

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2015

Congreso Internacional de Química de la
Universidad Autónoma Metropolitana,
Unidad Azcapotzalco



2015 AÑO
INTERNACIONAL
DE LA LUZ



2015
Año Internacional
de los Suelos

Universidad
Autónoma
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

Contenido

DIRECTORIO	1
INSTITUCIONES ORGANIZADORAS	3
PATROCINADORES	4
COMITÉ ORGANIZADOR	5
PRÓLOGO	7
EDITORIAL	9
SEMBLANZAS DE LOS CONFERENCISTAS MAGISTRALES	10
COMITÉ DE ARBITRAJE	15
CURSOS PRECONGRESO	20
"Nanotecnología, nanomateriales y aplicaciones"	20
"Biorremediación de suelos contaminados por compuestos xenobióticos".....	20
"Imágenes y recursos visuales para enseñar química"	21
CONFERENCIAS MAGISTRALES	22
Plataformas basadas en grafeno para aplicaciones en biosensores.....	22
Fundamentos de la rehabilitación de las selvas en México	22
Aplicaciones de la cristalografía de rayos-X.....	22
¿Cómo se controlan las plagas de insectos sin plaguicidas químicos?.....	22
La imagen en la enseñanza de la química	22
Biodegradación de contaminantes emergentes por hongos	22
Avances en microscopía confocal	22
ACRÓNIMOS DE LAS SUBTEMÁTICAS	23
PROGRAMA	24
SECCIONES POR TEMÁTICA	73
Sección 1. Educación Química	73
Educación Química	73
Sección 2. Química Ambiental	73
Calidad del Agua.....	73
Calidad del Aire.....	73
Química Ambiental	73
Química Analítica.....	73
Química de Suelos.....	73
Residuos Peligrosos.....	73
Tratamiento del Agua.....	73

Química Ambiental de Compuestos Orgánicos	73
Sección 3. Química de Materiales	73
Catálisis	73
Cerámicos	73
Cristaloquímica	73
Electroquímica.....	73
Fisicoquímica	73
Ingeniería Química	73
Nanoquímica	73
Polímeros.....	73
Química Inorgánica	73
Química Orgánica.....	73
Química del Petróleo	73
Química Teórica.....	73
Sección 4. Química de la Vida	73
Bioquímica	73
Biotecnología.....	73
Microbiología	73
Química de Alimentos.....	73
Química de Medicamentos y Salud.....	73
Química de Productos Naturales	73

QANALI 1506

Evaluación de Agentes Enmascarantes para Abatir Interferencias en la Determinación de Plomo por Generación de Hidruros-Fluorescencia Atómica

Beltrán Piña Blanca Gladiana¹, Leal Quezada Luz Olivia¹
Ferrer Trovato Laura Daniela², Cerdà Martín Víctor²

¹Departamento de Medio Ambiente y Energía. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, CP 31109.

²Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, Cra. Valldemossa Km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, España.

luz.leal@cimav.edu.mx

Fecha de aceptación: 31 de julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La determinación de plomo mediante la generación de hidruros-fluorescencia atómica (HG-AFS) presenta el problema de interferencias. Con el objetivo de minimizarlas, el efecto de agentes enmascarantes (MA) como KI, L-cisteína y 1,10-fenantrolina fue estudiado en ausencia y presencia de especies interferentes (As, Cr, Cu y Fe). Las mediciones de plomo fueron realizadas a través de la técnica HG-AFS. La linealidad de las curvas de calibración no fue afectada por la adición de los MA. El KI en la solución reductora disminuyó las interferencias de concentraciones de As y Cu. 1,10-fenantrolina mostró un buen efecto sobre la interferencia por As. El Cr y Cu fueron los interferentes más serios. El hierro no ocasionó ninguna interferencia en los experimentos. Se estableció el límite tolerable máximo para cada uno de los iones interferentes. La precisión del método analítico fue probada mediante la determinación de niveles traza de plomo en un material de referencia certificado (BCR-610, agua de pozo) y la adición de KI como MA.

Palabras clave: agentes enmascarantes, KI, L-cisteína, 1,10-fenantrolina, FIA-HG-AFS.

ABSTRACT

The greatest problem with the Pb-determination by hydride generation (HG) technique is the interference from foreign ions present in matrix samples. In order to minimize these interferences, the effect of masking agents such as KI, L-cysteine and 1,10-phenanthroline was studied in absence and in presence of selected interfering species (As, Cr, Cu and Fe). The Pb-determinations were performed by HG-AFS system. The linearity of calibration graphs was not affected by the addition of the MA. The use of KI in the reducing solution, diminishes interferences from concentrations of As and Cu. 1,10-phenanthroline showed a positive effect on the interference by As. Moreover, Cr and Cu appeared to be the most serious interfering ions. Fe not presented any interference in the experiments. It was established the maximum tolerated level of the foreign ion tested in presence of MA. The accuracy in the determination of lead at trace levels in BCR-610 (groundwater) certified reference material was reached using KI as MA.

Key words: masking agents, KI, L-Cysteine, 1,10-phenanthroline, FIA-HG-AFS.

