

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS
FACULTAD DE QUÍMICA BIOQUÍMICA Y FARMACIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

TESIS DOCTORAL EN QUÍMICA

Micropreconcentración y especiación de As y Sb empleando una
aguja cargada con nanotubos de carbono en un sistema de
microextracción en fase sólida

Autor
Mg. Sergio Ariel Maratta Martínez

Director
Dr. Pablo Pachero

SAN LUIS - 2019

ABSTRACT

In the Doctoral Thesis work, sensitive and robust analytical methodologies were developed for the analysis of ultratracés of arsenic (As) and antimony (Sb) with their respective species. These have a great toxicological and environmental importance, recognizing more and more that exposure to this type of chemical elements produces great effects on health. Identifying the present species of these elements in different samples is of interest due to their differences in mobility and toxicity.

In general terms, the methodologies developed consist of the adsorption of the gaseous hydrides of As and Sb on a solid sorbent based on functionalized carbon nanotubes (NTC). The functionalization process consisted of the oxidation of the NTC and the obtaining of hybrid nanoparticles when combined with titanium dioxide (TiO₂). Small amounts of these novel sorbents were immobilized inside a microtips and a syringe needle (system called needle trap device, DTA), respectively. Then it was coupled to a system of injection of flow (IF), generation of hydrides (GH) and use of the head space technique (headspace), thus involving a solid phase microextraction of the gas phase to the solid support. Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) was used for the determination, where the sample was injected directly from the needle into the graphite furnace. The developed methods were evaluated statistically, corroborating their feasibility and applied to the analysis of samples of environmental interest.

The present work of Doctoral Thesis includes for the first time a strategy of speciation of As and Sb for the simple capture of hydrides on functionalized NTC using ETAAS for the determination, centered in the reduction of the consumption of reagents to μL , hermeticity, semi-automation and miniaturization, encompassing the principles of Green Chemistry.

RESUMEN

En el trabajo de Tesis Doctoral se desarrollaron metodologías analíticas sensibles y robustas para el análisis de ultratrazas de arsénico (As) y antimonio (Sb) con sus respectivas especies. Estos presentan una gran importancia toxicológica y ambiental, reconociéndose cada vez más que la exposición a este tipo de elementos químicos produce grandes efectos sobre la salud. Identificar las especies presentes de estos elementos en diferentes muestras es de interés debido a sus diferencias en movilidad y toxicidad.

En términos generales, las metodologías desarrolladas consisten en la adsorción de los hidruros gaseosos de As y Sb sobre un sorbente sólido basado en nanotubos de carbono (NTC) funcionalizados. El proceso de funcionalización consistió en la oxidación de los NTC y la obtención de nanopartículas híbridas al combinarlos con dióxido de titanio (TiO₂). Pequeñas cantidades de estos novedosos sorbentes fueron inmovilizados en el interior de un microtips y de una aguja de jeringa (sistema denominado dispositivo trampa de aguja, DTA), respectivamente. Luego se acopló a un sistema de inyección de flujo (IF), generación de hidruros (GH) y se hizo uso de la técnica espacio cabeza (headspace), involucrando así una microextracción en fase sólida de la fase de gas al soporte sólido. La espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS) se utilizó para la determinación, donde la muestra fue inyectada directamente desde la aguja al horno de grafito. Los métodos desarrollados fueron evaluados estadísticamente corroborando su factibilidad y se aplicaron al análisis de muestras de interés ambiental.

El presente trabajo de Tesis Doctoral abarca por primera vez una estrategia de especiación de As y Sb para la captura simple de hidruros sobre NTC funcionalizados que emplea ETAAS para la determinación, centrada en la reducción del consumo de reactivos a μL , hermeticidad, semi-automatización y la miniaturización, abarcando los principios de la Química Verde.

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

A Benicio y Silvia... motores de mi vida

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el Área de Química Analítica, en la Facultad de Química Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional de San Luis (INQUISAL), en el Instituto de Ciencias Básicas (ICB) y el Instituto de Investigaciones Mineras (IIM) de la Universidad Nacional de San Juan, por lo que deseo expresar mi más profundo agradecimiento a estas instituciones.

No solo tuve el honor de contar con el apoyo de prestigiosas instituciones, sino también con muchas personas que de un modo u otro hicieron más fácil lo difícil. Por eso, en primer lugar, quiero agradecer principalmente a mi director, el Doctor Pablo Pacheco, por haber confiado en mí, por la dedicación con la que me orientó, por transmitirme generosamente su conocimiento y forma de trabajar, por brindarme su amistad y ser una fuente de inspiración en todo este camino.

Al Doctor Luis Dante Martínez, por sus consejos, por brindarme un lugar y permitirme formar parte de su grupo de trabajo.

Al Dr. Raul Gil, por su tiempo, consejos y conocimiento, que a pesar de su apretada agenda siempre hubo un hueco para ayudar.

Al Lic. Cristian Bazan, por darse un tiempo cada vez que necesite de su ayuda.

A todos mis amigos del área de Química Analítica del ICB. A Miriam Augusto, Sandra Vázquez, Mabel Vega y Sebastián Carrera por ser un estímulo permanente desde el comienzo, por su apoyo incondicional, especialmente en las etapas más complicadas. A Brián, Ayelen, Melisa y Deidamia, por el acompañamiento diario en el trabajo de laboratorio y por su colaboración.

A la Mg. Miriam Augusto, la culpable de todo... gracias por haberme mostrado este hermoso camino...

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

A la Mg. Sandra Vázquez, por brindarme sus consejos, conocimientos y por estar siempre siendo un pilar fundamental durante mi formación.

Al Dr. Rodolfo Lara, por abrirme las puertas del IIM, por toda su ayuda y compartir siempre su experiencia. Al Prof. Gastón Villafañe, por su ayuda en la elaboración de diseños experimentales, procesamiento de datos y en el trabajo diario de laboratorio.

A los directores de ellos institutos mencionados, Dra. Soledad Cerutti, Lic. Delia Pappano y Dra. Vanesa Basan, por el apoyo brindado.

A mis padres, Oscar y Elba, a quienes quiero decirles que los amo con todo mi ser, gracias por ser el inicio de todo, por ser mis mejores ejemplos de voluntad, responsabilidad y trabajo; por brindarme las herramientas y recursos que me permiten hoy poder vivir de lo que más me apasiona...

A mis amados hermanos, Viviana, Lorena, Oscar y Natalia, pilares fundamentales en mi vida... a mis hermanos políticos, Roberto, Daniel, Luciana, Maxi, mis sobrinos, Candelaria, Catalina, Santino, Valentino y Laureano... mi familia, mi cable a tierra...

A mi familia política, mis suegros, Silvana y Orencio, mis cuñados Laura, Daniel y Roxana, mis sobrinos Juan Cruz y Santiago... por acompañarme y estar atentos en este camino...

A mis amigos, que siempre me alentaron en este camino...

Y quiero agradecer especialmente a las dos personas que me acompañaron en todas las etapas, en todos mis estados de ánimos y en todos los altibajos... los que me esperaban incondicionalmente en casa después de largos días de trabajo y ensayos... Mi hijo Benicio y mi esposa Silvia, mis dos grandes amores, amigos y compañeros... que me hacen ver lo maravillosa que es la vida con solo tenerlos y disfrutarlos cada día... gracias por haber sido mi principal sostén, gracias por ser mi razón... ¡Los amo con locura!

Gracias a la Virgen de la Medalla Milagrosa a la que tanto he recurrido y recurro...

A todos... porque es una bendición tenerlos... Gracias por haberme acompañado a transitar este hermoso camino... Sin toda esa ayuda, esa confianza y ese apoyo incondicional este sueño no hubiese sido posible...

INDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I.....	11
INTRODUCCIÓN	11
1.1.- ARSÉNICO	12
1.1.1. – Historia.....	12
1.1.2.- Propiedades físicas y químicas del arsénico	12
1.1.3.- El arsénico en la naturaleza.	15
1.1.4.- Usos del Arsénico.	17
1.1.5.- Fuentes de Contaminación Ambiental.....	18
1.1.6.- Comportamiento del arsénico en agua.....	18
1.1.7.- Problemática del Arsénico en Agua de consumo.	19
1.1.8.- Toxicidad.....	20
1.2.- ANTIMONIO.	21
1.2.1.- Historia.....	21
1.2.2.- Propiedades físicas y químicas del antimonio	22
1.2.3.- El antimonio en la naturaleza.....	26
1.2.4.- Usos del antimonio	27
1.2.5.- Problemática del antimonio en agua de consumo.....	29
1.2.6.- Toxicidad.....	30
1.3.- ANTECEDENTES SOBRE LA DETERMINACIÓN DE VESTIGIOS DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO.....	31
1.3.1- La generación de hidruros [hydride generation (HG)].	31
1.3.2.- HG acoplada a AAS.....	32

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

1.3.3.- Inyección en flujo (FIA).	33
1.3.5.- Espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS) y con horno de grafito (GFAAS).....	33
1.4.- Análisis por Inyección en Flujo (FIA) y preconcentración en flujo continuo. ...	34
1.4.1.- Definición de FIA.	35
DT	35
1.4.2.- Fenómeno de dispersión de zonas de muestra y reactivo.	36
1.4.3.- Parámetros de evaluación de sistemas de separación/ preconcentración. ...	37
1.4.3.1.- Factor de enriquecimiento (EF).	37
1.4.3.2.- Factor de refuerzo (N) y factor de refuerzo total (Nt).	38
1.4.3.3.- Eficiencia de concentración (CE).	38
1.4.3.4.- Carga de muestra basada en el tiempo de carga y en el volumen de carga para sistemas de preconcentración en flujo continuo.....	39
1.4.3.5.- Aspectos fundamentales de los métodos de inyección en flujo (FI) continuo para separación y preconcentración.	39
1.4.3.6.- Separación en fase sólida (SPE).	41
1.4.3.7.- Dispositivo trampa de aguja (NTD).....	42
1.4.3.8.- Head Space (HS).....	42
1.4.3.9.- Fotooxidación.	43
1.4.4.- Consideraciones prácticas en el diseño y operación de sistemas de preconcentración con columnas FI.....	44
1.4.4.1- Diseño de columnas.	44
1.4.4.2.- Carga de la columna: caudal de carga de la muestra.	45
1.4.4.3.- Lavado de la columna y equilibrio.	46
1.4.4.4.- Elución.	46
1.4.4.4.1.- Requisitos del eluyente.	46
1.4.4.4.2.- Caudal de elución.....	47

