A pesar de la posibilidad de hacer más sensible al detector en determinadas masas, puede ocurrir la interferencia física por parte de especies concomitantes que no permitan la llegada del analito al analizador.
6. En ETV es posible remover los cloruros de la matriz mediante altas temperaturas de pirólisis, llegando a tener una señal casi nula para 500 µg de cloruro de sodio en el análisis en ausencia de arsénico.
7. El uso del nitrato de amonio es indispensable para el análisis de arsénico en concentraciones altas de cloruros. El cloruro de amonio se forma en la etapa de pirólisis y escapa del sistema de vaporización.
8. La efectividad del nitrato de amonio para remover los cloruros depende del tiempo que se le permita interactuar durante la pirólisis. A mayor tiempo, mejores condiciones.
9. En presencia de arsénico no se pueden emplear tiempos muy largos de pirólisis, en ausencia de modificador pues puede presentarse la pérdida de analito debido a la volatilidad del elemento.

CONCLUSIONES

10. En muestras de alto contenido de cloruro de sodio se tienen dos efectos sobre el análisis de arsénico. Primero se forma la especie con el argón de masa 75, misma masa que el arsénico. Segundo, se introducen altas cantidades de sodio, metal fácilmente ionizable, por lo que las características del plasma cambian (principalmente su energía).
11. La mezcla de modificadores empleada no elimina al sodio que se introduce.
12. El arsénico no puede ser analizado cuantitativamente en presencia de cantidades mayores a 200 µg de cloruro de sodio.
13. El análisis de arsénico en ausencia de cloruros tiene un límite de detección muy pequeño (6.9 ppt).
14. Es fundamental optimizar el programa de temperatura para las muestras reales.
15. El análisis de arsénico en aguas dulces permite programas de temperatura con tiempos muy cortos gracias a la ausencia de cloruros.
16. En el análisis de muestras salinas es necesaria la dilución por lo menos en un factor de tres por lo que se pierde sensibilidad.
17. La metodología desarrollada es aplicable en análisis de muestras ambientales, detectando concentraciones muy pequeñas (unidades de ppb) en presencia de interferentes.

BIBLIOGRAFÍA

Artículos

- Alvarez-Cabal, E.; Wróbel, K.; Sanz-Medel, A; *JAAS*; **1995**, 10, 149
- Bauslaugh J.; Radziuk, B.; *Anal Chim Acta*, **1984**, 165, 149
- Beach, L.M.; Retterberg, T. M. *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* , **1989**, 4, 427
- Benson, A. A.; Cooney J.M. *Journal of plant nutrition*, **1981**, 3, 285-287.
- Bertenshaw, M.P., Wheatstone, K.C., *Analyst* , **1981**, 106, 23
- Bozsai G., Schlemmer, G.; Grobowski, Z.; *Talanta*, **1990**, 37, 6, 545
- Bright, D.A.. *Science of the total Environment*, **1994**, 155, (3) 237-252.
- Byrne, J.P.; Chakrabarti, D. C.; Gregoire, M.; Lamoureux T. Ly, *J. Anal Atomic Spec.* **1992**, 7, 371
- Byrne, J.P., Chakrabarti, D. C.; Gregoire, M.; Lamoureux T. Ly, *J. Anal. Atomic. Spec.*, **1993**, 8, 599
- Cabon, J.Y., Bihan, A.E., *Anal. Chim. Acta* , **1987**, 198, 87
- Caruso, J. Carey, J. *Critical Review In Analytical Chemistry*, **1992**, 23, (8), 397-439.
- Caruso, J., Olson, L., *Spectrochimica Acta Part B*, **1995**, 50, (4-7), 335-368.
- Carey, J., Caruso, J.A., Cleland, S.L., Olson, L.K., *JAAS*, **1994**, 9, 975
- Carey, J.F.; Caruso, J., *Spectrochimica Acta Part B*, **1991**, 46, 13, 1711-1721.
- Cervera, M. L., *Fresenius journal of Analytical Chemistry*, **1994**, 348, 5-6, 331-340.
- Chatterjee, A., *Analyst*, **1995**, 120, (3), 643-650.
- Creed, J.; Martin, T.; Lobring, L.; O'Deli, J; *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 102.
- Cullen, W.R.; Herrig, F.G.; Nelson, J.C. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, **1994**, 52, 171-175.
- Cullen, W.R. *Chemosphere*, **1994**, 28, (5), 1009-1019.
- Davidson, R.A., *Applied Spectroscopy*, **1994**, 48, 7, 796
- Delgado-Morales, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1994**, 64, (3), 203-220
- Edlger, R. D., y Beres, S. A.; *Spectrochim. Acta*, **1992**, 47B, 1223.
- Edlger, R.D.; Peterson, G. E.; Kerber, J.D.; *At. Absorpt. Newsllett.*, **1974**, 13, 61.
- Edmonds, A. *Mar. Poll. Bull.*, **1981**, 12, 92-96
- Grégoire, D. C. et al. *Spectrochimica Acta Part B*, **1995**, 50, (4-7), 425-44.