INTRODUCCIÓN

La determinación de concentraciones ultra-trazas de plomo en muestras ambientales juega un papel importante en el monitoreo de la contaminación (Soylak *et al.*, 2002). Entre las técnicas utilizadas para medir plomo, la espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) ha sido ampliamente utilizada como técnica de detección para el análisis de diferentes tipos de muestras ambientales y biológicas (Karadjova *et al.*, 2007, Wu *et al.*, 2007). Sin embargo, para mejorar la sensibilidad de la AFS se utiliza la técnica de generación química de especies volátiles (chemical generation of volatile species, CHG), (Dedina y Tsalev, 1995). en los últimos 10 años, el acoplamiento de la CHG con diferentes sistemas de detección se ha incrementado y extendido a múltiples aplicaciones (muestras de alimentos, ambientales y biológicas) Pohl *et al.*, 2014). Una ventaja adicional de la CHG es la separación del analito en forma de vapor químico de la matriz acuosa de la muestra (Ay y Henden, 2000, Kumar y Riyazuddin, 2010). Además, es posible acoplar esta técnica a un sistema de análisis en flujo (flow injection analysis, FIA), lo que permite obtener una buena sensibilidad en la detección; además, es de fácil y rápida operación (Leal *et al.*, 2006).

La CHG de As, Sn, Sb, Cd, Se, Hg y Pb (D'ulivo *et al.*, 1991) se lleva a cabo utilizando un reactivo llamado tetrahidrobórato, (THB)(sodio o potasio) en un medio ácido (HCl, HNO₃), el cual es capaz de producir complejos llamados boranos (Bolea *et al.*, 2001). por otra parte, especies volátiles provenientes de metales de transición como Fe, Cu y Cr también pueden producirse y pueden formar coloides o macro precipitados ((Feng *et al.*, 2005, Matousek, 2007).

En el caso de Pb, la generación del plumbano (PbH₄) se lleva a cabo utilizando THB en combinación con ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CH₆)]), que es uno de los aditivos más utilizados para mejorar la eficiencia de la reacción (Dedina y Tsalev, 1995, Vereda *et al.*, 2006). la generación del plumbano es difícil y diferente a otros elementos formadores de hidruros, debido a que es altamente susceptible a sufrir interferencias, las cuales pueden ser producidas por iones interferentes (As, Cu, Fe y Cr) presentes en las matrices de las muestras. el PbH₄ sólo puede generarse en la presencia de agentes oxidantes, quelantes y/o agentes enmascarantes (Zheng *et al.*, 2009). Estos aditivos son sustancias químicas que son adicionadas al sistema de reacción con la finalidad de mejorar tanto la eficiencia como la selectividad de la reacción (D'ulivo, 2010).

Por otra parte, se pueden presentar serias interferencias que provienen de metales nobles, metales de transición (Cu, Fe, Cr, entre otros) y elementos formadores de hidruros (As), especialmente cuando su concentración está en exceso en comparación con la concentración de Pb presente en las muestras (D'ulivo, 2010, Pohl *et al.*, 2014). Por ejemplo, en muestras de agua, se han encontrado concentraciones de Pb en un rango de 0.48-1.12 µg Pb L⁻¹ (Beltran *et al.*, 2015) mientras que los niveles de As en agua de pozo han estado por arriba de 800 µg As L⁻¹ (Smith *et al.*, 2000). en el caso de Cu, los niveles encontrados en agua residual, agua potable y agua de río estuvieron entre 88.9, 68.9 y 79.3 µg Cu L⁻¹, respectivamente (Shokrollahi *et al.*, 2008). para Cr, se han reportado concentraciones entre 0.4 y 8 µg Cr L⁻¹ para agua potable, mientras que altos niveles han sido reportados en muestras de suelo (102-200 mg Kg⁻¹). (Wang *et al.*, 2014). el Fe en muestras de agua de río fue encontrado a concentraciones de entre 245-365 µg Fe L⁻¹. (Khayatian *et al.*, 2010). Las interferencias son extremadamente diferentes e impredecibles, y dependen específicamente del par analito-interferente, de las condiciones experimentales (tipo de ácidos, concentración del THB), del tipo y diseño de los aparatos utilizados (flujo continuo, inyección en flujo, sistemas batch), detectores empleados, tipo de reactores, unidades de separación gas-líquido (D'ulivo, 2010, Feng *et al.*, 2005, Pohl *et al.*, 2014), entre otras.

Las interferencias pueden ocurrir antes o durante la formación del hidruro, en la separación de las especies volátiles de la fase líquida y durante la atomización (Dedina y Tsalev, 1995). Se han propuesto diferentes mecanismos de interferencias, entre los cuales existe uno en el cual la reducción de los metales interferentes por el THB produce la formación de compuestos o partículas boro-metal a nano escala (Brindle y Lugowska, 1997). Estas nano partículas pueden dispersarse en la solución, adsorber los hidruros y causar su efecto de descomposición catalítica (D'ulivo *et al.*, 2000, Pohl, 2004). Otro mecanismo propuesto está basado en la descomposición del agente reductor (THB), catalizada por los metales interferentes o por los productos originados entre los metales interferentes y el THB (Campbel, 1992). Otro tipo de interferencias pueden ocurrir debido a la formación de otros hidruros, especies volátiles o metales de transición y el aerosol transportado con el gas portador (Dedina, 2005).

