



Determinación selectiva de especies inorgánicas de arsénico

Autores:

Liliana Valiente^{a,b}; Emiliano Romero Ale^b; Patricia Smichowski^{b,c}

a- Cequipe, Laboratorio de Análisis de Trazas - INTI

b- Universidad Argentina J. F. Kennedy

c- División de Actividad Química - CNEA

El presente trabajo fue realizado en el marco de los Proyectos de Investigación de la Universidad Argentina John F. Kennedy, y será presentado en el Sixth Rio Symposium on Atomic Spectrometry a realizarse en Diciembre de 2000 en Chile.

1. Introducción

Diferentes compuestos de arsénico se utilizan para la preparación de insecticidas, herbicidas, fungicidas, manufactura de pigmentos, semiconductores, cerámicos. Por esto el mismo constituye un severo riesgo tanto en el ámbito ocupacional como medioambiental. Sumada a la contribución antropogénica está la contaminación natural: en el norte de nuestro país estudios geoquímicos de aguas subterráneas han detectado concentraciones de arsénico del orden de $\mu\text{g/mL}$, como resultado del lixiviado de vidrios volcánicos.

Está ampliamente reconocido en el ámbito científico que la determinación total de este elemento es insuficiente debido a la distinta toxicidad que las especies presentan; por ejemplo, el As(III) es más tóxico que el As(V). Es por esto necesario contar con métodos analíticos de alta sensibilidad para su especiación. El método propuesto cubre estas necesidades, y además resulta sencillo y económico.

Parte I

DETERMINACIÓN SELECTIVA DE As(III) y As(V)

Con el objetivo de poder determinar solamente una especie en presencia de la otra se busca encontrar a qué concentración de ácido se obtiene la mayor señal de una sola de ellas, de forma tal que la señal perteneciente a la otra sea despreciable ante la primera.

Para determinar esto se utilizaron distintas concentraciones de los ácidos en estudio, variando las mismas y manteniendo constantes las concentraciones de las especies a determinar, tratando ambas por separado para poder así obtener una señal diferencial de cada una de ellas.

Dada la mayor eficiencia de generación del hidruro a partir de la especie As(III), se ha utilizado una cantidad de As(V) tres veces mayor a la de la especie As(III) para obtener una señal apreciable.

El parámetro de seguimiento ha sido la relación porcentual de señales As(V)/As(III): a menor valor, mayor el grado de separación.

Luego de encontrada la concentración que permite lograr lo explicado, se optimizaron otros parámetros, como ser caudales de Ar y velocidad de bombas.

Parte II

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL: ÁCIDO TIOGLICÓLICO vs. PRE-REDUCCIÓN

Para la determinación en conjunto de ambas especies de As, la bibliografía del equipo recomienda un tratamiento de pre-reducción para efectuar así la conversión de la especie As(V) a As(III). Esto es debido a lo antes mencionado sobre el bajo rendimiento de formación del hidruro a partir de la especie As(V).

El ácido tioglicólico a una concentración 25mM ha permitido obtener un comportamiento similar para ambas especies, rindiendo en una señal comparable para las mismas, y que al mismo tiempo es alta. Esto estaría permitiendo la determinación conjunta de ambas especies, lo que resultaría en una alternativa rápida y eficiente al tratamiento convencional.

Para esto se ha propuesto comparar ambos tratamientos.

Parte III

Determinación de As(III) y As total en matrices reales utilizando los métodos propuestos

a) Determinación de As(III)

Se ha visto que para determinar arsénico solamente como As(III) en presencia de As(V) ha resultado útil el ácido acético en una concentración 0,5M.

Para verificar la performance del mismo en condiciones no ideales se han utilizado tres matrices reales, a las cuales se les ha hecho un agregado de ambas especies de As, tal que resulten soluciones con 2 ng/mL de cada una.

Se han realizado curvas de calibración independientes para As(III) y As(V). Las concentraciones de las muestras se hallaron contra la curva de As(III). La curva generada para As(V) no ha mostrado respuesta.