BIBLIOGRAFÍA

- Grégoire, D.C.; Al-Maawali, S. and Chakrabarti C.L. *Spectrochim. Acta Part B*, **1992**, 47, 1123
- Gwendy, E. M.; Pelchat, J. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1988**, 3, 791-797
- Halliday, M.C.; Houghton, C.; Ottaway, J.M.; *Anal. Chim. Acta*, **1980**, 119, 67
- Hamaski, T.J. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **1995**, 25, 1, 45
- Hasegawa, H. *Analytical Chemistry*, **1994**, 66, (19), 3247-3252.
- Houk, R.S. *Analytical Chemistry*, **1986**, 58, (97A), 200-206.
- Hughes, K. *Environmental carcinogenesis and ecotoxicology reviews-part C*, **1994**, 12, (2), 145-159
- Hulmston, P.; Hutton, R.C. *Spectroscopy*, **1991**, 6, (1), 35-38
- Hwang, C.J. *Analytica Chimica Acta*, **1994**, 289, (2), 205-213
- Inoue, Y. *Bunseki Kagaku*, **1995**, 44, (3), 203-208
- Jacobson, B. E., Lockitch., *Clin. Chem.* **1988**, 34, 709
- JIn Jung -Zhu; Ni Zhe-ming; *Can J. Spectrosc.*, **1992**, 26, 219
- Kawabata, K. *Applied Organometallic Chemistry*, **1994**, 8, (3), 245-248.
- Koreckova, J. *Collection of czechoslovak chemical communications*. **1994**, 59 (5), 1030-
- Lawrence, J.F.; Michalik, G.; Tam G.; Conacher, H.B.C. *J. Agric. Food Chem.*, **1986**, 34, 315-319.
- Larsen, E.H. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1994**, 9, (10), 1099-1105
- Le, X.C. *Talanta*, **1994**, 41, (4), 495-502
- Louie, H. and Soo, Y. P. *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 557
- Marawi, I.; Jiansheng, W.; Caruso, J.A.; paper 291. Annual meeting of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies, Philadelphia, PA **1992**
- Masscheleyn, P.H.; Delaune, R.D.; Patrick, W.H. *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, 25, 305-308
- Michel, P. *Oceanologica Acta*, **1993**, 16, (5-6), 585-591.
- Momplaisir, G.M. *Analytical Chemistry*, **1994**, 66, (20), 3533-3539.
- Morgan A.J., *Cell Biology International*, **1994**, 18, 9, 911-914