El uso de agentes enmascarantes en la técnica de HG para la determinación de elementos a concentraciones ultra-traza es uno de los métodos más importantes para el control de interferencias generadas por metales de transición y elementos formadores de hidruros. Los agentes enmascarantes son usados para producir adecuadas modificaciones químicas en el proceso de la HG, reduciendo las interferencias y manteniendo la sensibilidad analítica (D'ulivo *et al.*, 2000). El modo de adición de los agentes enmascarantes tiene un gran efecto en el control de interferencias, lo cual explica la discrepancia reportada en la literatura (Bye, 1986). Los agentes enmascarantes pueden ser adicionados en línea o en batch a la solución reductora, o a la muestra antes o después de la CHG.

Por lo tanto, el principal objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de los agentes enmascarantes ioduro de potasio (KI), L-cisteína y 1,10-fenantrolina en las interferencias causadas por As, Cu, Fe y Cr, en la determinación de plomo por HG-AFS.

METODOLOGÍA

Sección experimental

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada mediante un sistema Millipore. El material de vidrio fue sumergido en una solución al 10% (v/v) de HNO₃(65%) y después de 12 horas fue enjuagado con agua. Las soluciones estándar de Pb, As, Cr, Cu y Fe, fueron preparadas mediante la dilución de una solución madre de 1000 mg L⁻¹ de cada elemento y que se obtuvo del CENAM (Centro Nacional de Metrología, México). Se empleó una solución 1.5% (v/v) de HCl como corriente portadora y para preparar las soluciones estándar. Una solución 1% (m/v) de borohidruro de potasio, KBH₄ (98%, Sigma Aldrich) y 1.5% (m/v) de ferricianuro de potasio, K₃[Fe(CN)₆] (99.5%) fue preparada en 0.2% (m/v) de KOH. L-cisteína (97%), 1,10-fenantrolina (99%) y KI (99.6%), fueron usados para preparar las soluciones de agentes enmascarantes. Las soluciones de L-cisteína y 1,10-fenantrolina fueron adicionadas a las soluciones estándar y fueron adquiridas de Sigma-Aldrich. El ioduro de potasio fue adicionado a la solución reductora KBH₄.

El ácido clorhídrico (36-38% w/w), hidróxido de potasio (87% w/w), ioduro de potasio (99.6% w/w), ferricianuro de potasio (99.5% w/w), fueron obtenidos de J.T. Baker (USA).

Procedimiento

Equipo de fluorescencia atómica

Se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia atómica (AF-640, Rayleigh Analytical Instrument Corp., Beijing, China) para la medición de plomo (Figura 1). Este instrumento cuenta con un separador gas-líquido, que permite la separación del plumbano de la matriz acuosa de la muestra. los parámetros de operación del AF-640 se encuentran resumidos en la Tabla 1. Una súper-lámpara de cátodo hueco fue utilizada como fuente de radiación ($\lambda=283$ nm). en las mediciones, la bomba peristáltica impulsa la solución reductora (KBH_4) dentro del módulo de mezclado.

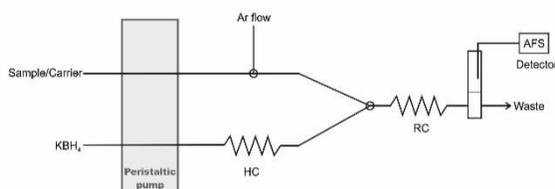


Figura 1. Esquema del sistema HG-AFS para la determinación de plomo. Bucle de almacenamiento, HC; bucle de reacción, RC; solución reductora, KBH_4 ; muestra y solución portadora en 1.5% HCl.

La corriente del portador también es impulsada por la bomba peristáltica y entra dentro del bucle de almacenamiento. la corriente del portador empuja la muestra dentro del módulo o bucle de reacción, donde la generación del hidruro se lleva a cabo. Durante este proceso, el hidruro volátil del plomo (plumbano) y el gas hidrógeno generado en la reacción entran dentro del tubo del atomizador y esta mezcla es atomizada. la temperatura del atomizador es controlada por la computadora y dividida en seis modos: room temperature (no existe calentamiento), 100, 200, 300, 400 y 450 °C. el dispositivo de auto-ignición es controlado por un bajo voltaje y se encuentra montado en la parte superior del atomizador. la lámpara de alta intensidad emite su radiación sobre los átomos de plomo en estado fundamental y se emite la señal de fluorescencia, conocida como intensidad de fluorescencia, que es cuantificada en un tubo fotomultiplicador (detector). la recolección de datos y su procesamiento, así como también todo el funcionamiento del instrumento fue llevado a cabo mediante el software del fabricante AF-640 1.3.

