



1er Seminario Nacional de la
Red Temática del Agua
Fluor y Arsénico en Agua de Consumo Humano
en México: Situación actual, Retos y Perspectivas.



Libro de Memorias
ISBN: 978-607-8272-11-2
22 y 23 de Marzo de 2011



1er Seminario Nacional de la
Red Temática del Agua
Fluor y Arsénico en Agua de Consumo Humano
en México: Situación actual, Retos y Perspectivas.



Libro de Memorias
ISBN: 978-607-8272-11-2
22 y 23 de Marzo de 2011

11. Automatización de métodos analíticos para el monitoreo de arsénico

● Chaparro, L.; Leal, L.

INTRODUCCIÓN

Desde la aparición del análisis por inyección en flujo (FIA) hace ya más de 35 años, se han propuesto diversas técnicas de introducción y pre-tratamiento de muestra [Nielsen y Hansen, 1975]. Las de análisis en flujo multiconmutado se han desarrollado recientemente y han demostrado ser herramientas muy útiles para el manejo y pre-tratamiento de muestras. Entre ellas están el análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA), el análisis en flujo multiconmutado (MCFIA), el sistema en flujo multibomba y la técnica Lab-on-Valve (LOV) [Cerdà y Pons, 2006]. Se considera que un sistema multiconmutado en el análisis en flujo es una red analítica que comprende varios componentes como son válvulas, bombas peristálticas y de pistón, dispositivos de sincronización, y otros elementos que puedan mejorar las prestaciones de una determinada técnica analítica. Las ventajas de estos sistemas son: miniaturización del montaje implementado, bajo consumo de muestra y reactivos, incremento en la reproducibilidad, bajo costo de operación y flexibilidad para realizar cambios en las prestaciones del método montado. Las desventajas son la disponibilidad comercial limitada de interfases electrónicas y el software para controlar los diversos dispositivos [Morales-Rubio et al., 2009]. El grado de automatización de un sistema en

flujo depende de la multiconmutación. Las técnicas multiconmutadas son más versátiles y sus montajes pueden ser automatizados totalmente para un manejo más sencillo de la muestra. Esta característica ha hecho de las técnicas en flujo multiconmutadas una buena alternativa para el monitoreo de parámetros ambientales [Feres et al., 2008]. El arsénico es reconocido como el contaminante inorgánico en agua potable más problemático a nivel mundial. Mientras que algunos países buscan reducir el límite máximo permisible de arsénico en agua para beber establecido por la ONU ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), otras naciones, en particular los países en desarrollo, aún están operando en el rango de $25\text{-}50 \mu\text{g L}^{-1}$, debido en gran medida a la falta de técnicas analíticas sensibles, fiables y de bajo costo. Para la determinación de arsénico se han desarrollado diversas metodologías. Sin embargo, la técnica de generación de hidruros (HG) con detección por espectroscopia atómica ha sido la más utilizada, debido a que reduce las potenciales interferencias al separar al analito de interés de la matriz acuosa de la muestra [Burguera et al., 1997]. Una mirada a las bases de datos muestra que el acoplamiento de la técnica HG ha sido mayoritariamente aplicado a la espectrometría de absorción atómica (AAS). Sin embargo, la hifenación de

los sistemas multiconmutados se ha hecho con la espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), ya que ofrece una mayor sensibilidad y un rango lineal más amplio. En este resumen se presentan dos sistemas MSFIA para la determinación y especiación química de arsénico, sus características y ventajas en relación a las técnicas en flujo convencionales.

METODOLOGÍA

Se llevaron a cabo varias etapas para cada uno de los dos métodos: montaje de los sistemas, optimización de variables, determinación de parámetros analíticos y validación de las técnicas a desarrollar. La técnica en flujo elegida para estos propósitos fue el análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA). El principal componente del MSFIA es una bureta multijeringa con cuatro jeringas que están conectadas entre sí por una barra movida con un motor de pasos, permitiendo el movimiento simultáneo de las jeringas. Arriba de cada jeringa hay una válvula solenoide de tres vías, que reduce el consumo de muestra y reactivos, ya que éstos son inyectados al momento preciso de la medición analítica, con la posibilidad de regresarlos a su recipiente si no se requieren, sin que esto afecte a los otros canales. La bureta impulsa la muestra y reactivos hacia el separador gas-líquido, donde se lleva a cabo la reacción de generación del hidruro. Éste es arrastrado por el gas argón a una membrana *Permapure*, que remueve el exceso de humedad de la fase gaseosa, que continúa su camino al detector (AFS). El gas hidrógeno fue utilizado para sostener la flama del atomizador del instrumento AFS. El *manifold* se construyó con tubería de PTFE (0.8 y 1.5 mm d.i.). El control de los instrumentos y la adquisición de datos se hicieron con el software *Autoanalysis*.