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

1.5.- NANOTUBOS DE CARBONO.....	48
1.5.1.- Clasificación de nanotubos de carbono.	48
1.5.2.- Propiedades.....	48
1.5.3.- Funcionalización.....	49
1.5.4.- Los nanotubos de carbono en química analítica.	52
1.5.5.- Micropreconcentración en fase gaseosa en NTC.....	54
CAPÍTULO II	55
PARTE EXPERIMENTAL	55
2.1.- REACTIVOS.....	56
2.1.1.- Soluciones Estándar de las especies de As y Sb.	56
2.1.2. Reactivos reductores.	56
2.1.3.- Solución de Borohidruro de Sodio.....	57
2.1.4.- Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM).	57
2.1.5.- Nanopartículas Híbridas de NTCPMox y TiO ₂	57
2.1.6.- Modificadores Químicos.....	58
2.2.- INSTRUMENTAL Y MATERIAL.....	58
2.2.1.- Medida en Espectrofotómetro de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS).	58
2.2.2.- Fotorreactor.....	59
2.2.3.- Bomba Peristáltica/Sistema FIA.....	60
2.2.4.- Separador gas-líquido (SGL) para especiación de As.	60
2.2.5.- Columna de empaquetamiento/Soporte del Sorbente para la determinación de As.....	60
2.2.6. Dispositivo trampa de aguja (NTD)/Soporte del Sorbente para la determinación de Sb.....	61
2.2.7. Instrumentales utilizados en la caracterización de las NPHs.	61
2.3.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	62
2.3.1.- Muestras analizadas.	62
2.3.2.- Muestreo.	62

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

2.3.3. Muestras de agua para la determinación de As y sus especies.	63
2.3.4. Muestras de agua para la determinación de Sb y sus especies.....	63
2.4.- PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE As. .	65
2.5.- PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE Sb. .	67
CAPÍTULO III.....	70
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
3.1.- ARSÉNICO.	70
3.1.1.- Condiciones de especiación.	70
3.1.2.- Generación selectiva de hidruros.....	71
3.1.3.- Fotooxidación UV.....	73
3.1.4.- Parámetros de inyección de flujo.....	73
3.1.5.- Caudal de muestra.....	74
3.1.6.- Caudal de HCl.....	74
3.1.7.- Caudal de la solución Buffer.	75
3.1.8.- Caudal de muestra a través del fotoreactor UV.	75
3.1.9.- Validación y aplicación.	78
3.2.- ANTIMONIO.	81
3.2.1.- Caracterización de NPHs.	81
3.2.2.- Nanopartículas híbridas versus nanotubos de carbono de pared múltiple oxidados.	82
3.2.3.- Estudios de extracción en fase sólida.	83
3.2.4.- Optimización multivariada.	84
3.2.5.- Características analíticas del sistema propuesto.	86
3.2.6.- Validación y aplicación.	89
CAPÍTULO IV.....	92
CONCLUSIONES	92
BIBLIOGRAFÍA.....	95

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1.- ARSÉNICO

1.1.1. – Historia.

El arsénico se conoce desde tiempos remotos, el nombre de arsenikon, que se le dio al elemento en la Edad Media, es de raíz griega y significa potente, viril. Los griegos empleaban este nombre para el mineral amarillo brillante cuyo nombre vulgar es oropimente. Los primeros alquimistas sabían de otro mineral del As, el rejalgar, que significaba polvo de la mina, de color rojo brillante, constituido exclusivamente por azufre [1, 2].

Los colores brillantes de ambos compuestos y su relativa inercia química los hacían muy atractivos como pigmentos, y como tales fueron empleados por egipcios, asirios, griegos y romanos en pinturas y cosméticos. Según Aristóteles, el oropimente se usaba además para tinter el pelo y, consecuentemente combatir la pediculosis.

El arsénico captó la atención de Roger Bacon y Alberto Magno, quienes procedieron a estudiarlo. El primero que lo estudió con detalle fue Brandt en 1633 y Schroeder lo obtuvo en 1649 por la acción del carbón sobre el ácido arsénico. A Berzeliuss se deben las primeras investigaciones acerca de la composición de los compuestos del arsénico.

El arsénico y sus compuestos son tóxicos y han sido utilizados como tales a lo largo de la historia. En los siglos que van del XVI al XIX el trióxido de diarsénico (As_2O_3), conocido antiguamente como anhídrido arsenioso, fue la sustancia preferida por los envenenadores para sus fines. En el siglo XVIII, los compuestos arsenicales consiguieron un puesto de primer orden en terapéutica hasta que fueron sustituidos por las sulfamidas y los antibióticos.

Durante la Primera Guerra Mundial, se desarrollaron y utilizaron como armas químicas los gases arsenicales, entre ellos el gas lewisita (clorovinil-dicloroarsina), que es un potente agente vesicante, irritante local y tóxico sistémico.

1.1.2.- Propiedades físicas y químicas del arsénico

El arsénico es un elemento químico de color gris, aspecto metálico y brillante, pertenece al Grupo V de la tabla periódica moderna, por lo que muestra propiedades intermedias

entre los metales y los no metales (metaloide). Por su electronegatividad y energía de ionización predominan las características de no metal y forma más fácilmente aniones que cationes. Su comportamiento químico es similar al del fósforo, ya que los estados de oxidación y los orbitales electrónicos son similares entre ellos y debido a la vecindad entre estos dos elementos, se explica la toxicidad del arsénico por su capacidad de sustituir al fosforo en los sistemas biológicos [3-10].

Arsénico existe al estado elemental y en estados de oxidación tri y pentavalente. Su configuración electrónica externa es $3d^1, 4s^2, 4p^3$ y en sus compuestos se presenta en varios estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5. La toxicidad del arsénico aumenta considerablemente con la reducción de su estado de oxidación de As (V) a As (III). En la Tabla 1 se muestran las propiedades físicas y químicas del elemento.

Tabla 1. Propiedades del Arsénico.

Propiedades físicas y químicas del elemento	
Símbolo químico	As
Número Atómico	33
Estados de Oxidación	-3, +3, +5
Peso Atómico relativo	74,92
Isótopos	$^{69}\text{As} - ^{70}\text{As} - ^{71}\text{As} - ^{73}\text{As} - ^{74}\text{As} - ^{75}\text{As}$
Densidad	5,73 g/cm ³
Punto de fusión	814° C
Punto de ebullición	613 °C (sublima)
Solubilidad en agua	Insoluble
Reactividad con ácido	No atacable por H ₂ SO ₄ en frío o HCl, se convierte en ácido arsénico (H ₃ AsO ₄) o arsenioso al ser atacado con H ₂ SO ₄ o HNO ₃ en caliente.

Las arsinas y las metilarinas se corresponden con el estado de oxidación -3 y son inestables en condiciones oxidantes. El arsénico elemental se forma por la reducción de los óxidos de arsénico. El arsénico con número de oxidación +3, puede ser oxidado

catalíticamente o por bacterias a pentóxido de arsénico, As (V) o a ácido arsénico, H_3AsO_4 .

Los compuestos de As (III) forman derivados piramidales con un par de electrones no compartidos, lo que le permite formar complejos con ácidos de Lewis y metales de transición. En contraste, los compuestos de As (V) tienen una estructura trigonal bipyramidal, en la cual los enlaces axiales suelen ser más largos que los ecuatoriales. El As (V) no tiene electrones no compartidos, lo que probablemente contribuye a su estabilidad en la naturaleza. Posee propiedades químicas que le permiten formar compuestos con varios metales, y unirse covalentemente con el carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre. También puede formar parte de moléculas orgánicas estables.

El arsénico presenta tres variedades alotrópicas: gris (o metálico), amarillo y negro. El arsénico gris metálico (forma α) es la forma estable en condiciones ambientales normales y tiene estructura romboédrica, es un buen conductor del calor, pero pobre conductor eléctrico, su densidad es de $5,73 \text{ g cm}^{-3}$.

El arsénico amarillo (forma γ) se obtiene cuando el vapor de arsénico se enfría rápidamente. Es extremadamente volátil y más reactivo que el arsénico metálico y presenta fosforescencia a temperatura ambiente. El gas está constituido por moléculas tetraédricas de As de forma análoga al fósforo y el sólido formado por la condensación del gas tiene estructura cúbica, es de textura jabonosa y tiene una densidad aproximada de $1,97 \text{ g cm}^{-3}$. Expuesto a la luz o al calor revierte a la forma estable (gris). También se denomina arsénico amarillo al oropimente, mineral de trisulfuro de arsénico.

Una tercera forma alotrópica, es el arsénico negro (forma β) de estructura hexagonal y densidad $4,7 \text{ g cm}^{-3}$, tiene propiedades intermedias entre las formas alotrópicas antes descritas y se obtiene por la descomposición térmica de la arsina o bien enfriando lentamente el vapor de arsénico.

Todas las variedades alotrópicas excepto la gris carecen de lustre metálico y tienen muy baja conductividad eléctrica por lo que el elemento se comportará como metal o no metal en función, básicamente, de su estado de agregación.

A presión atmosférica el arsénico sublima a $613 \text{ }^\circ\text{C}$, y a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ arde con llama blanca formando el sesquióxido (As_4O_6). Reacciona violentamente con el cloro y se combina, al calentarse, con la mayoría de los metales para formar el arseniuro correspondiente. No reacciona con el ácido clorhídrico en ausencia de oxígeno, pero sí con el ácido nítrico en caliente, sea diluido o concentrado, y otros oxidantes como el peróxido de

hidrógeno, ácido perclórico, etc. Es insoluble en agua, no así muchos de sus compuestos.