Condiciones de trabajo

La eficiencia de la reacción de generación de hidruros, el grado y la velocidad de la reacción del hidruro de plomo/celda de separación y el transporte del hidruro al sistema de detección depende críticamente del ajuste de los parámetros químicos y de flujo. Estas condiciones para la generación del plumbano fueron optimizadas en un trabajo previo y se presentan en la Tabla 1 (Beltrán *et al.*, 2015). la concentración de reactivos que fue empleada se indica a continuación: una solución 1.5% de ferricianuro de potasio, solución de borohidruro de potasio 1% y una solución de ácido clorhídrico al 1.5% (Tan y Huang, 2009, Wan *et al.*, 2006). el mecanismo de los agentes enmascarantes en la generación de hidruros es explicado basándose en la interacción analito/interferente-agente enmascarante (aditivo) (Kumar y Riyazuddin, 2010). Se evaluaron diferentes modos de adición de agentes enmascarantes, obteniendo los mejores resultados cuando el KI fue adicionado a la solución reductora KBH_4 , mientras que L-cisteína y 1,10-fenantrolina fueron adicionados a la muestra. la Figura 2 muestra un diagrama de flujo de la metodología utilizada en este trabajo de investigación, la cual se dividió en tres pasos y fue conducida para cada experimento.

Optimización de las concentraciones de los agentes enmascarantes (paso 1).

En primer lugar se probó el efecto de los agentes enmascarantes sobre la señal analítica de plomo mediante su detección por espectrometría de fluorescencia atómica, en ausencia de iones interferentes, sobre las curvas de calibración que se construyeron de 0-10 $\mu\text{g Pb L}^{-1}$. Además, diferentes concentraciones de agentes enmascarantes (MA) fueron utilizadas en cada curva, para encontrar si existía pérdida de sensibilidad en el método, es decir, si la presencia de los agentes enmascarantes causaba por sí misma algún tipo de supresión en la señal. Con estos resultados, una adecuada concentración de cada agente enmascarante fue seleccionada y utilizada posteriormente en los experimentos.

Tabla 1. Parámetros instrumentales y condiciones químicas para la determinación de Pb en el sistema del HG-AF-640

Parametros del AFS		Condiciones químicas	
Temperatura del atomizador ($^{\circ}\text{C}$)	Roomtemp	KBH_4	1 % (m/v)
Caudal del gas argon (mL min^{-1})	400	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.5 % (m/v)
Tiempo de pre-lectura (s)	4	Solución portadora HCl	1.5 % (v/v)
Tiempo de lectura (s)	22	Muestra y estándares en HCl	1.5 % (v/v)
Tiempo de carga de muestra (s)	8		
Volumen de muestra (mL)	1.3		
Caudal de carga de muestra (mL min^{-1})	8		

Efecto de los agentes enmascarantes en la generación del plumbano en presencia de iones interferentes (paso 2).

El efecto de los MA sobre la señal analítica de plomo fue probado en presencia de diferentes concentraciones de iones, es decir As, Cu, Cr y Fe, usando una solución estándar de 10 $\mu\text{g Pb L}^{-1}$. los niveles de concentración de cada ion interferente fueron establecidos considerando su concentración en muestras ambientales y el rango en el cual ellos podrían causar interferencias en la generación del hidruro. los porcentajes de recuperación fueron evaluados con la finalidad de encontrar la concentración máxima tolerable de estos iones interferentes. el criterio por el cual un elemento no interfiere fue aquel en el que el pico de variación es menor que $\pm 10\%$. Finalmente, se estableció el límite de concentración máximo tolerable del interferente en presencia de los agentes enmascarantes.

Aplicación de los agentes enmascarantes en el material de referencia certificado BCR-610 (paso 3). el uso de MA en la determinación de plomo mediante HG-AFS fue validado por el análisis de un material de referencia certificado BCR-610 (agua de pozo). la adición de KI a la solución del borohidruro (TBH) fue llevada a cabo con el propósito de enmascarar interferencias, permitiendo mejorar las condiciones de reacción y obteniendo resultados de acuerdo con los valores de referencia certificados.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Optimización de las concentraciones de los agentes enmascarantes. en ausencia de especies interferentes, el KI produce una ligera mejora en la sensibilidad, lo cual se incrementa conforme la concentración del KI va en aumento (Figura 2), debido al rol catalítico del yoduro ((Agterdenbos *et al.*, 1986). Estos resultados son consistentes con los resultados presentados

en estudios previos sobre la generación del hidruro de telurio (D'ulivo *et al.*, 2002). Se seleccionó una concentración de 1.8% (m/v) de KI para subsecuentes experimentos con iones interferentes, ya que a concentraciones más altas de KI no se observó un mayor incremento en la señal analítica.

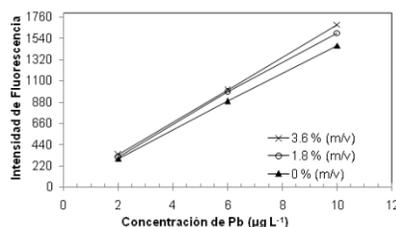


Figura 2. Curvas de Calibración para plomo obtenidas en la presencia de diferentes concentraciones de KI adicionadas a la solución reductora. Condiciones de reacción: 1% (m/v) KBH_4 , 1.5% (v/v) HCl, 1.5% (m/v) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Los resultados mostraron que al mismo tiempo que la concentración de L-cisteína se incrementaba, la sensibilidad del método disminuía, y los valores de los blancos fueron altos. Por lo tanto, buscando un compromiso entre la sensibilidad y las interferencias de matriz, se seleccionó una concentración de 0.6% (m/v). La Figura 3, muestra las curvas de calibración construidas con diferentes concentraciones de L-cisteína.