2. Resumen

El objetivo del trabajo apunta al estudio del comportamiento que presentan las especies As(III) y As(V) al utilizarse distintos ácidos como medio de reacción durante la generación del hidruro de arsénico, para así poder proceder a su determinación selectiva mediante la técnica de Absorción Atómica con Generación de Hidruros con Inyección Automática de Flujo. Los ácidos utilizados fueron: clorhídrico, acético, cítrico y tioglicólico. Asimismo se procede a la elección del medio apropiado para la determinación de ambas especies como arsénico total.

Para la determinación de la especie As(III) ha resultado eficiente el ácido acético, mientras que para la determinación de ambas como arsénico total resulta eficiente el ácido tioglicólico. Las concentraciones óptimas de los medios han sido determinadas, como así también se han optimizado otras variables como el flujo de argón y la longitud del coil de reacción.

3. Instrumentación

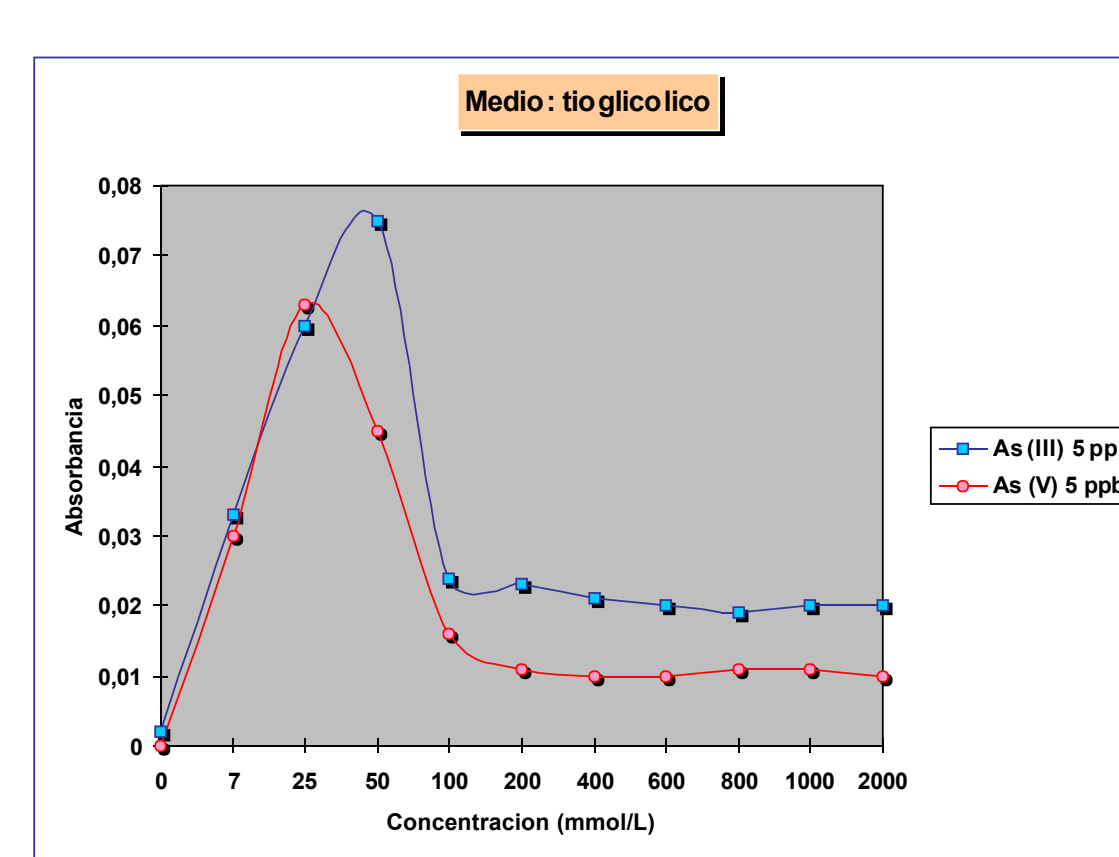
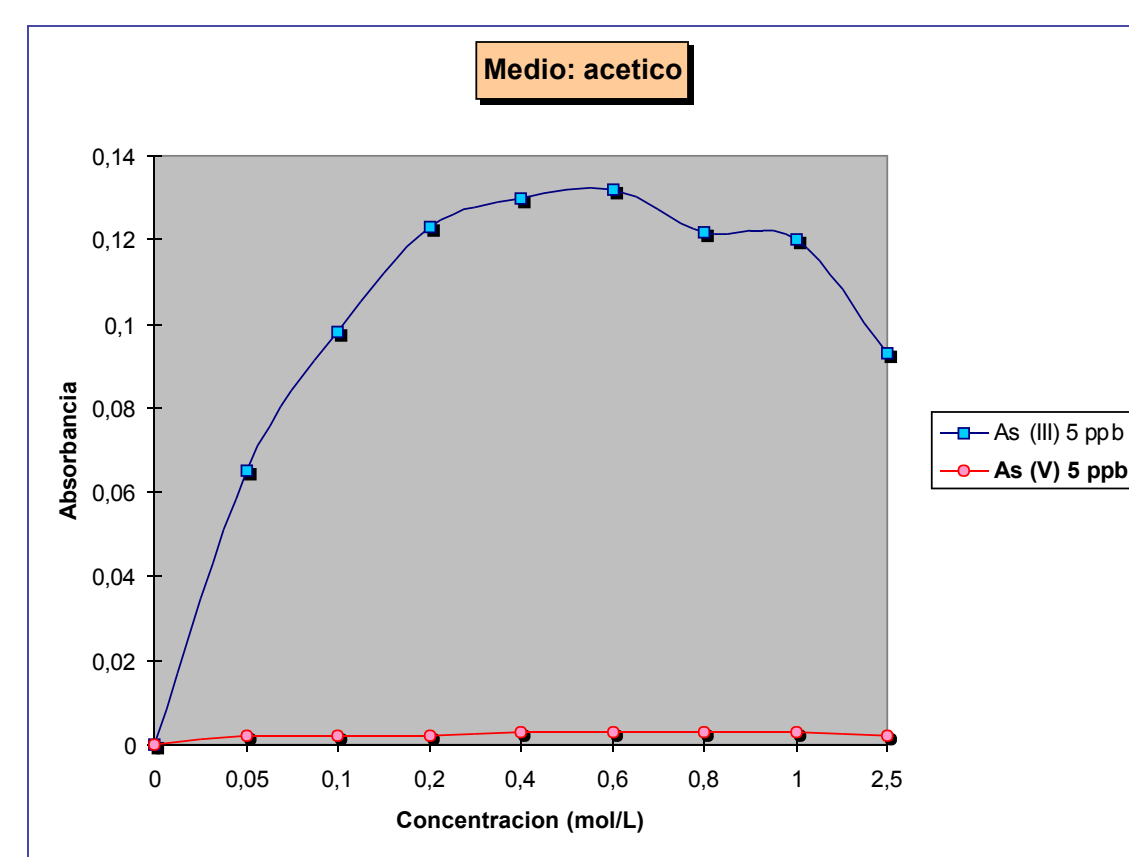
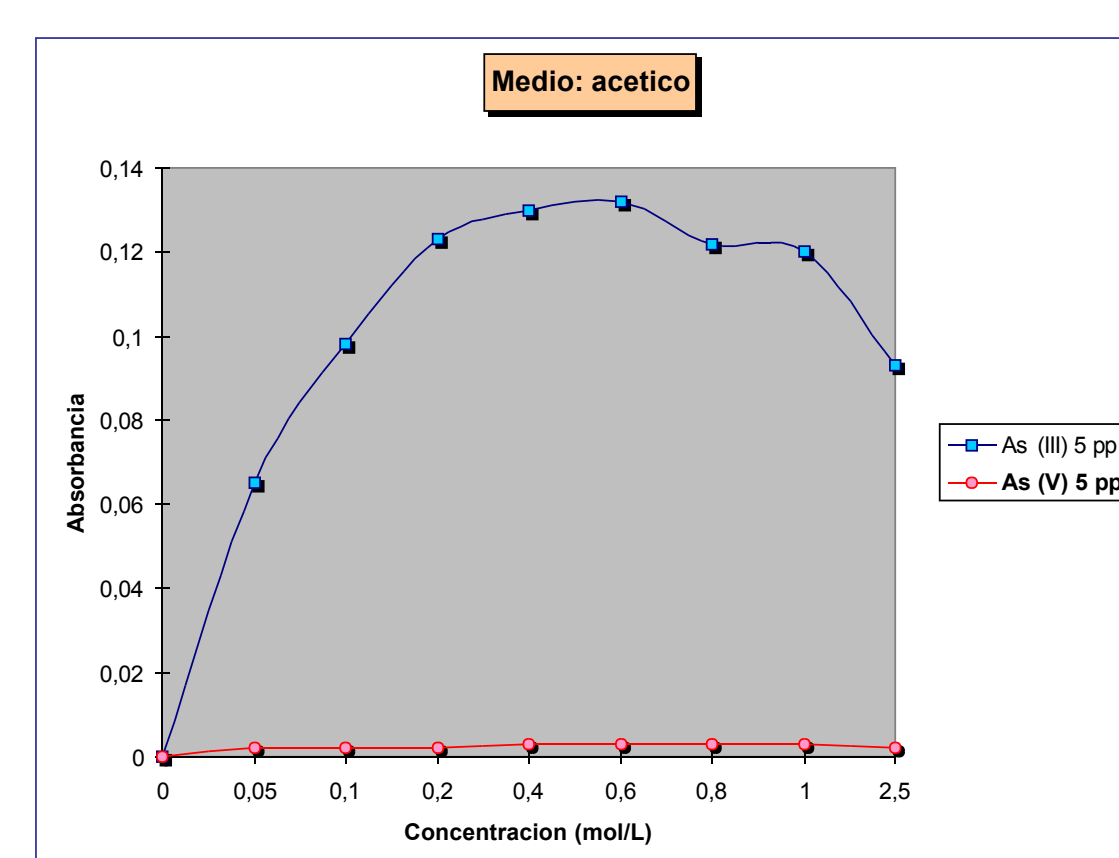
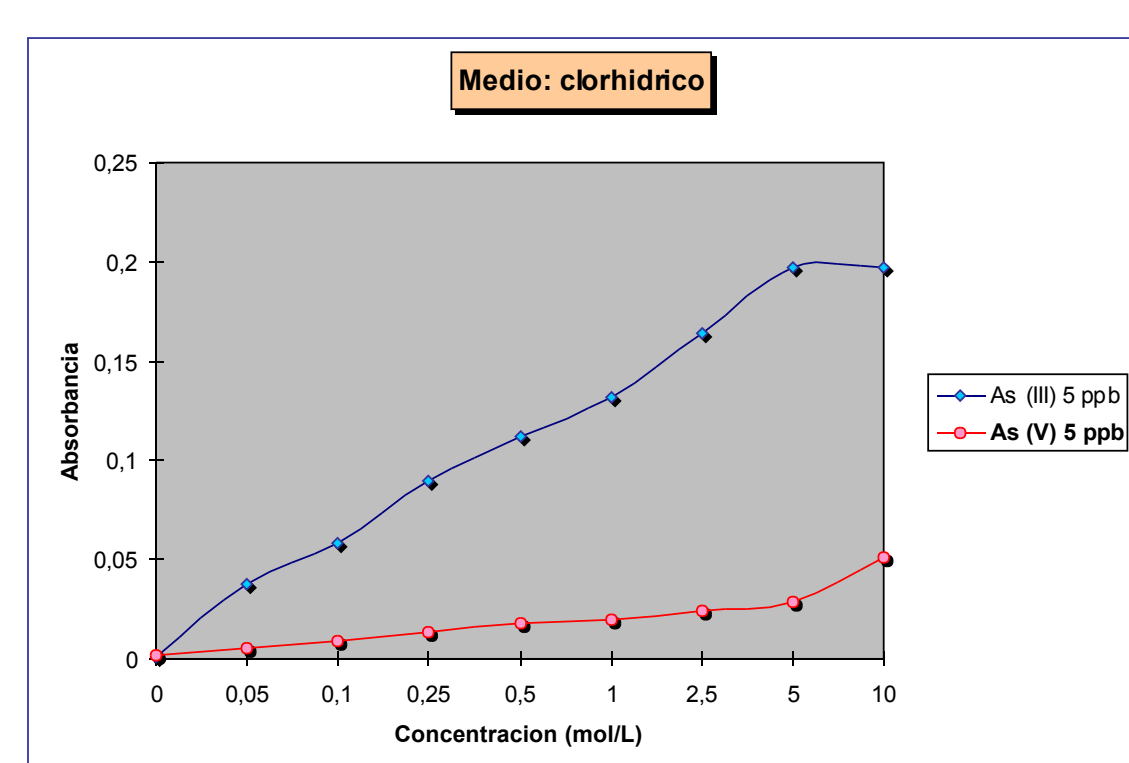
- Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5100 ZL, con accesorio de Inyección de Flujo FIAS-400, y celda para medición de hidruros con horno de calentamiento.
- Lámpara de descarga sin electrodos.