Propiedades redox: En la Figura 1 se representa el diagrama Eh - pH para el arsénico. En la concentración a la que está realizado el diagrama (10^{-2} M) no se forma la especie sólida As_2O_3 ni predomina la forma catiónica de arsénico AsO^{2+} .

La especie AsH_3 es muy reductora en todo el margen de pH; sólo puede ser obtenida, a partir de estados de oxidación superiores, con reductores fuertes (Zn, Al, etc.).

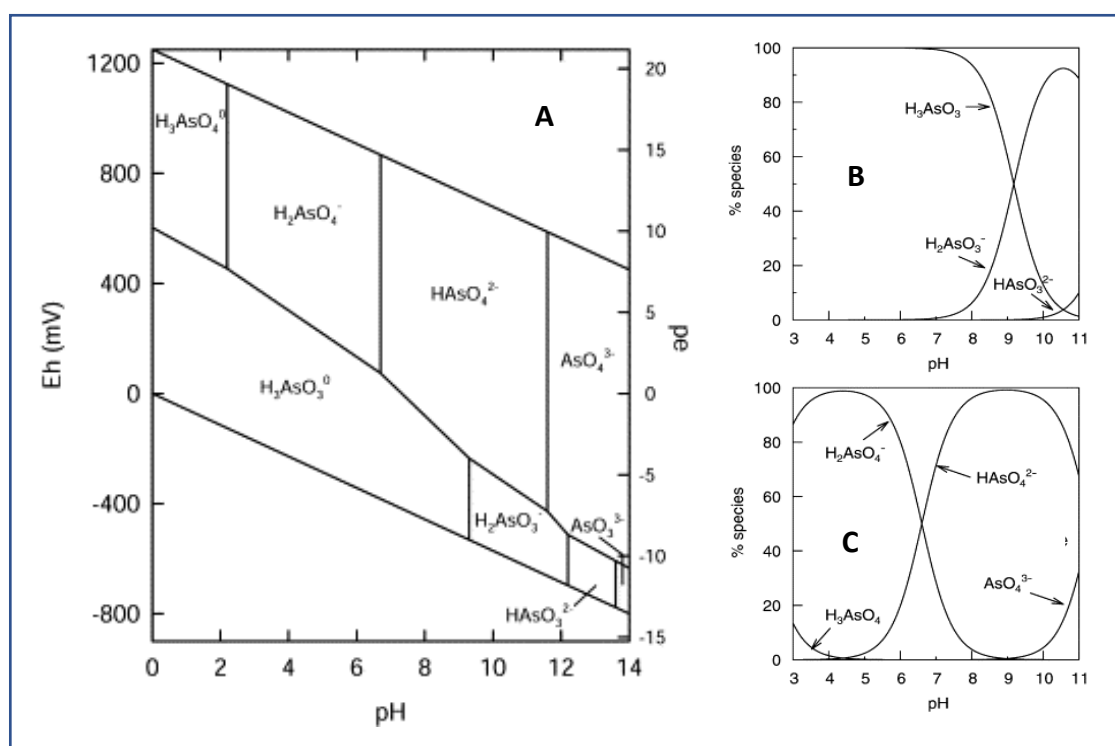


Figura 1. Especies predominantes de arsénico: (A) Diagrama de especiación del arsénico en función del pH-Eh en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar; Especiación química de arsenito (B) y arseniato (C). Obtenido de Smedley and Kinniburgh (2002)[3].

1.1.3.- El arsénico en la naturaleza.

El contenido de arsénico de la corteza terrestre está entre 1,5 y 2 mg Kg⁻¹, siendo el elemento número 52 en la lista de los elementos más abundantes. Su principal fuente natural lo constituyen las rocas de origen volcánico cuyo proceso de erosión libera este elemento, también se encuentra en rocas marítimas sedimentarias, yacimientos hidrotermales y combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo. La liberación y

movilización de As en diversas formas a partir de estas fuentes, provoca su presencia en el suelo, aire y agua [11-16].

Las fuentes más comunes de As encontradas en el suelo son minerales como la cobaltina o esmaltina (CoAsS), arsenopirita (FeAs_2), mispíquel (FeAsS), rejalgar o sulfuro rojo (As_2S_2), oropimente o sulfuro amarillo (As_2S_3), los cuales son el punto de partida para la introducción de As a los cuerpos de agua. Aunque el As es estable en condiciones reductoras, no es frecuente encontrarlo en su estado fundamental.

Según datos del Servicio de Prospecciones Geológicas estadounidense (U.S. Geological Survey) las minas de cobre y plomo contienen aproximadamente 11 millones de toneladas de arsénico, especialmente en Perú y Filipinas, y el metaloide se encuentra asociado con depósitos de cobre-oro en Chile y de oro en Canadá, donde las mayores concentraciones se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas de sulfuros.

La forma oxidada, arseniato, aunque es la más abundante en la naturaleza, está fuertemente enlazada a los minerales del suelo, particularmente a los óxidos e hidróxidos metálicos coloidales, mediante enlaces iónicos.

Los compuestos orgánicos de arsénico como la arsenobetaína (AB), la arsenocolina (AC), las sales de tetrametilarsonio, los arsenoazúcares y los lípidos con arsénico se encuentran fundamentalmente en organismos marinos, como camarones y peces (aunque también se han detectado algunos de ellos en especies terrestres), en concentraciones de As que varían de 1 a 100 mg kg^{-1} . Estos compuestos de arsénico orgánico son de baja toxicidad.

Los compuestos arsenicales metilados se encuentran naturalmente en el ambiente como resultado de la actividad biológica del suelo. Estos compuestos tienen origen en el proceso de metabolización de los compuestos inorgánicos. Así, las formas más comunes son los derivados metilados conocidos como MMA, DMA y TMAO - ácido monometilarsónico, ácido dimetilarsónico y óxido de trimetilarsina, respectivamente. En la Tabla 2 se muestran los compuestos de arsénico inorgánicos y orgánicos más comunes.

Tabla 2. Principales compuestos de arsénico.

Compuestos inorgánicos	Fórmulas químicas
Arsenito (As^{III})	AsO_2^- , AsO_3^{-3}

Arseniato (As^{V})	$\text{H}_2\text{AsO}_4^{-2}$, AsO_4^{-3}
Ácido arsenioso	H_3AsO_3
Ácido arsénico	H_3AsO_4
Trióxido de arsénico	As_2O_3
Pentóxido de arsénico	As_2O_5
Arseniuro de galio	GaAs
Arseniuro de indio	InAs
Arsina	AsH_3
Compuestos Orgánicos	Fórmulas químicas
Ácido monometilarsónico (MMA)	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
Ácido dimetilarsínico (DMA)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$
Óxido de trimetilarsina (TMAO)	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Arsenobetaína	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-\text{X}^-$
Arsenocolina	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OHX}^-$

1.1.4.- Usos del Arsénico.

Entre sus aplicaciones se encuentran:

- Elaboración de insecticidas (arseniato de plomo), herbicidas (arsenito de sodio) y venenos. A principios del siglo XX se usaban compuestos inorgánicos pero su uso ha desaparecido prácticamente en beneficio de compuestos orgánicos (derivados metílicos).
- Fabricación de semiconductores, como es el caso del arseniuro de galio, importante material semiconductor empleado en circuitos integrados más rápidos que los de silicio. También se usa en la construcción de diodos láser y LED.
- Preservante de la madera (arseniato de cobre y cromo), lo cual representa, según algunas estimaciones, cerca del 70 % del consumo mundial de arsénico.
- Aditivo en aleaciones de plomo y latones.
- Disulfuro de arsénico se usa como colorante y en pirotecnia.
- Decolorante en la fabricación del vidrio (trióxido de arsénico).

Históricamente el arsénico se ha empleado con fines terapéuticos prácticamente abandonados por la medicina occidental, aunque recientemente se ha renovado el interés

por su uso como demuestra el caso del trióxido de arsénico para el tratamiento de pacientes con leucemia promielocítica aguda [17].

El ^{73}As se usa como trazador para estimar la cantidad de arsénico absorbido por el organismo y el ^{74}As en la localización de tumores cerebrales.

1.1.5.- Fuentes de Contaminación Ambiental.

Como se ha mencionado, el arsénico es liberado al ambiente tanto por procesos naturales y antropogénicos [18], siendo las principales fuentes potenciales de arsénico las siguientes:

- Fuentes naturales: volcanes, aguas subterráneas (especialmente próximas a actividad geotermal) y minerales.
- Productos comerciales: conservantes de madera, pesticidas, herbicidas, fungicidas, pinturas y pigmentos.
- Alimentos: vinos (de uvas rociadas con pesticidas que contienen arsénico), comida marina (especialmente bivalvos, langostas, etc.).
- Procesos industriales: quema de combustibles fósiles, quema de maderas tratadas con conservantes de arsénico, manufactura electrónica (dispositivos de microondas, láseres, diodos que emiten luz, células fotoeléctricas, dispositivos de otros semiconductores, etc.) y cerámicas, entre otros.
- Medicinales: solución de Fowler, drogas antiparasitarias y remedios naturopáticos.

1.1.6.- Comportamiento del arsénico en agua.

En el agua, el arsénico se encuentra fundamentalmente como arseniato (AsO_4^{3-}) o arsenito (AsO_3^{3-}), dependiendo de las condiciones del medio. En aguas superficiales con alto contenido de oxígeno, la especie más común es el arsénico pentavalente o arseniato (As^{5+}). Bajo condiciones de reducción, generalmente en los sedimentos de los lagos o aguas subterráneas, predomina el arsénico trivalente o arsenito (As^{3+}) [19, 20].

El arsenito se encuentra como, H_3AsO_3 , $\text{H}_2\text{AsO}_3^{1-}$, HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} en aguas naturales en un rango de pH entre 5 y 9.

El arseniato se encuentra en forma estable en aguas con altos niveles de oxígeno como H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} en un rango de pH de 2 a 13. La conversión de As^{3+} a As^{5+} o viceversa es muy lenta.

Bajo condiciones anóxicas, aún a pH por encima de 7, el arsénico se estabiliza en especies dominantes no iónicas.