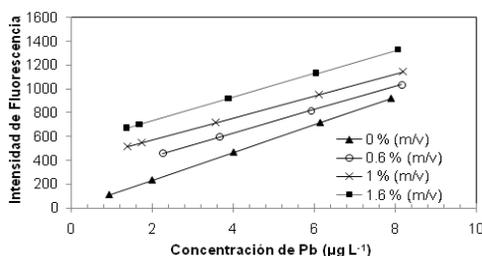


Figura 3. Curvas de Calibración para plomo obtenidas en la presencia de diferentes concentraciones de L-cisteína. Condiciones de reacción: 1% (m/v) KBH_4 , 1.5% (v/v) HCl, 1.5% (m/v) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Por otro lado, se eligió una concentración de 0.03% (m/v) de 1,10-fenantrolina tomando en cuenta que la pendiente correspondiente a cada curva de calibración se mantuvo casi paralela a la curva de calibración en la que no se utiliza 1,10-fenantrolina. Los resultados se muestran en la Figura 4.

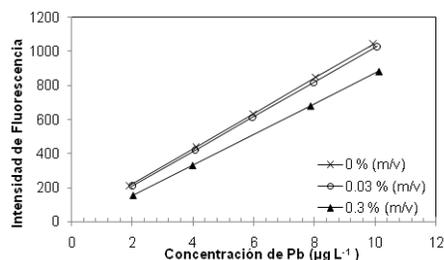


Figura 4. Curvas de calibración para plomo obtenidas en presencia de diferentes concentraciones de 1,10-fenantrolina. Condiciones de reacción: 1% (m/v) KBH_4 , 1.5% (v/v) HCl, 1.5% (m/v) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

En resumen, las concentraciones de cada MA usadas en las siguientes pruebas para evaluar su efecto sobre los iones interferentes en la generación del plumbano fueron: 1.8% (m/v) KI, 0.6% (m/v) of L-cisteína y 0.03% (m/v) de 1,10-fenantrolina.

Efecto de los agentes enmascarantes en la generación del plumbano. Las Figuras 5 y 6 muestran los efectos depresivos de As, Cr, Cu y Fe sobre la señal analítica (intensidad de fluorescencia, FI) de una solución estándar de $10 \mu\text{g Pb L}^{-1}$ obtenidos en la generación del hidruro de plomo. Se presume que el mecanismo de interferencias en la fase líquida está basado en la reacción entre el TBH y los iones metálicos (D'ulivo *et al.*, 1991). Es importante mencionar que los metales de transición como Fe, Cu y Cr, también puede formar especies volátiles mediante reacciones (CHG), y las interferencias en la fase gas podrían ocurrir. Sin embargo, este trabajo estuvo centrado solamente en las interferencias en fase líquida y en sus mecanismos de reacción más aceptados en la literatura. el fierro no causa interferencias sobre la generación del plumbano hasta una concentración probada de $1000 \mu\text{g Fe L}^{-1}$, la cual fue incluso más alta que aquellas concentraciones encontradas en agua para beber y en agua de río. los porcentajes de recuperación se mantuvieron por encima del 95 %. por lo tanto, no fue necesaria la adición de ningún agente enmascarante.

Arsénico. Aunque las condiciones y mecanismos de reacción entre As-TBH y Pb-TBH-ferricianuro son completamente distintos, el arsénico sí ejerce algún mecanismo interferente en la generación del plumbano, dado que los porcentajes de recuperación de Pb disminuyen hasta un 82% en presencia de As (Figura 5 y Tabla 3). Sin embargo, se encontró que es posible restablecer la señal analítica de plomo con la adición de KI a la solución reductora, obteniendo un 92% de recuperación. Se seleccionó una concentración de $300 \mu\text{g As L}^{-1}$ como la concentración máximo tolerable. L-cisteína no tuvo un efecto notorio como agente enmascarante, debido a que la señal analítica de plomo fue disminuyendo en presencia de cada uno de las concentraciones de As probadas en los experimentos.

El MA 1,10-fenantrolina tuvo un efecto similar al que presentó el uso del KI, mejorando la intensidad de fluorescencia de plomo hasta en un 93%, en presencia de $300 \mu\text{g As L}^{-1}$.