4. Reactivos

- Sol. stock As(III) preparada de As_2O_3 , Riedel de Haen -1000 ppm
- Sol. stock As(V) preparada de As_2O_5 , Titrisal Merck -1000 ppm
- Ácido clorhídrico 37% (p/p) - E.M. (p.a.)
- Ácido acético glacial 99-100% (p/p) - Merck (p.a.)
- Ácido tioglicólico - Merck (p/a)
- Ácido cítrico - Mallinckrodt (p/a)
- Ácido ascórbico, yoduro de potasio, borohidruro de sodio, hidróxido de sodio - Merck (p.a.)
- Agua destilada de conductividad < 2 $\mu\text{S/cm}$

Los resultados iniciales han determinado que lo propuesto se alcanzaba cuando las condiciones del medio eran las siguientes:

Ácido	Concentración	Relación % (V)/(III)
Clorhídrico	5 M	15
Acético	0,4-0,6 M	2
Tioglicólico	25 mM	105
Cítrico	4% (m/v)	35



COMPARACIÓN INTRA-MÉTODO / INTER-ESPECIE

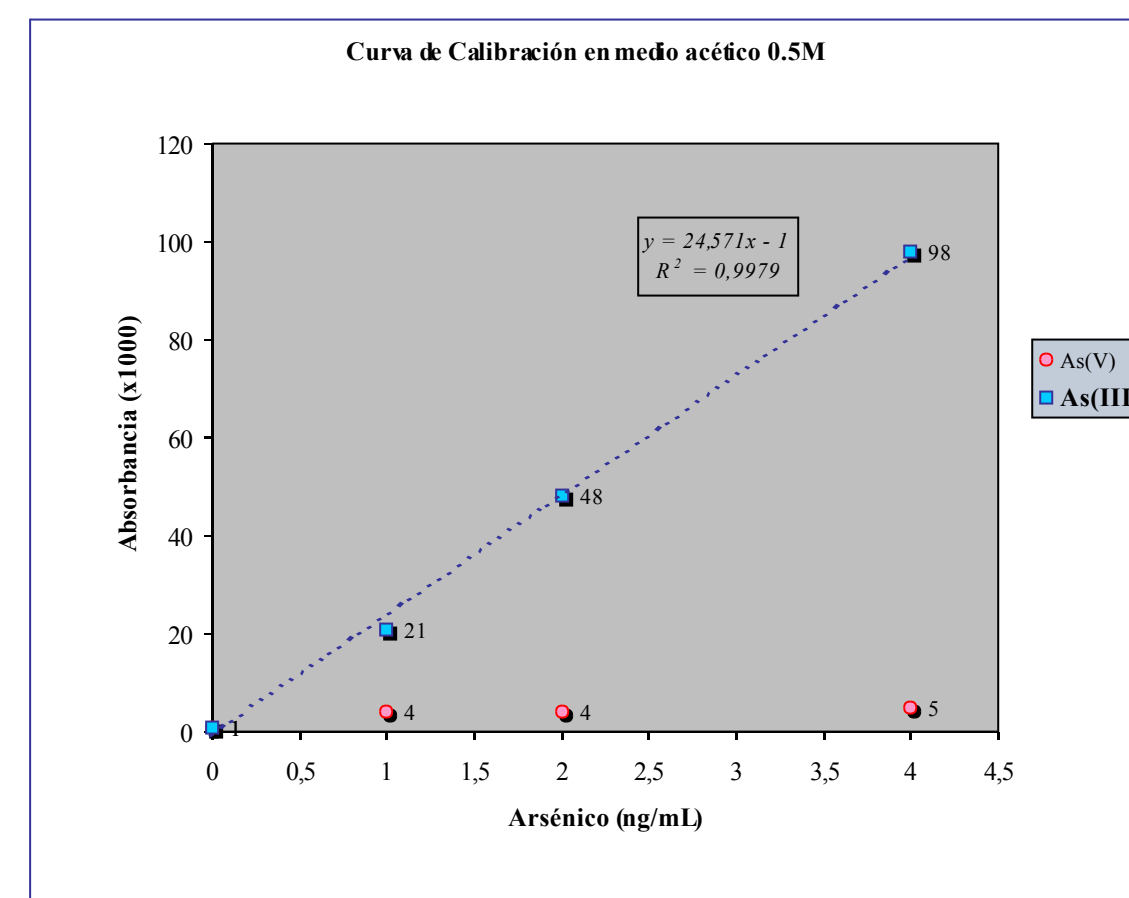
Mediante la realización de una curva de calibración se han comparado las señales de absorbancias de ambas especies para un mismo tratamiento. Los resultados se muestran a continuación, seguidos a través de la relación porcentual de absorbancias As(V)/As(III), o porcentaje de eficiencia. Se acepta que la señal del 100% corresponde a la especie As(III).