Los arseniatos y arsenitos se disocian a un pH muy diferente. En un rango de pH entre 6,5 y 8,5 característico del agua natural, las formas predominantes de arseniato y arsenitos son: $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$; HAsO_4^{2-} ; y $\text{H}_2\text{AsO}_3^{1-}$.

La solubilidad del As depende de la alcalinidad del agua, especialmente en aquellas ricas en bicarbonato de sodio. En cambio, es escaso o no se encuentra en aguas ricas en sales de calcio o magnesio, aunque sean bicarbonatadas o sulfatadas. Las aguas subterráneas que contienen mayores concentraciones de arsénico son las más alcalinas.

1.1.7.- Problemática del Arsénico en Agua de consumo.

El As en el agua potable es un problema mundial que afecta a países de cinco continentes. El daño más grave para la salud ha tenido lugar en Bangladesh y Bengala Occidental, India. UNICEF estima que 12 millones de personas en Bangladesh estaban bebiendo agua contaminada con As en el 2006, y el número de personas que presentaron síntomas de arsenicismo era de 40.000, pero podría aumentar a un millón [21-30].

Así también varios países de América han reportado la existencia de población expuesta crónicamente a concentraciones de As en el agua que beben, que son superiores a las previstas por la normativa de los países en cuestión. En la Tabla 3 se pueden observar los niveles de arsénico permitidos en agua según los parámetros de la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, por sus siglas en ingles).

Tabla 3. Valores de arsénico permitidos en agua.

Límites máximos de arsénico permitidos en agua EPA (2000)	
Agua potable	0,01 mg L ⁻¹ (ppm)
Agua de riego	0,1 mg L ⁻¹ (ppm)
Descarga de aguas (industria)	0,5 mg L ⁻¹ (ppm)

Con los avances de los métodos analíticos modernos utilizados para la detección de As en concentraciones bajas y la introducción de nuevos límites nacionales para el agua potable (10 µg L⁻¹), varios países que hasta ahora tenían niveles "seguros" de As se

clasificarán dentro del rango de concentraciones no seguras, lo que hará que la cantidad de personas expuestas aumente marcadamente en el futuro cercano.

Al menos cuatro millones de personas en países de América del Sur, entre ellos Argentina, Chile y Perú, en donde el problema se conoce desde hace décadas, utilizan agua contaminada con As ($> 50 \mu\text{g L}^{-1}$). La magnitud de la contaminación con As en países como Argentina, en donde más del 3% de la población está expuesta al agua contaminada, hace que este problema sea una preocupación principal de la salud pública.

En Argentina la presencia de arsénico en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua para consumo humano se debe básicamente a factores naturales. La presencia natural de arsénico en aguas superficiales y subterráneas está asociada al vulcanismo terciario y cuaternario de la cordillera de los Andes, proceso que continúa y que se muestra en flujos de lava, géiseres, fumarolas, aguas termales y fenómenos geotérmicos relacionados con el vulcanismo del llamado "círculo de fuego del Pacífico".

Con respecto a la Región de Cuyo, diferentes estudios realizados en el sudeste de la provincia de San Juan informan concentraciones de As superiores a $150 \mu\text{g L}^{-1}$, en agua de pozo utilizada para bebida de la localidad de El Encón. En la provincia de Mendoza, existe información que señala niveles elevados de arsénico en el departamento de Lavalle, en el norte provincial. En la provincia de San Luis, los departamentos donde se han registrado niveles de As en agua superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ son Coronel Pringles, General Pedernera y Gobernador Dupuy. Estudios realizados en la localidad de Buena Esperanza, informan niveles de As entre 43 y $170 \mu\text{g L}^{-1}$ en 13 pozos estudiados, mientras que en el agua de red se informan concentraciones de As de $97 \mu\text{g L}^{-1}$ al comienzo y $90 \mu\text{g L}^{-1}$ al final de la red.

La ingestión permanente de aguas contaminadas por sales de arsénico origina el llamado "Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico" (HACRE), muy frecuente en numerosas regiones del planeta. En Argentina los habitantes de las provincias de San Luis, Córdoba, Santiago del Estero, Chaco y La Pampa padecen esta patología.

1.1.8.- Toxicidad.

El arsénico es una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera más preocupantes para la salud pública. Es una sustancia cancerígena para el hombre y ha

sido clasificada en grupo 1 por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) [31-33].

La toxicidad del arsénico depende de su forma química y de su grado de oxidación. Los datos de dosis letal 50 (DL50) obtenidos en animales de experimentación, definida como la dosis necesaria para producir la muerte del 50% de la población expuesta, son detallados en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de DL50 de las principales especies arsenicales.

Especie arsenical	DL₅₀ (mg/Kg) peso corporal	Animal de experimentación
As(III)	34,5; 14	Ratas
As(V)	41; 20	Ratas
MMA	1800; (700-1800)	Ratones
DMA	1200; (700-2600)	Ratones
AB	>10000	Ratones
AC	6500	Ratones
TMAO	10600	Ratones
TMA ⁺	890	Ratones

1.2.- ANTIMONIO.

1.2.1.- Historia

El antimonio es un mineral del que se tienen datos ancestrales, pues incluso es mencionado en el Viejo Testamento. Estudios arqueológicos e históricos indican que el antimonio y sus sulfuros han sido usados por los humanos al menos durante los últimos 6 milenios. En la antigüedad la antimonita, Sb₂S₃, la forma más común de sulfuro de antimonio fue el principal ingrediente del “kohl”, una pasta negra usada por los

egipcios, entre otros, como maquillaje para los ojos. Los babilonios conocían la forma de obtener antimonio de sus compuestos y lo usaban como ornamento para vasijas. El alquimista Basil Valentine (1565-1624), presentado a veces como el descubridor del antimonio, fue el primero en describir la extracción de antimonio de sus compuestos en su tratado “Triumph Wagens des Antimonij” (El carro triunfal del antimonio) [34]. El nombre antimonio viene de una latinización de la palabra árabe اند تيمون ("al-ithmīd"), que a su vez consistía en una arabización de la palabra latina stibium. Otras teorías sugieren que antimonio es un compuesto de las palabras latinas “anti” (miedo) y “mono” (solo); lo que haría referencia a su existencia en la naturaleza normalmente como compuesto [35].

Tras la invención de la imprenta en el siglo XVI el antimonio fue usado como aleante para los sellos tipográficos. Al enfriar, el antimonio líquido tiene la propiedad excepcional de expandirse mientras se solidifica. De este modo consigue rellenar las grietas de los moldes, por lo que las aristas de las piezas que se obtienen son muy afiladas. Por esta razón, se usó para hacer tipos de imprenta. En el siglo XIX su aleación con zinc (metal inglés) fue utilizada en los cubiertos, palmatorias y candelabros.

Tras el invento del acumulador eléctrico se comprobó que el uso de la aleación de plomo y antimonio extendía su vida útil. Durante la Primera Guerra Mundial se alcanzó un máximo de producción, debido a su uso armamentístico, ya que este semimetal aumenta mucho la dureza y la fuerza mecánica del plomo y del estaño. Con el desarrollo de la industria automovilística, el uso del antimonio ha aumentado año tras año, aunque los niveles de la Primera Guerra Mundial no se volvieron a alcanzar hasta los años 90.

1.2.2.- Propiedades físicas y químicas del antimonio

El antimonio en su forma elemental es un sólido cristalino, fundible, quebradizo, blanco plateado que presenta una conductividad eléctrica y térmica baja y se evapora a bajas temperaturas. Este elemento semimetálico se parece a los metales en su aspecto y propiedades físicas, pero se comportan químicamente como un no metal.

El antimonio puede existir en dos formas: la forma metálica que es brillante, plateada, dura y quebradiza; y la forma no metálica que es un polvo gris. Es un mal conductor del calor y de electricidad, es estable en el aire seco y no es atacado por ácidos diluidos o álcalis. Su configuración electrónica es $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$, y en sus compuestos se presenta en varios estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5 [36].

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

En la Tabla 5 se muestran las propiedades físicas y químicas del elemento.

Tabla 5. Propiedades del Antimonio

Propiedades físicas y químicas del elemento	
Símbolo químico	Sb
Número Atómico	51
Estados de Oxidación	-3, +3, +5
Peso Atómico relativo	121,760
Isótopos	Sb ¹²¹ , Sb ¹²³ , Sb ¹²⁵
Densidad	6697 g/cm ³
Punto de fusión	631 °C
Punto de ebullición	1587 °C
Solubilidad en agua	Insoluble
Reactividad con ácido	No atacable por H ₂ SO ₄ en frío o HCl, en contacto con ácidos concentrados en caliente, emite gases tóxicos (estibamina)

Es muy estable cuando se encuentra en el aire a temperatura ambiente, pero reacciona con oxígeno si se calienta para producir trióxido de antimonio.

El antimonio amarillo o alfa-antimonio es producido por la acción de ozono sobre SbH₃ líquido, -90 °C. Es amorfo y poco soluble en disulfuro de carbono. El antimonio amarillo es muy inestable y se transforma fácilmente a temperaturas superiores a -90 °C en antimonio negro, que también se puede formar directamente a partir de SbH₃ líquido y oxígeno a -40 °C. El antimonio negro se oxida espontáneamente en aire y se convierte en el antimonio romboédrico ordinario o beta-antimonio. La cuarta forma alotrópica del antimonio es el antimonio explosivo que se forma a partir de la electrólisis del cloruro de antimonio. Esta forma se transforma a 475 K en la forma alotrópica más común produciendo una explosión. Hay estudios que intentan demostrar que el antimonio amarillo, es en realidad, antimonio impuro y no es una forma alotrópica verdadera del antimonio.