Cobre. Se obtuvieron bajas recuperaciones como resultado de la presencia de las diferentes concentraciones de Cu probadas (Figura 6). Esto es debido a que la presencia de Cu incrementa la velocidad de hidrólisis del THB causando la formación incompleta del hidruro que se esté generando (Agterdenbos y Bax, 1986), en este caso del plumbano. el uso del KI permitió mejorar el límite tolerable máximo hasta $600 \mu\text{g Cu L}^{-1}$ (Tabla 3). Algunos autores probaron que el KI puede enmascarar la interferencia provocada por la presencia de iones de Cu, esto puede deberse a la formación y precipitación de CuI o debido a la posible presencia de otras especies en la solución como cobre elemental, I_2 o a la combinación de ambas especies (Agterdenbos y Bax, 1986, 1991, D'ulivo *et al.*, 2002). en este trabajo no se observó ningún precipitado. la L-cisteína no tuvo un efecto enmascarante sobre las diferentes concentración de iones de Cu probadas. la 1,10-fenantrolina mostró un incremento en la señal analítica del plomo, sin embargo, las recuperaciones estuvieron fuera del límite tolerable de concentración para las interferencias, establecido en un $\pm 10\%$.

Cromo. el mecanismo de interferencia considerado para los metales de transición como el Cr, es uno en el cual las reacciones entre el THB, analito y la especie interferente conducen a la formación de coloides metálicos/metal boranos. Estas especies químicas tienen interacción con el hidruro del analito causando interferencias (Kumar y Riyazuddin, 2010). el Cr parece ser uno de los iones interferentes más serios para el plumbano, porque su presencia causó recuperaciones de entre 73-88% (Tabla 4 y Figura 5). No existió una mejora en la señal

analítica del Pb, considerando que todos los MA tuvieron casi el mismo comportamiento que las soluciones estándar en las cuales los MA no fueron usados. Entonces, con esto se puede inferir que ningún agente enmascarante fue efectivo sobre ninguna concentración de Cr probada (Figura 5 y Tabla3). Sin embargo, el KI mostró una pequeña mejora en la solución que contenía $300 \mu\text{g Cr L}^{-1}$ (90 % de recuperación). Como se mencionó anteriormente, el hierro no causó interferencia sobre la señal analítica del plomo hasta una concentración probada de $1000 \mu\text{g Fe L}^{-1}$. Las recuperaciones obtenidas estuvieron por encima del 95 % (Tabla 3).

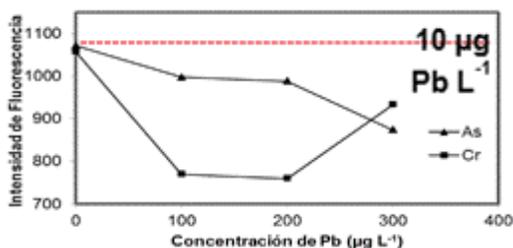


Figura 5. Efecto de concentraciones de As y Cr en la intensidad de fluorescencia de Pb. Mediciones de altura de pico de $10 \mu\text{g Pb L}^{-1}$.

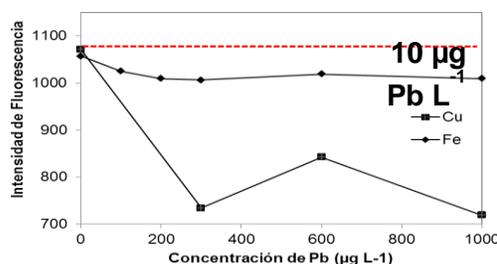


Figura 6. Efecto de concentraciones de Cu y Fe en la intensidad de fluorescencia de Pb. Mediciones de altura de pico de $10 \mu\text{g Pb L}^{-1}$.

En resumen, es difícil inferir cómo el arsénico interfiere en la generación del plumbano. Por otra parte, las interferencias que causan los metales de transición estudiados sobre la generación del hidruro de plomo, pueden deberse a la formación de coloides metálicos/metal boranos y a su interacción con el PbH_4 , considerando que existe una mayor información acerca de los mecanismos de interferencia de metales de transición, la cual fue encontrada en la literatura citada. Aunque estos mecanismos propuestos no fueron probados experimentalmente, considerando que el principal objetivo de nuestro trabajo fue la evaluación de los arriba mencionados MA para resolver el impacto negativo de As, Cu, Fe y Cr en la señal analítica de plomo por HG-AFS, se abre un camino a la posibilidad de investigar tanto las mejores condiciones químicas y de operación, así como también los mecanismos de reacción que ejercen los interferentes y agentes enmascarantes en el hidruro de plomo.

Tabla 3. Resultados del efecto entre As, Cu y los agentes enmascarantes sobre la señal analítica de $10 \mu\text{g Pb L}^{-1}$

Concentración del ion interferente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FI sin MA	Recuperación (%)	FI con KI	Recuperación (%)	FI con L-cisteína	Recuperación (%)	FI con 1,10-fenantrolina	Recuperación (%)
Arsénico								
0	1071±4		1036±2		1026±2		1089±12	
100	997±3	93	1043±6	101	995±5	97	1097±7	101
200	988±7	92	968±5	93	844±9	82	1016±10	93
300	874±0.2	82	887±3	92	681±4	66	1009±8	93
Cobre								
0	1071±9		1036±11		1026±2		1071±9	
300	734±5	69	935±7	90	631±5	61	1442±17	135
600	842±7	79	842±7	90	627±25	61	1442±25	135
1000	719±4	67	719±4	85	477±2	46	1395±17	130

FI: Intensidad de Fluorescencia.
Mediciones reportadas como la media±SD, (n=3).