Pre-reducción (KI / ác. ascórbico)		Ácido tioglicólico	
As ($\mu\text{g/L}$)	% de eficiencia	As ($\mu\text{g/L}$)	% de eficiencia
1	97	1	93
2	98	2	104
4	96	4	102

COMPARACIÓN INTER-MÉTODO / INTRA-ESPECIE

Mediante la realización de una curva de calibración se han comparado las señales de absorbancias de una misma especie para distinto tratamiento. Los resultados se muestran a continuación, seguidos a través de la relación porcentual de absorbancias pre-reducción/ácido tioglicólico, o porcentaje de eficiencia. Se acepta que la señal del 100% corresponde al tratamiento de pre-reducción.

As(III)		As(V)	
As ($\mu\text{g/L}$)	% de eficiencia	As ($\mu\text{g/L}$)	% de eficiencia
1	88	1	85
2	94	2	100
4	79	4	84

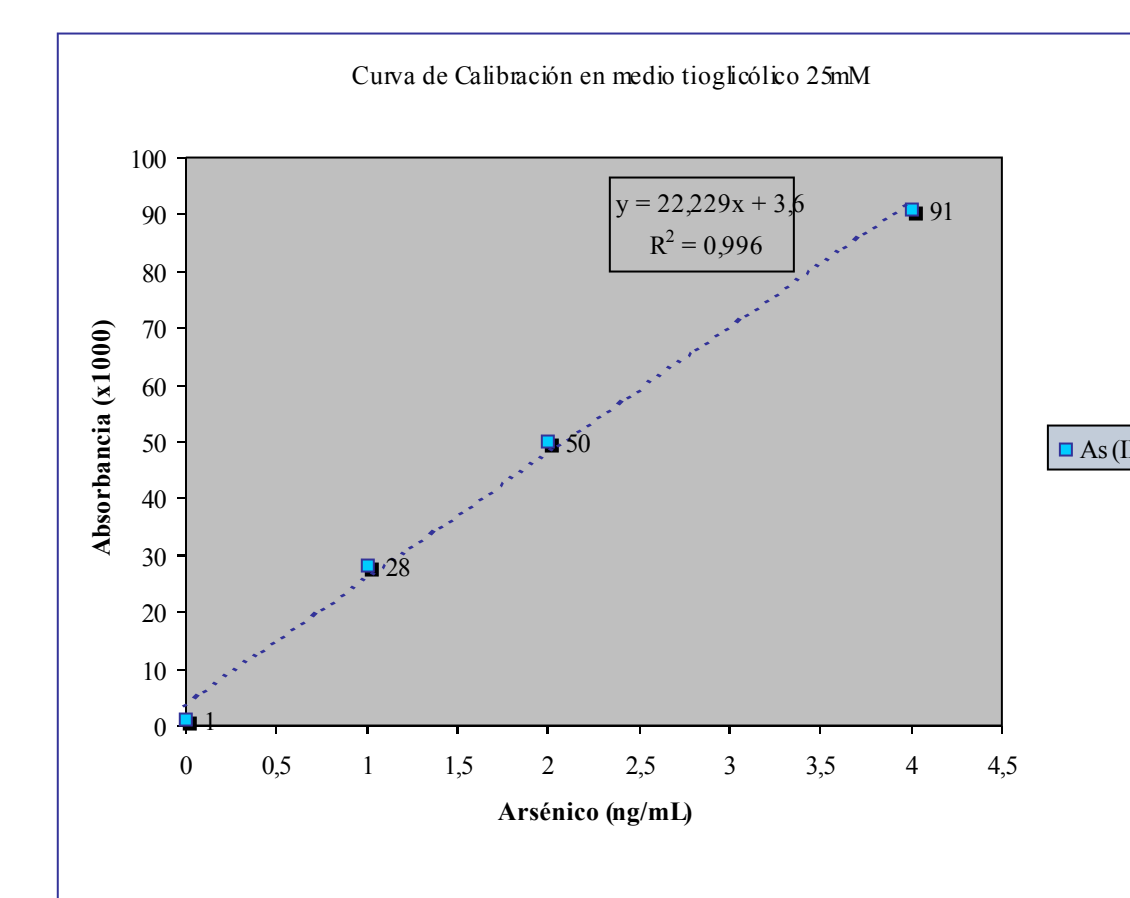


b) Determinación de As total

Se ha visto que para determinar arsénico total ha resultado útil como alternativa al tratamiento de pre-reducción el ácido tioglicólico en una concentración 25mM.

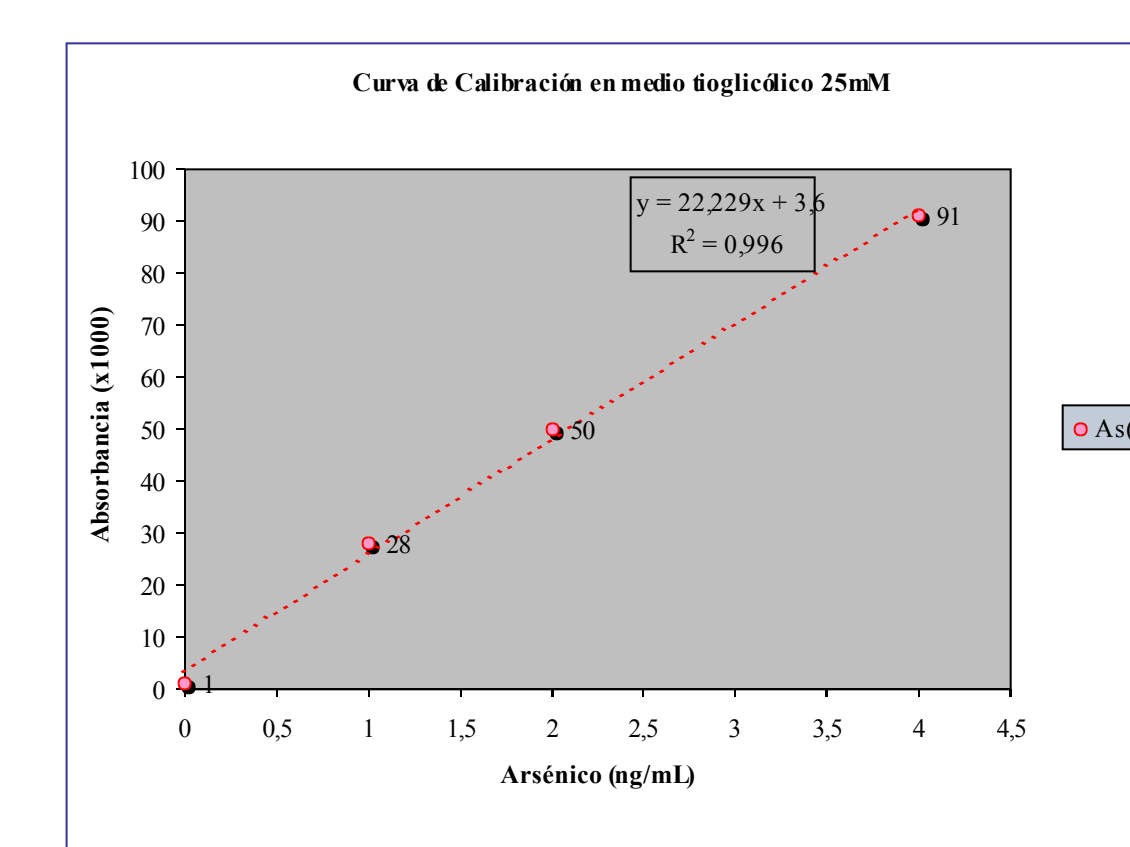
Matrices reales se han utilizado como muestras, a las cuales se les ha hecho un agregado de ambas especies de As, tal que resulten soluciones con 1 ng/mL de cada una.