Como se mencionó anteriormente, el Sb puede existir en cuatro estados de oxidación, pero son los estados 3+ y 5+ los más frecuentes en el entorno [37]. El equilibrio químico de las especies Sb (III, V) se presenta esquemáticamente en la Figura 2, de

acuerdo con el pH de la solución. Las especies con carga positiva de antimonio solo se presentan en condiciones ácidas extremas. El Sb (V) es la especie predominante, y existe en forma de Sb(OH)_6^- en ambientes aeróbicos; Sb (III) aparece principalmente como Sb(OH)_3 , que es predominante en condiciones óxicas. El Sb (III) es más tóxico que el Sb (V). Además, el antimonio también puede existir formando compuestos orgánicos (especies metiladas). La movilidad y la toxicidad de Sb dependen fuertemente de su estado de oxidación. Similar al metaloide As, el Sb no tiene una función biológica conocida, pero es tóxico. Por lo tanto, es importante comprender la especiación y la transformación de Sb en el entorno ecológico para evaluar su destino y riesgo [37-39].

Sb (III)	Sb(OH)_2^+	$\text{H}_3\text{SbO}_3, \text{Sb(OH)}_3$		$\text{H}_2\text{SbO}_3^-, \text{Sb(OH)}_4^-$
Sb (V)	SbO_2^+	H_3SbO_4	$\text{H}_3\text{SbO}_4^-, \text{Sb(OH)}_6^-$	
pH	2	2,7	10,4	

Figura 2. Diagrama esquemático de la especiación de Sb en función del pH (Adaptado de Kang et al., 2000 [40])

El comportamiento redox de elementos como el antimonio puede ilustrarse con diagramas Eh-pH. El antimonio es inmóvil en condiciones oxidantes, y se presenta como Sb_2O_4 sólido y/o Sb_2O_5 . De hecho, cuando se considera el antimoniato en los cálculos de equilibrio, ocupa un campo muy grande en el espacio Eh-pH [41, 42], de acuerdo con observaciones experimentales. La Figura 3 muestra un diagrama Eh-pH para el sistema Sb-S- H_2O en concentraciones ambientalmente relevantes: una concentración de antimonio de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ y una concentración de azufre disuelto de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. De acuerdo con este diagrama, el antimonio está presente como Sb(OH)_6^- soluble en sistemas óxicos y como Sb(OH)_3 soluble en sistemas anóxicos a valores de pH naturales. Bajo condiciones reductoras, y en presencia de azufre, la estibina, $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s})$, se forma a valores de pH bajos a intermedios. A valores de pH más altos, la especie SbS_2 reemplaza a la estibina.

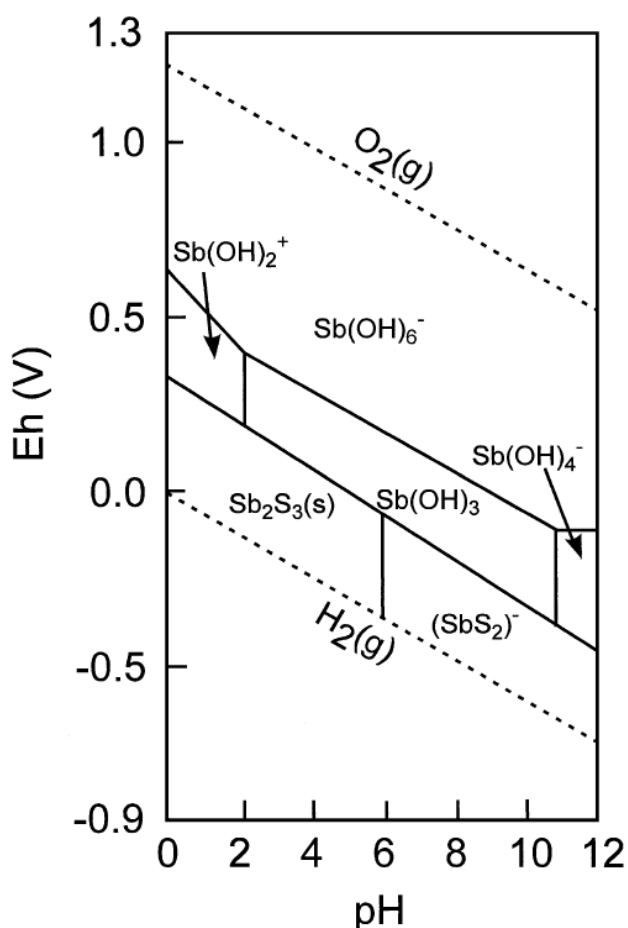


Figura 3. Diagrama de Eh-pH del antimonio en el sistema Sb-S-H₂O a una concentración de antimonio disuelto de 10⁻⁸ mol L⁻¹ y una concentración de azufre disuelto de 10⁻³ mol L⁻¹ [43]

1.2.3.- El antimonio en la naturaleza

El antimonio puede ser encontrado libre en la naturaleza en algunas ocasiones, pero generalmente está en forma de sulfuros. Las principales menas de antimonio es la antimonita (estibina, Sb₂S₃) y valentinita.

Los fenómenos naturales como la meteorización, la actividad biológica y la actividad volcánica, junto con los insumos antropogénicos, son responsables de la emisión de Sb al medio ambiente. El Sb emitido en el medio ambiente se puede adsorber y experimentar reacciones redox en medios orgánicos o inorgánicos del medio ambiente, cambiando así su forma existente y ejerciendo efectos tóxicos sobre el ecosistema.

En todo el mundo, Sb es el noveno metal más extraído, algunos registros en turberas y los núcleos de hielo polares del Ártico muestran un aumento dramático de Sb en el medio ambiente como resultado de su rápido crecimiento en el uso industrial [44-48].

Las operaciones de minería y fundición, incineración de residuos, combustión de carbón y petróleo, y munición gastada están asociadas con concentraciones elevadas de Sb en el medio ambiente, por ejemplo, minas de Sb activas y abandonadas, instalaciones de procesamiento de minerales y fundiciones, incineradoras de residuos, centrales eléctricas, tereftalato de polietileno (PET), industrias de esterificación, fábricas de baterías, campos de tiro y carreteras [46, 49].

La mayoría del Sb se emite como Sb_2O_3 en el aire, el agua y el suelo de sus fuentes de contaminación. Luego, se disuelve y se libera en el ambiente y su transformación afecta su movilidad y biodisponibilidad [50-52].

Existe una diferencia entre las concentraciones de Sb de aguas superficiales y subterráneas. Las aguas superficiales poseen una mayor concentración de Sb que las aguas subterráneas.

La acumulación de Sb por plantas prevalece en áreas mineras. Las raíces generalmente contienen las concentraciones más altas de Sb, debido a su interacción directa con el suelo; la alta fracción de Sb biodisponible en el suelo es clave para las concentraciones elevadas en especies de plantas nativas.

La transformación de las formas móviles de Sb está predominantemente controlada por procesos de precipitación y adsorción naturales. Las partículas que contienen hierro, manganeso y aluminio han sido reconocidas como agentes secuestrantes de Sb naturales en el medio ambiente. El antimonio también se inmoviliza en el entorno natural mediante la precipitación con metales alcalinos, lo que da como resultado fases minerales extremadamente estables, como los antimonios de calcio [53, 54].

1.2.4.- Usos del antimonio

Se estima que el consumo mundial de Sb se distribuye de la siguiente manera: 52% de retardantes de llama, 38% de aleaciones de plomo y baterías de plomo-ácido, 6% de catalizadores para la producción de PET y menos de 3% de productos químicos y cerámicos [55].

La punta de los fósforos de seguridad contiene trisulfuro de antimonio. La combustión es una reacción exotérmica mantenida por los radicales libres internamente generados y el calor radiante. Los retardadores con halógeno de la llama actúan interfiriendo con el mecanismo de cadena radical en la fase de gas (la llama). Cuando son utilizados por sí mismos, los retardadores de la llama del halógeno se deben utilizar en cantidades muy

grandes. Este problema se evita agregando el trióxido del antimonio, que trabaja de forma conjunta con los halógenos, reduciendo la cantidad necesaria de retardante de llama y reduciendo también el costo del tratamiento total. El mecanismo del trabajo conjunto del antimonio y los halógenos se ha intentado explicar de varias maneras, pero ninguna es definitiva. Los óxidos de antimonio también son ampliamente utilizados en decoraciones navideñas, bloques de Lego, soportes de documentos y muebles de jardín, que se utilizan en actividades humanas cotidianas. Algunos de estos productos contienen más de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ de Sb [56, 57].

El PET es un material termoestable y físicamente estable y reciclable con baja densidad y características altamente favorables, y se usa ampliamente para el envasado de alimentos y bebidas, así como para comidas a prueba de horno o que se pueden volver a calentar. El trióxido de antimonio (Sb_2O_3) se usa a menudo como catalizador durante la fabricación de PET. El uso de este catalizador puede conducir a contenidos residuales de Sb de 100 a 300 mg kg^{-1} en PET.

Las pastillas de freno automotrices también pueden presentar riesgos ambientales sustanciales. Durante el frenado, se pueden generar altas temperaturas en las superficies de contacto y dentro de las pastillas de freno. El Sb_2S_3 , como un tipo de lubricante sólido, juega un papel importante en el rendimiento del freno, pero puede reaccionar, oxidarse o descomponerse con la exposición a altas temperaturas de hasta aproximadamente 600°C [58, 59]. Se ha confirmado que la abrasión de la pastilla de freno es la fuente predominante de Sb (III) en material particulado atmosférico, y Sb (V) puede formarse también por oxidación durante el proceso de frenado [60, 61].

El antimonio es un componente menor pero importante de muchas soldaduras suaves, que son las soldaduras que funden en temperaturas debajo de 625 K. Estas soldaduras pueden contener entre 0,5 y 3% de antimonio. La función del antimonio en estas soldaduras es consolidar la soldadura y suprimir la formación del alótropo de estaño a bajas temperatura, lo que degradaría de otra manera la integridad estructural de los empalmes soldados en las temperaturas debajo del punto de la transición de fase (289 K).

El antimonio se ha utilizado como un endurecedor para el plomo usado en la munición. En los Estados Unidos su uso se confina en gran parte a la fabricación de balas y perdigones. La contaminación del agua subterránea, del suelo y de la cadena trófica con

el tóxico plomo ha preocupado por muchos años, y las regulaciones ambientales han conducido al reemplazo del plomo por antimonio con una aleación de tungsteno.