RESULTADOS

La Figura 1 muestra un sistema automatizado MSFIA desarrollado para la especiación en línea de arsénico inorgánico [Leal et al., 2006]. El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera: el hidruro volátil (arsina) es generado inyectando muestra, una disolución de NaBH_4 , HCl y una disolución pre-reductora de yoduro de potasio y ácido ascórbico. Ésta es utilizada para la pre-reducción de As(V) a As(III) en un reactor anudado. En una primera etapa, el As(III) es medido de forma directa. En la segunda etapa se lleva a cabo la conversión de As(V) a As(III) , lo que constituye el arsénico inorgánico total. La concentración de As(V) es calculada como la diferencia entre el total y el As(III) . La determinación de dimetilarsénico (DMA) y arsénico inorgánico también fue implementada a través de un sistema automatizado MSFIA con foto-oxidación en línea (Fig. 2). La metodología desarrollada consistió en el montaje de un sistema *bypass*, en el cual por un paso del mismo se conectó una lámpara UV para la foto-oxidación del DMA en línea con ayuda de un oxidante fuerte ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y su consecuente detección; la lectura en este paso es de arsénico total. En el segundo paso la muestra y reactivos son enviados directamente al sistema HG-AFS, sin radiación UV, de tal manera que la lectura registrada es de arsénico inorgánico.

Figura 1. Sistema MSFIA-HG-AFS desarrollado para la determinación y especiación de As inorgánico.

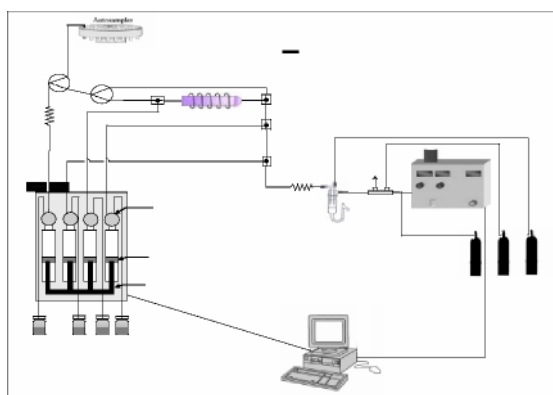


Figura 2. Sistema MSFIA-UV-HG-AFS desarrollado para la determinación y especiación de DMA y As inorgánico.

Los esquemas mostrados ponen de manifiesto la flexibilidad que ofrecen los montajes multiconmutados para hacer modificaciones en el método de análisis que se pretende automatizar.

La Tabla 1 muestra las variables optimizadas y los parámetros analíticos de los sistemas desarrollados y los compara con aquellos obtenidos por una técnica en flujo convencional. Como puede observarse, el consumo de muestra y reactivos es menor con las técnicas multiconmutadas. Los límites de detección son similares a los obtenidos en las técnicas en flujo convencionales, como es el caso del FIA.

Las técnicas desarrolladas permiten la determinación casi simultánea de As(III) y As(V), así como DMA y As inorgánico total. El reactor anudado mejoró la prerreducción de As(V) en línea, evitando el uso de una unidad de calentamiento. Otras técnicas implementadas en flujo y utilizadas para este propósito, como la técnica HG con pH selectivo, requieren de un control estricto del pH y del tiempo de generación del hidruro. En el caso de las técnicas cromatográficas se requiere del mantenimiento de las columnas.

Tabla 1. Parámetros analíticos de los métodos desarrollados y su comparación con el FIA convencional

Parámetros	FIA	MSFIA-HG-AFS	MSFIA-UV-HG-AFS
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.05	0.05	0.09
Rango lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.1-8	0.1-3	0.5-7
Frecuencia de inyección/h	45	47	28
Conc. de NaHB_4 (%) (m/v)	1.2	0.2	2.2
Conc. de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (%) (m/v)	--	--	3.0
Conc. de KI (%) (m/v)	1.0	10	--
Conc. de HCl (M)	3.0	6.0	4.0
Vol. de NaHB_4 (ml/inj)	4.7	0.35	1.0
Vol. de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ml/inj)	--	--	0.8
Vol. de KI (ml/inj)	11.3	0.35	--
Vol. de HCl (ml/inj)	11.3	0.7	1.0
Volumen de muestra (ml/inj)	11.5	0.7	1.6
Tiempo de pre-reducción (s)	--	300	20

CONCLUSIONES

Los métodos propuestos son una buena alternativa para la especiación de As. Ofrecen ventajas tales como alta sensibilidad, alta frecuencia de análisis y bajos límites de detección permitiendo hacer análisis a niveles ultra-traza. Tienen un bajo costo de operación ya que al sistema se inyectan los reactivos y muestras sólo al momento de la determinación analítica, lo que a su vez genera una menor cantidad de residuos. Las técnicas fueron aplicadas con éxito en el análisis de materiales de referencia certificados, así como en diversas matrices ambientales.

Esto hace de los métodos propuestos una alternativa práctica, simple y de bajo costo para la determinación y especiación de arsénico.

BIBLIOGRAFÍA

- Burguera, M. and J.L. Burguera. 1997. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta* 44: 1581-1604.
- Cerdá, V. and C. Pons. 2006. Multicommutated flow techniques for developing analytical methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25: 236-242.
- Feres, M.A., P.R. Fortes, E.A.G. Zagatto, J.L.M. Santos, J.L.F.C. Lima. 2008. Multi-commutation in flow analysis: Recent

developments and applications. *Analytica Chimica Acta* 618: 1-17.

Leal, L.O., R. Forteza and V. Cerdá. 2006. Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation–atomic fluorescence spectrometric detection. *Talanta* 69: 500-508.

Morales-Rubio, A., Freire dos Reis, B., M. de la Guardia. 2009. Multi-commutation in spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28: 903-913.

Nielsen, S. and E. Hansen. 1997. Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI. *Analytica Chimica Acta* 343: 5-17.