Se han realizado curvas de calibración independientes para As(III) y As(V), hallando las concentraciones contra ambas.



Muestra	Concentración hallada (ng/mL)	% de recuperación
Agua de red	2,2	100
Pozo 1	2,0	90
Pozo 2	2,0	95

Muestra	Concentración vs. curva As(III) (ng/mL)	Concentración vs. curva de As(V) (ng/mL)	% de recuperación
Agua de Red	1,9	1,8	90
Pozo 1	1,8	1,7	90
Pozo 2	1,8	1,6	85



Conclusiones

- El ácido acético en una concentración 0,5M permite la especiación de arsénico como As(III) al cumplir con los dos requisitos esenciales fijados de antemano:
 - que la especie As(V) no reaccione de manera que interfiera en la determinación de la especie As(III);
 - que las señales obtenidas para el As(III) sean comparables a las que habitualmente se obtienen para esos rangos de concentración con la metodología convencional.
- Para el ácido clorhídrico, en concentraciones hasta 5M se obtienen señales quizá mejores que para con el ácido acético, pero no se obtiene el grado de separación que sí proporciona el ácido acético.
- Si bien el ácido acético no rinde en las mejores señales, se pone en juego el peso de la otra condición (separación de especies) perdiendo así algo de sensibilidad pero ganando en eficiencia de separación.
- En ácido cítrico se observa un comportamiento similar al que se da con el ácido clorhídrico, al menos en lo que a sensibilidad se refiere: las señales son altas, pero el grado de separación no es bueno; incluso es mejor el que se obtiene con ácido clorhídrico.
- Definitivamente el ácido tioglicólico no es eficiente como medio de reacción para la especiación, aunque sí resulta muy útil en una concentración 25mM al momento de determinar concentraciones totales de ambas, resultando ser una alternativa rápida y eficiente al tratamiento convencional de pre-reducción. Las señales rendidas por el tratamiento alternativo son comparables al tratamiento convencional, alcanzando entre el 80% y el 100% de los valores de absorbancia arrojados por ésta.
- La metodología desarrollada se probó en matrices reales, agua de red y efluentes cloacales, obteniéndose porcentajes de recuperación de entre el 85% y 100%.
- La determinación selectiva de especies inorgánicas de As puede realizarse de la siguiente manera:
 - se determina As total utilizando ácido tioglicólico;
 - en medio acético se determina As(III);
 - el As(V) se calcula por diferencia.

Los límites de detección y cuantificación obtenidos son:

Límite (ng/mL)	As(III) con ácido acético	As(III) -Ácido tioglicólico	As(V) -Ácido tioglicólico
Detección (3 σ blanco)	0,1	0,1	0,1
Cuantificación(10 blanco)	0,3	0,3	0,3