Las aleaciones de plomo que contienen cerca del 2 al 8 % de antimonio son resistentes al uso atmosférico y la corrosión por lo que son utilizadas en la construcción de canales y barreras de la humedad. En la industria química, las aleaciones que contienen de 4 a 15 % de antimonio, proporcionan la protección contra varios estados líquidos de los productos químicos, especialmente del ácido sulfúrico o del azufre. Aleado con bismuto, plomo y estaño, el antimonio es un componente de algunas de las aleaciones fusibles usadas en dispositivos de seguridad de fuego. Las aleaciones son diversas, según los tamaños, tipos y el uso al cual se destinan. Así que, para la fabricación del metal destinado a blancos, se suele usar la aleación siguiente, denominada ordinaria: 75 partes de plomo, 20 partes de antimonio y 5 partes de estaño. Cantidades pequeñas de antimonio de gran pureza se utilizan en los discos DVD.

Desde que la batería eléctrica de plomo y ácido fue desarrollada en el siglo XIX, ha sido en gran medida la batería secundaria (o recargable) más importante en todo el mundo. Se utilizan en vehículos de motor, o como baterías industriales. Las baterías eléctricas industriales incluyen las baterías de acumuladores de tracción en las locomotoras de minas, carros del golf y baterías de "energía de emergencia". El antimonio en aleación con el plomo es usado para ciertas piezas de acumuladores eléctricos que requieren resistencia a la corrosión.

El antimoniuro de indio (InSb) es un compuesto de Indio y Antimonio. Es un semiconductor de banda prohibida, similar al arseniuro de galio. Este compuesto es utilizado en detectores infrarrojos, como cámaras termográficas y guiado de misiles.

1.2.5.- Problemática del antimonio en agua de consumo.

El antimonio es un elemento tóxico acumulativo en el medio ambiente con funciones biológicas desconocidas. Las propiedades fisicoquímicas y tóxicas de Sb dependen en gran medida de su forma química y estado de oxidación. Las dos formas más comunes de Sb presentes en las aguas naturales son antimoniato ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) y antimonita ($\text{Sb}(\text{OH})_3$). En general, el Sb (III) es más tóxico que Sb (V) [43]. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha informado de la evidencia de la carcinogenicidad del Sb_2O_3 en animales de experimentación [62].

El antimonio es considerado un contaminante de interés prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) y la Unión Europea (UE). USEPA ha designado $6 \mu\text{g L}^{-1}$ como el nivel máximo de contaminante para Sb, mientras que la concentración máxima admisible de la UE para el agua potable es de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Por otro lado, la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece como nivel máximo admisible de antimonio en agua potable de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [63, 64].

La especiación y la distribución del antimonio en agua dulce no han sido ampliamente estudiadas. Las concentraciones totales disueltas de Sb en aguas subterráneas reportadas son de varios $\mu\text{g L}^{-1}$ [65]. Sin embargo, en gran medida, el enriquecimiento de Sb en aguas subterráneas se ve afectado por la actividad humana, donde la concentración de Sb en zonas contaminadas puede alcanzar los $100 \mu\text{g L}^{-1}$ [37].

La distribución de antimonio en aguas naturales ha recibido poca atención. Reimann et al. (2010) presentaron una revisión exhaustiva de los datos publicados sobre la distribución de Sb en diferentes muestras ambientales. Los niveles de Sb en aguas dulces se han reportado en el rango de ng L^{-1} a unos pocos mg L^{-1} [49], con una concentración promedio de Sb en los ríos del mundo de 1mg L^{-1} [66]. Se pueden encontrar concentraciones más altas relacionadas con fuentes antropogénicas localizadas.

1.2.6.- Toxicidad.

El antimonio, también es un elemento genotóxico, se considera un contaminante "emergente". Todavía hay poco conocimiento sobre la toxicología del antimonio y su impacto sobre el medio ambiente y la salud humana. Sin embargo, en la última década, es visible el creciente interés en la investigación de este metaloide. El antimonio elemental es más tóxico que sus sales; formas inorgánicas más tóxicas que las orgánicas; y, especies trivalentes más tóxicas que las formas pentavalentes [34]. En comparación con Sb (V), Sb (III) alcanza objetivos biológicos fácilmente críticos, y tiende a retenerse durante períodos más largos en el cuerpo [48, 67]. El IARC asigna respectivamente trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) como "posiblemente carcinógeno para los humanos" (grupo 2B) y "no clasificable en cuanto a su carcinogenicidad para los humanos" (grupo 3). Con respecto a la exposición a largo plazo, y después de la reevaluación de un estudio de agua potable subcrónica realizado en el pasado, se sugirieron $6,0 \text{mg kg}^{-1}/\text{día}$ de Sb como el nivel sin efecto adverso [33].

1.3.- ANTECEDENTES SOBRE LA DETERMINACIÓN DE VESTIGIOS DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO.

Como se mencionó anteriormente, As y Sb tienen diversos usos pese a la elevada toxicidad de algunas de sus especies. Los riesgos que representa la exposición a estos elementos para la salud y del deterioro del ambiente, constituyen un estímulo suficiente para la investigación de la química de estos elementos [3, 56, 68].

Rara vez se encuentran concentraciones superiores a niveles trazas, particularmente en muestras de agua de interés ambiental, por lo que es de gran interés la determinación de As y Sb en el orden de vestigios. Debido a esto, los métodos de análisis son cada vez más exigentes, de forma que se pueda conocer el grado de contaminación presente.

Los métodos analíticos instrumentales incluyen espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS), espectrometría de absorción atómica electrotermica (ETAAS), espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente (ICP MS), espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP AES) y generación de hidruro gaseoso seguido de espectroscopía de absorción atómica (HG-AAS). La evaluación de la especiación de arsénico y antimonio en muestras ambientales es muy importante. Los diferentes estados de oxidación tienen propiedades químicas y toxicológicas muy diferentes, por lo que la concentración total de arsénico y antimonio en el agua es insuficiente para evaluar la toxicidad y biodisponibilidad. La especiación generalmente requiere el acoplamiento de un método de separación efectivo y una técnica de detección sensible. Además de las otras técnicas de detección anteriormente referidas, los métodos electroquímicos también se pueden usar para evaluar la especiación, con las ventajas de baja instrumentación, menores costos de análisis, suficiente sensibilidad y límites de detección, especialmente por preconcentración en técnicas de stripping. La principal desventaja de los métodos electroquímicos es la incapacidad de analizar directamente una solución con una matriz compleja, que requiere el uso de la adición estándar como método de calibración [69].

1.3.1- La generación de hidruros [hydride generation (HG)].

Tanto el arsénico como el antimonio, al igual que varios elementos de la tabla periódica (Ge, Sn y Pb; As, Sb y Bi; Se y Te) tienen la característica de ser formadores de

hidruros, lo cual constituye una característica atractiva para su análisis. Son capaces de reaccionar en su forma reducida con el hidrógeno nascente para formar hidruros covalentes muy volátiles, separándose rápida y eficientemente de la solución. Al ser calentados posteriormente, se disocian para dar el vapor atómico necesario para su determinación cuantitativa, permitiendo así, mayor eficiencia de introducción del analito al atomizador, facilidad de preconcentración y sobre todo, la posibilidad de especiación [70].

Para la conversión del analito a su hidruro se han utilizado varios agentes reductores y fuentes de hidrogeno nascente. Inicialmente para generar el hidruro se agregan pellets o granulados del metal (Zn, Al) que al reaccionar con ácido generan hidrógeno nascente el cual reacciona con el analito para finalmente formar dicho hidruro.

La introducción de borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor (en solución estabilizada con NaOH) permitió ampliar la aplicabilidad de la HG, ya que es de fácil introducción en el reactor, señales de blancos bajos y debido a su alta reactividad, el tiempo de reacción disminuye considerablemente, lo cual es propicio para la automatización. Hoy en día constituye uno de los agentes reductores utilizados casi universalmente para la formación de hidruros.

En elementos como el antimonio y el arsénico la reacción de generación del hidruro suele ser simple, rápida y muy eficiente. La HG ha sido empleada exitosamente en los análisis de estos elementos como un paso previo a la detección, con lo cual prácticamente se han eliminado los efectos de matriz, conllevando a mejorar la sensibilidad de los métodos de análisis, logrando límites de detección adecuados para muestras con bajo contenido de As y Sb. Límites de detección aún más bajos se alcanzan cuando el hidruro es preconcentrado mediante trampa fría. Uno de los atractivos del método de HG es la simplicidad de los equipos, ya que se han desarrollado diversos montajes para generar y manipular los hidruros [71].

1.3.2.- HG acoplada a AAS.

AAS acopladas a la generación de hidruros (HG) como método de derivatización de muestra, aparece como una de las técnicas más utilizadas para la determinación de arsénico y antimonio inorgánico. Esto se debe, en parte, a que la AAS es una técnica sencilla y conocida desde hace mucho tiempo. Sin embargo, los límites de detección con esta técnica no son los suficientemente bajos como para llevar a cabo la

determinación de estos analitos en la mayoría de las muestras reales. Este inconveniente se soluciona con el acoplamiento del generador de hidruros al espectrómetro de absorción atómica, aportando así la sensibilidad requerida [71]. En la actualidad se usa con éxito para reducir los límites de detección. La técnica consta de tres etapas fundamentales: la generación y volatilización del hidruro, la transferencia de este y su posterior atomización en AAS [72, 73].

Muchos de los trabajos informados en la literatura utilizan la HG solamente con la finalidad de preconcentración, ya que la etapa de separación de las especies se lleva a cabo previamente mediante técnicas tales como trampa fría, cromatografía de intercambio iónico a baja presión, extracción líquido-líquido, etc. Aunque las técnicas de separación y preconcentración discontinuas, usando técnicas como extracción con solventes, extracción en fase sólida, precipitación o co-precipitación, etc., son frecuentemente descritas en la literatura. La laboriosidad y lentitud que involucra su uso las coloca en una situación de desventaja respecto de los requerimientos de los laboratorios modernos. Las reacciones redox, pueden verse afectadas cuando se realizan operaciones discontinuas lentas que habilitan la interconversión de especies en función del tiempo [72-74].