- Mukai, H. Y.; Ambe, T.; Muku, K.; *Nature*, **1986**, 324, 239-241
- Nissen, P.; Benson, A.A.; *Physiol. Plant*, **1982**, 54, 446-450.
- Ohta, K; Susuki, M.; *Talanta*, **1978**, 25, 160
- Park, C.J.; Van Loon, J.C. *Analytical Chemistry*, **1987**, 59, 2191-2196
- Parris, G.E.; Brinckman, F.E. *Environ Sci. Technol.*, **1976**, 10, 1128-1134
- Pontius, F.W. *Journal american water works association*, **1994**, 86, (9), 52-63
- Qiao, H.; Tariq, M.; Denneth, W. J. *Spectrochim. Acta part B*, **1993**, 48, 12, 1495-1503.
- Rude, T.R., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **1994**, 350, (1-2), 44-48
- Santosa, J.R., *Applied Organometallic Chemistry*, **1994**, 8.3, 273-283
- Saraswati, R. *Analyst*, **1995**, 120, (1), 95-99
- Sheppard, B. S.; Caruso. J.A.; Heitkemper, D.T.; and Woinik, K.A, *Analyst*, **1992**, 117, 971
- Sheppard, B.S.; Corns, W.T.; Ebdon, L.Hill, S.; and O'Neill P. *J. Anal. Atomic Spectrosc.* **1992**, 8, 691
- Schlegel, D. *Journal of Chromatography*, **1994**, 683, (1), 261-267
- Slavin, W.; Carnick, G.R; y Mannig D. C.; *Anal. Chem.* **1982**, 45, 621
- Sturgeon, R.E.; Grégoire, D. C.; *Spectrochim. Acta Part B*, **1994**, 49, (12-14), 1335-1345
- Sturgeon, R.E.; Grégoire, D.C.; *Spectrochim. Acta Part B*, **1993**, 48, 1347
- Sturgeon, R.E.; Wille, S. N, Sproule, P.T.; Berman, S. S.; *Spectrochim. Acta*, **1989** 44B 687.
- Styris, D.L. and Prell, L.J. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 503-507
- Thomas, D.J., *Environmental Geochemistry and Health*. **1994**, 16, (3-4), 107-111
- Thomasen, Y., Saeed, K., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 130, 281
- Torraiba, R. *Analysis*, **1994**, 22, (10), 478-482
- Tsalev, Dimiter., Vera, Y., Slaveykova y Mandujukov., *Spectrochimica Acta Rev.*, **1990**, 13,3,223
- Ure, T.A.M.; Butler, L.R.P; L'vov, B.V., Rubeska, Y.; Sturgeon R., *Pure and Applied Chemistry*, **1992**, 2, 253-259

- Vanhoe, H. *Journal of trace elements and electrolytes in health and disease*, 1993, 7, (3), 131-139
- Vanhoe, H. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994, 9, (3), 177-185
- Vanhaecke, F.; Boonen, S. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1995, 10, 81-87.
- Vilev, V.T. *Eurasian Soil Science*, 1994, 8, (3), 245-248
- Voth-Beach L., Shrader, D., *JAAS*, 1987, 2, 45.
- Voth-Beach L., Shrader, *Spectroscopy*, 1986, 1, 49.
- Walsh, P.R.; Fasching, J.L.; Duce, R. A.; *Anal. Chem.*, 1976, 48, 7, 1912
- Wibust, G.; Langmyhr, F. J., *Anal Chim Acta*, 1983, 151, 179
- Welz, B., Sucmanova, M. *Analyst*, 1990, 118, 1425-1432
- Welz, B. y Schlemmer, G., *Spectrochim. Acta*, 1986, 41B, 1, 1167
- Welz; B.; Schlemmer G.; Mudakavi, J. R., *Journal of Analytical Chem.* 1988, 3, 63-97
- Welz; B.; Schlemmer G.; Mudakavi, J. R., *Journal of Analytical Chem.* 1992, 7, 1257-125

Libros de texto y tesis.

- Adams, F., Gijbels, R., Van Grieken, R. *Inorganic Mass Spectrometry*, 1991, John Wiley and Sons, 257-300
- Akbar, M., Gollightly D. W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, VCH, 551-612.
- Buat-Menard, P. *Changing Metal Cycles and Human Health*, 1984, 43-69.
- Chilvers, D. C.; Petersen, P.J. *Global cycling of arsenic*. 1987, Elsevier Publishers, 279-301.
- EPA., *Health Assessment document for inorganic arsenic*, 1984, Report, EPA-625/3-87/013 como se mencionó en *Arsenic and its compounds*, 1993, Reporte 12 del departamento de salud, Canada.
- Demayo, A. *Guidelines for Surface Water Quality V.1*, 1979, Environment Canada.
- Normas ecológicas, 1993, Gaceta ecológica, Secretaría de Pesca y del Medio Ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

- Ortiz-Monasterio F., Cortinas de Nava, C., Maffey Garcia L., *Manejo de los Desechos Industriales Peligrosos en México*, 1987, Fundación Universo Veintiuno, A.C., México.
- Padilla Martínez, Kira; *Influencia de algunos modificadores de matriz sobre la señal atómica de Ge(III) y Ge(IV) en matrices complejas en espectrometría de absorción atómica electrotrémica*. Tesis de licenciatura, Mayo de 1995, Facultad de Química, UNAM
- Esteban Luis, *La Espectrometría de Masas en Imágenes*, 1993, ACK editores.
- Beaty, R., Kerber, J.D., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, 1993, Perkin Elmer, USA.