Aplicación de agentes enmascarantes en un material de referencia certificado (BCR-610)

El material de referencia certificada BCR-610 (agua de pozo) fue utilizado para validar el uso del KI como agente enmascarante en la determinación de plomo, por la técnica HG-AFS. Se aplicó una prueba t-test con la finalidad de establecer la significancia estadística de los resultados.

Primero, se llevó a cabo un análisis directo del BCR-610 sin el uso de MA. los resultados mostraron diferencias significativas, las cuales fueron encontradas a un nivel de confianza del 95%, entre el valor certificado de $7.78 \pm 0.13 \mu\text{g Pb L}^{-1}$ y el valor obtenido de $6.58 \pm 0.07 \mu\text{g Pb L}^{-1}$. la baja recuperación puede ser debida a que el BCR-610 contiene concentraciones de 10.8 y $45.7 \mu\text{g L}^{-1}$ de As y Cu, respectivamente, entre otros iones. Además, se observaron picos dobles en la medición de plomo, lo cual es típico de un fenómeno de interferencia y es a causa de que una de las especies interferentes es formada con una velocidad de reacción baja con respecto a la del hidruro del analito (Welz y Sperling, 1999). Sin embargo, con el uso del KI como agente enmascarante, solamente un pico fue observado y se obtuvo un valor de $7.75 \pm 0.08 \mu\text{g Pb L}^{-1}$. Este resultado está en concordancia con el valor certificado e indica que el KI es efectivo en el control de interferencias generadas por la presencia de iones como As y Cu.

Tabla 4. Resultados del efecto entre Cr, Fe y los agentes enmascarantes sobre la señal analítica de $10 \mu\text{g Pb L}^{-1}$

Concentración del ion interferente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FI sin MA	Recuperación (%)	FI con KI	Recuperación (%)	FI con L-cisteína	Recuperación (%)	FI con 1,10-fenantrolina	Recuperación (%)
Cromo								
0	1057±4		1036±11		950±4		1071±9	
100	770±9	73	755±9	73	763±3	80	768±7	72
200	760±12	72	762±2	73	747±12	79	768±16	72
300	933±13	88	932±1	90	675±5	71	768±20	72
Hierro								
0	1057 ± 4							
100	1025 ± 16	96						
200	1009 ± 13	95						
300	1006 ± 8	95						
600	1019 ± 17	96						
1000	1009 ± 7	95						

FI: Intensidad de Fluorescencia. Mediciones reportadas como la media±SD, (n=3).

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la evaluación de tres agentes enmascarantes y sus efectos en la mitigación de interferencias en la determinación de plomo por generación de hidruros-espectrometría de fluorescencia atómica. los iones interferentes probados, As, Cu, Fe y Cr, promovieron interferencias en ausencia de los agentes enmascarantes, excepto el Fe que no causó interferencia incluso a altas concentraciones. la sensibilidad del método no fue afectada por el uso del KI y de la 1-10-fenantrolina, ya que no ocurrieron cambios en las pendientes de las curvas de calibración para ambos reactivos. por otra parte, L-cisteína produjo altos valores en los blancos y disminuyó la sensibilidad. Además, no tuvo efecto para ninguna concentración probada de los iones interferentes. el KI adicionado a la solución reductora (KBH_4) disminuyó las interferencias de concentraciones de As y Cu. la 1,10-fenantrolina como MA tuvo el mismo efecto que el KI para As. Aunque la señal analítica del Pb fue incrementada en presencia de iones de Cu con 1,10-fenantrolina, las recuperaciones estuvieron fuera del rango tolerable de interferencias. Cu y Cr fueron los interferentes más serios, ya que redujeron drásticamente la señal analítica del plomo. Además, la presencia de los agentes enmascarantes estudiados no tuvo efecto en la interferencia causada por cromo. en este caso, solamente el KI tuvo un ligero efecto positivo en la señal analítica de plomo, usando las condiciones experimentales mencionadas arriba. Se obtuvieron resultados satisfactorios en la determinación de plomo a niveles trazas en el BCR-610 (agua de pozo) usando el KI como agente enmascarante.

REFERENCIAS

- Agterdenbos J., Bax D. (1986). Mechanisms in hydride generation AAS. *Fresenius Z Anal Chem*, 323:783-787.
- Agterdenbos J., Bax D. (1991). Study of interferences by transition metal ions in hydride generation atomic absorption spectrometry of antimony. *Anal Chim Acta*, 244:129-134.
- Agterdenbos J., Van Elteren J. T., Bax D., Ter Heege J. P. (1986). the determination of selenium with hydride generation AAS-IV. Application to coal analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 41:303-316.
- Ay Ü., Henden E. (2000). Interferences in the quartz tube atomizer during arsenic and antimony determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B*, 55:951-958.
- Beltrán B., Leal L. O., Ferrer L., Cerdà V. (2015). Determination of lead by atomic fluorescence spectrometry using an automated extraction/pre-concentration flow system. *J Anal At Spectrom*, DOI: 10.1039/c1034ja00456f.
- Bolea E., Laborda F., Belarra M. A., Castillo J. R. (2001). Interferences in electrochemical hydride generation of hydrogen selenide. *Spectrochim Acta Part B*, 56:2347-2360.
- Brindle I. D., Lugowska E. (1997). Investigations into mild conditions for reduction of selenium(VI) to selenium (IV) and for hydride generation in determination of selenium by direct-current-plasma atomic-emission spectrometry. *Spectrochim Acta, Part B*, 52B:163-176.
- Bye R. (1986). Interferences from bivalent cations in the determination of selenium by hydride-generation and atomic-absorption spectrometry: A discussion of the claim that the metal ions are reduced to the metallic state by sodium borohydride. *Talanta*, 33:705-706.