1.3.3.- Inyección en flujo (FIA).

La incorporación del sistema de inyección en flujo (FI), basado en el movimiento controlado de fluidos en tubos de diámetro pequeño, permite diseñar sistemas donde la acidificación, separación y preconcentración puedan llevarse a cabo en tiempos cortos, de manera que la interconversión de especies resulte poco significativa. Por otra parte, la condición única de operación en tiempos reproducibles, propia de los sistemas FI, soslaya la necesidad de alcanzar el equilibrio físico o químico al momento de medir [75].

1.3.5.- Espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS) y con horno de grafito (GFAAS).

ETAAS y GFAAS son alternativas analíticas para valorar arsénico y antimonio total en los niveles típicos de presencia en aguas naturales no contaminadas. Esta técnica se basa en la absorción de energía radiante por parte de átomos libres generados a partir de una muestra depositada en un pequeño tubo de grafito calentado eléctricamente a altas

temperaturas, lo que en primera instancia remueve la parte principal de la matriz y finalmente atomiza el analito. La misma posee una sensibilidad marcadamente superior a la AAS de llama; sin embargo, cuando se trata de analitos volátiles como la mayoría de los compuestos arsenicales, se corre el riesgo de obtener señales deprimidas como consecuencia de la covolatilización del analito en el proceso de eliminación de la matriz de muestra (pirólisis). O sea, la característica fundamental de los sistemas de generación de vapor químico, es decir, la producción de compuestos volátiles del analito es la máxima debilidad de ETAAS en general y GFAAS en particular. Para evitar la desventaja descrita más arriba, es necesario utilizar en el horno de grafito los denominados modificadores de matriz de muestra que retienen al arsénico y al antimonio en el horno de grafito hasta el momento de su atomización [76-79].

A pesar de las dificultades para el acoplamiento en línea de GFAAS con sistemas cromatográficos o de flujo para realizar ensayos de separación/preconcentración, varios trabajos describen la automatización de este tipo de operaciones acopladas a ETAAS mediante diseños optimizados con buenos resultados. En éstos, la incorporación de columnas con distintos tipos de materiales de relleno para extracción en fase sólida aparece como la modalidad más utilizada para este propósito. Así, la detección de As y Sb en matrices acuosas basada en la preconcentración de la muestra previa a ETAAS con modificadores de matriz, ha logrado alcanzar valores de sensibilidad comparables a FI-HG-AAS pero en condiciones operativas complejas.

1.4.- Análisis por Inyección en Flujo (FIA) y preconcentración en flujo continuo.

A pesar de disponer cada día de técnicas analíticas más sensibles y selectivas, hay ciertos casos en que las concentraciones de distintos elementos en muestras, tanto de interés biológico como ambiental, son más bajas que los límites de detección de las técnicas determinativas más utilizadas. Debido a esto, el tratamiento de muestra sigue siendo una etapa fundamental e insustituible para la obtención de resultados analíticos de calidad [73].

Esta situación se ha visto repetida en técnicas como ETAAS. Para este caso específico, es necesario aplicar un paso previo de separación del analito de su matriz y

preconcentración de este, para compatibilizar los niveles de concentración con los límites de detección de la mencionada técnica.

En los últimos años, el advenimiento de los sistemas FI trajo como consecuencia lógica, el desarrollo de técnicas de separación y de preconcentración en sistemas de flujo continuo. Las actuales técnicas de análisis por inyección en flujo (FIA) son el resultado de una larga búsqueda de mejores y más eficientes métodos de manipulación de soluciones en el laboratorio [75]. El FIA se constituyó en una poderosa técnica, por su eficiencia en el análisis en serie y para las operaciones de separación. De hecho, los procesos de separación en línea fueron incorporados dentro de los sistemas FIA desde el inicio de su desarrollo. Los métodos de separación y/o preconcentración con FIA se han constituido en un campo de gran interés actual, revolucionando las prácticas tradicionales en química analítica [80].

Los procesos tradicionales de separación son usualmente tediosos y consumen mucho tiempo, involucrando múltiples etapas con cuidadosas operaciones, frecuentes transferencias de soluciones de un recipiente a otro y el consecuente riesgo de contaminación de la muestra, particularmente importante en el análisis de trazas de analitos.

1.4.1.- Definición de FIA.

La técnica FIA se basa en una combinación de tres principios básicos: inyección de muestra, dispersión controlada y tiempos exactos. En esta técnica, la muestra inyectada forma una zona que es transportada hacia un detector que mide continuamente la variación de algún parámetro físico, tal como absorbancia, potencial de electrodo, etc., causada por el paso de la zona de muestra [80, 81].

Los componentes básicos de un sistema FIA se muestran en el siguiente esquema:

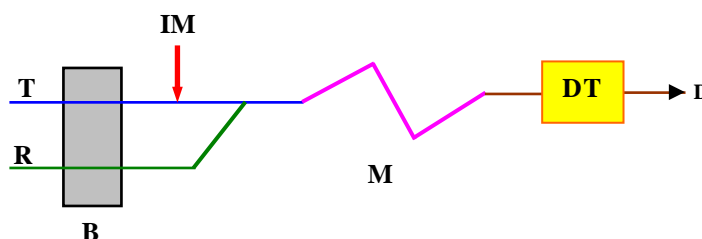


Figura 4. Representación esquemática de un diagrama básico FIA. B, bomba; IM, inyector de muestra; T, transportador; R, reactivo; M, espiral de mezclado (o reactor); DT, detector de flujo; y D, desagüe.

La ausencia de segmentaciones por aire y la inyección de una solución muestra, dentro de una corriente de flujo continuo, que resulta en una salida de señal transitoria, han sido consideradas las características más distintivas del FIA. Sin embargo, del análisis de las últimas publicaciones se observa que algunos autores han violado parcialmente alguna de estas características. Así, algunos sistemas FIA son segmentados por gases (preconcentraciones asociadas a sistemas de generación de hidruros), otros son discontinuos (como por ejemplo los sistemas de preconcentración en horno de grafito). En otros casos la zona de fluido conteniendo el analito no está bien definida, porque no han sido bien definidos los límites cuando se incorpora a la corriente del fluido transportador, aunque puede ser perfectamente reproducible (un ejemplo es la zona de concentración formada durante la elución de un analito retenido en una columna en línea). A pesar de estas variantes, permanecen inalterables dos características básicas de FIA:

- a. Manipulación reproducible de zonas de muestra y de reactivos.
- b. Evaluación cuantitativa de la concentración del analito bajo condiciones de no-equilibrio termodinámico.

Estas características constituyen la base de la definición revisada de FIA, recientemente propuesta por Fang: "técnica no cromatográfica de análisis cuantitativo, basada en la manipulación reproducible de zonas de muestra y reactivos en una corriente de flujo, en condiciones de no-equilibrio termodinámico".

A pesar del esfuerzo por definir FIA con precisión, actualmente existen muchas controversias y el desarrollo de estas técnicas proviene de actividades de grupos de investigación con distintas posiciones al respecto.

1.4.2.- Fenómeno de dispersión de zonas de muestra y reactivo.

El fenómeno físico más importante en la manipulación de zonas de muestra y/o reactivos fluidos en un flujo continuo no segmentado, que es característico de al menos una parte de todos los sistemas FIA, es la dispersión de estas zonas dentro de la corriente continua del fluido transportador [80-83].

Cuando una muestra es inyectada o introducida por medios reproducibles en la corriente continua de un fluido transportador; este puede ser no reactivo, con simple función de

transporte de la zona de muestra hacia el detector de flujo; o reactivo, que además de la función de transporte, reacciona con la muestra para obtener una especie separable y/o detectable. En todos los casos el fluido transportador actúa como un diluyente de la zona inyectada, con dispersión de uno en otro durante el transporte. Estas dispersiones ocurren en cualquier procedimiento analítico discontinuo y en otros métodos de análisis en flujo. La diferencia explícita con otros procesos de dispersión es que en FIA es reproducible y controlable.

1.4.3.- Parámetros de evaluación de sistemas de separación/preconcentración.

1.4.3.1.- Factor de enriquecimiento (EF).

El factor de enriquecimiento es un criterio de uso muy frecuente para la evaluación de sistemas de preconcentración. Sin embargo, aún no existe una definición precisa de éste término. Teóricamente es la relación entre la concentración del analito en el concentrado y la concentración del analito en la muestra original:

$$EF = \frac{C_e}{C_s}$$

En la práctica la evaluación del factor de enriquecimiento no es tan simple y directa como parece, debido a que generalmente se desconoce la concentración del analito en el concentrado. Es usualmente aceptada una aproximación del EF, como la relación de las pendientes de la sección lineal de las curvas de calibrado antes y después de la preconcentración, todas basadas en las respuestas del detector a la concentración del analito. De este modo la evaluación se basa en un aumento de la respuesta y no sobre un aumento real de la concentración. No obstante, los valores de EF deducidos de esta manera serán próximos al valor verdadero si las condiciones de operaciones analíticas, incluidas las características de respuestas del detector, son las mismas para todas las determinaciones que permiten obtener las curvas de calibrado. Con el objetivo de lograr alta sensibilidad en sistemas de preconcentración FI, casi siempre se hacen lecturas en los máximos de las señales emitidas, evaluando luego las alturas máximas de picos registradas [82-84].

1.4.3.2.- Factor de refuerzo (N) y factor de refuerzo total (Nt).

A veces en sistemas de preconcentración FI, las señales de analito son incrementadas durante la introducción del concentrado en el detector por otros mecanismos, como por ejemplo el efecto del solvente orgánico en la llama de AAS. La señal del analito para sistemas con preconcentración también es muy influenciada por las variaciones de respuestas del detector, comparadas con las respuestas de sistemas sin preconcentración. La respuesta de un detector de llama AAS, puede ser modificada por un cambio en la velocidad de introducción de la solución al mismo.