- Campbel A. D. (1992). A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy. *Pure Appl Chem*, 64:227-244.
- D'ulivo A., Gianfranceschi L., Lampugnani L., Zamboni R. (2002). Masking agents in the determination of selenium by hydride generation technique. *Spectrochim Acta Part B*, 57:2081-2094.
- D'ulivo A., Lampugnani L., Zamboni R. (1991). Interference of copper, silver and gold in the determination of selenium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry: an approach to the studies of transition metal interferences. *J Anal At Spectrom*, 6:565-571.
- D'ulivo A., Marcucci K., Lampugnani L., Zamboni R. (2000). Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 1: self interference effect in hydrogen telluride generation and the effect of KI. *Spectrochim Acta Part B*, 55:1325-1336.
- D'ulivo A., Onor M., Spiniello R., Pitzalis E. (2008). Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization: Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation. *Spectrochim Acta Part B*, 63:835-842.
- D'ulivo A. (2010). Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes towards the clarification of most controversial aspects. *Spectrochim Acta Part B*, 65:360-375.
- Dedina J. (2005). Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochim Acta Part B*, 62:846-872.
- Dedina J., Tsalev D. L. (1995). *Hydrides; Atomic absorption spectroscopy* Wiley (Chichester England and New York) Reino Unido, Inglaterra. . pp. 544.
- Ek P., Huldén S. T. (1987). Determination of arsenic and selenium. *Talanta*, 34:495-502.
- Feng Y. L., Sturgeon J. W., D'ulivo A. (2005a). Insight into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *J Anal At Spectrom*, 20:255-265.
- Karadjova I., Lampugnani L., D'ulivo A., Onor M., Tsalev D. (2007). Determination of lead in wine by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in the presence of hexacyanoferrate(III). *Anal Bioanal Chem*, 388:801-807.
- Khayatian G., Kolaie H. a. V., Nasiri F., Atashkar B., Hassanpoor S. (2010). Determination of Total Iron in Environmental Samples by Solid Phase Extraction with Dimethyl 2,2-Methoxyphenoxy, 2-Butenedioate. *JChinese Chem Soc*, 57:118-123.
- Kumar A. R., Riyazuddin P. (2010). Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trends Anal Chem*, 29:166-176.
- Leal L. O., Forteza R., Cerdà V. (2006). Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation–atomic fluorescence spectrometric detection. *Talanta*, 69:500-508.
- Matousek T. (2007). The efficiency of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Anal Bioanal Chem*, 388:763-767.
- Pitzalis E., Ajala D., Onor M., Zamboni R., D'ulivo A. (2007). Chemical Vapor Generation of Arsane in the Presence of L-Cysteine. Mechanistic Studies and Their Analytical Feedback. *Anal Chem*, 79:6324-6333.

- Pohl P. (2004). Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. *Trends Anal Chem*, 23:87-100.
- Pohl P., Jamroz P., Welna M., Szymczycha-Madeja A., Greda K. (2014a). Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. *Trends Anal Chem*, 59:144-155.
- Shokrollahi A., Ghaedi M., Gharaghani S., Reza Fathi M., Soylak M. (2008). Cloud point extraction for the determination of copper in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. *Quim Nova*, 31:70-74,.
- Smith A. H., Lingas E. O., Rahman M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, World Health Organization. *Bull World Health Organ*, 78:1093-1103.
- Soylak M., Aydin F. A., Saracoglu S., Elci I., Dogan M. (2002). Chemical Analysis of Drinking Water Samples from Yozgat, Turkey. *Pol J Environ Stud*, 11 151-156.
- Tan C., Huang X. (2009). Trace Lead Measurement and Online Removal of Matrix Interference in Geosamples by Ion-Exchange Coupled with Flow Injection and Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. *J Autom Method Manag*, 2009.
- Vereda E. A., Siles Cordero M. T., García de Torres A., Cano Pavón J. M. (2006). Lead ultra-trace on-line preconcentration and determination using selective solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry: applications in seawaters and biological samples. *Anal Bioanal Chem*, 385:1178-1185.
- Wan Z., Xu Z., Wang J. (2006). Flow injection on-line solid phase extraction for ultra-trace lead screening with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Analyst*, 131:141-147.
- Wang Y., Fang Z., Kang Y., Tsang E. P. (2014). Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI. *J Hazard Mater*, 275:230-237.
- Welz B., Sperling M. (1999). *Atomic Absorption Spectroscopy* Wiley-VCH, Weinheim, Germany.