Es conveniente que estos efectos sean detectados y evaluados, para no incluirlos dentro del valor del factor de enriquecimiento. Siempre que sea posible se debe evaluar el factor de refuerzo (N) operando en iguales condiciones, pero sin preconcentración. De este modo se puede informar por separado el valor del factor de enriquecimiento por preconcentración y el factor de refuerzo de señal por otros efectos. Cuando no resulte posible la discriminación de estos factores, se deberá informar un factor de refuerzo total, expresado como Nt, en lugar de EF y N.

1.4.3.3.- Eficiencia de concentración (CE).

Una de las principales razones que justifican el uso de sistemas de preconcentración FI, es su alta eficiencia en comparación con los sistemas "batch".

Si bien la correcta determinación del EF es fundamental para evaluar los sistemas de preconcentración, ello por sí sólo, no provee suficiente y adecuada información sobre la eficiencia del sistema. Altos factores de enriquecimiento (EF) no están necesariamente asociados con altas eficiencias, ya que los mismos podrían ser alcanzados con largos periodos de concentración (horas o hasta días) y con elevados consumos de muestras (algunos litros).

Para evaluar sistemas de preconcentración en columnas por intercambio iónico, Fang y colaboradores sugieren el uso de un factor denominado eficiencia de concentración (CE), definido como el producto entre el factor de enriquecimiento y la frecuencia de muestreo (número de muestras analizadas por minuto) expresada en min^{-1} .

Matemáticamente:

$$CE = EF \frac{f}{60}$$

Donde f es la frecuencia de muestreo expresada en número de muestras analizadas por hora (o en 60 minutos). Es decir que se evalúa el factor de enriquecimiento logrado por el sistema en un minuto [85]. Se recomienda evaluar cualquier sistema de preconcentración FI mediante este factor de eficiencia de concentración, independientemente del principio de separación. Así es posible comparar la eficiencia de sistemas de preconcentración con diferentes principios de separación y distintos diseños.

1.4.3.4.- Carga de muestra basada en el tiempo de carga y en el volumen de carga para sistemas de preconcentración en flujo continuo.

En sistemas de preconcentración en flujo continuo, el volumen de muestra procesado puede ser determinado ya sea fijando un intervalo de tiempo de carga de muestra dentro del sistema de preconcentración a una velocidad de flujo definida (muestreo basado en el tiempo) o usando una corriente de arrastre que desplace un volumen predeterminado de muestra, definido por el volumen de una zona de muestra (muestreo basado en volumen). Ambos casos han sido usados en numerosas publicaciones.

Los sistemas con muestreo basados en el tiempo son más directos para operar porque evita la necesidad de un cargado preliminar de muestra dentro del circuito y su inmediato arrastre por la corriente del fluido transportador. Por este motivo, estos sistemas son considerados más eficientes que los sistemas con muestreo basado en volumen, pero a su vez son más dependientes de la estabilidad de la velocidad de flujo del sistema de bombeo. Se requiere por lo tanto bombas de alta calidad, especialmente para sistemas con columnas empaquetadas o filtros, debido a que los mismos crean gran resistencia al flujo. En este contexto, el muestreo basado en el volumen es mucho menos dependiente de la estabilidad del flujo, siempre que los circuitos cerrados de muestra estén completamente llenos con la solución de muestra antes de su introducción al sistema de preconcentración.

1.4.3.5.- Aspectos fundamentales de los métodos de inyección en flujo (FI) continuo para separación y preconcentración.

Los métodos FI de separación y preconcentración presentan características extremadamente favorables respecto de los sistemas discontinuos y otros sistemas de

flujo continuo. Se mencionan a continuación una serie de ventajas generales de los sistemas FI:

- a. Cortos tiempos de operación, generalmente entre 10 a 200 segundos por determinación (incluyendo las separaciones).
- b. Alta eficiencia de enriquecimiento para sistemas de preconcentración, con factores entre 5 y 50 veces mayores que en sistemas discontinuos.
- c. Bajo consumo de muestra, 1 a 2 órdenes de magnitud menores que en procesos discontinuos. Característica particularmente importante para muestras muy valiosas, muy escasas o que deben ser transportadas para su análisis a un laboratorio muy distante del lugar de toma de esta.
- d. Bajo consumo de reactivos, 1 a 2 órdenes de magnitud menores que en procesos discontinuos. Esta característica adquiere mayor importancia cuando deben emplearse reactivos de elevado costo.
- e. Alta reproducibilidad. Normalmente en el rango de 1 a 3% RSD.
- f. Operaciones simples y automatizadas que permiten el uso de sistemas con monitoreo continuo y control de proceso.
- g. Bajo riesgo de contaminación por tratarse de sistemas cerrados contruidos con materiales inertes, una característica particularmente importante cuando se analizan trazas.
- h. A excepción del detector, el resto del sistema FI requiere un espacio reducido en el laboratorio, generalmente no mayor del que ocupa una notebook.

La inyección en flujo es básicamente una técnica de monitoreo reproducible de señales analíticas, bajo condiciones termodinámicamente no-equilibradas. Esto no implica una disminución en la precisión o en la sensibilidad de un sistema correctamente diseñado y calibrado, incluyendo su empleo para separaciones. Por el contrario, las altamente reproducibles condiciones de no-equilibrio termodinámico son la característica más importante y la base de la rapidez de operación y el aumento de selectividad. No obstante, esta característica debe ser necesariamente tomada en cuenta en el diseño y optimización del sistema FI, y puede ser una importante fuente de error en las determinaciones analíticas, cuando no se fijan estrictamente las mismas condiciones de no-equilibrio termodinámico para todas las muestras y patrones procesados.

1.4.3.6.- Separación en fase sólida (SPE).

Las separaciones no cromatográficas basadas en intercambio iónico y adsorción han sido utilizadas ampliamente para incrementar la selectividad y sensibilidad de los métodos analíticos, ya que se consigue la retención selectiva del analito, evitando la retención de los interferentes presentes en la matriz de la muestra. A pesar de que la mayoría de los procesos involucra alguna operación en flujo continuo, la mayoría son procesos discontinuos (batch) que requieren esfuerzos operacionales considerables. La automatización de sistemas de extracción en fase sólida es entonces un tema que atrae mucho interés. La separación y preconcentración en línea (FI) por sorción es un área que ha sido y sigue siendo uno de los campos de investigación más activos en el análisis automatizado de soluciones [86-91].

En FIA, las separaciones en línea por sorción están siempre ligadas al empleo de columnas. El primer intento de implementar una microcolumna de intercambio iónico fue realizado por Bergamin y colaboradores para la preconcentración y determinación de iones amonio en 1980.

La técnica es inherentemente más fácil de operar que otros métodos separativos, y el equipamiento generalmente más robusto. Un beneficio adicional sobre otras técnicas separativas es una versatilidad extremadamente alta, debido a la disponibilidad de un amplio rango de opciones para diferentes sorbentes, sistemas complejantes y eluyentes. Sin embargo, existen algunas características restrictivas que son propias de la técnica y deben ser tenidas en cuenta para el diseño apropiado de un sistema de separación en columnas FI:

- a. Las columnas empaquetadas en línea crean diferentes grados de impedancia extra al flujo, la extensión depende de las dimensiones geométricas de la columna y del material empaquetante, así como del flujo a través de la columna. Los requerimientos de la calidad de la bomba entonces son más exigentes que para otros sistemas separativos.
- b. Acondicionamiento del medio antes de retener el analito, un paso que no es requerido en otros métodos separativos.
- c. Un paso de carga y otro de elución están siempre incluidos en el proceso de separación, y entre cada uno de ellos un cambio drástico en el flujo puede ocurrir. Esta característica puede crear dificultades con algunos sistemas de detección.

1.4.3.7.- Dispositivo trampa de aguja (NTD).

El dispositivo trampa de aguja (NTD), como una de las técnicas de extracción a base de aguja utilizadas antes del análisis cromatográfico de compuestos orgánicos traza, emplea una aguja de acero inoxidable especialmente diseñada empaquetada con un material sorbente adecuado utilizado como medio de extracción. La extracción se realiza extrayendo la muestra dentro de la aguja a través del lecho sorbente. Durante este proceso, los analitos quedan atrapados en el material sorbente y luego son sometidos a desorción térmica o de solvente [92]. La extracción de aguja se ha aplicado principalmente para el análisis de muestras de gases, especialmente compuestos orgánicos volátiles en el aire [93, 94]. La extracción con trampa de aguja es una técnica simple, eficiente y ecológica que combina el muestreo, la preparación de muestras y la introducción de muestras. La principal ventaja es que el método puede ser automático debido a la compatibilidad del dispositivo de aguja con los instrumentos analíticos (puerto de inyección GC). Además, la posibilidad de muestreo en el sitio elimina la pérdida de analitos relacionados con el transporte o almacenamiento de la muestra. El NTD como técnica de microextracción permite una extracción exhaustiva, lo que simplifica la calibración. Además, la sensibilidad del método puede mejorarse aumentando el volumen de muestra. La capacidad de extracción de la trampa de la aguja puede aumentarse al aumentar la cantidad de sorbente dentro de la aguja [95]. Otra ventaja de NTD es su capacidad de reutilización, incluso hasta ~ 5000 veces, sin pérdida de eficacia de extracción [93]. En la extracción del tipo de aguja, la elección del material sorbente apropiado es uno de los factores críticos para obtener una buena recuperación y un alto factor de enriquecimiento. En el desarrollo de NTD, se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar nuevos materiales absorbentes con el fin de mejorar la selectividad y la especificidad hacia los compuestos. Estos nuevos materiales incluyen polímeros sintéticos y sorbentes nanoestructurados con interacciones específicas e inespecíficas, mejores propiedades fisicoquímicas y eficiencia de extracción mejorada.

1.4.3.8.- Head Space (HS).

La técnica Head Space (HS), también conocida como análisis de “espacio de cabeza”, ayuda a determinar indirectamente la presencia de compuestos volátiles en muestras tanto sólidas como líquidas. Para llevar a cabo el análisis Head Space, es necesario que

la muestra se encuentre en un sistema cerrado en su fase de vapor. El vapor de la muestra debe estar en equilibrio termodinámico para que esta prueba se lleve a cabo. No obstante, el análisis se puede llevar a cabo aun sin que el vapor logre el equilibrio termodinámico.

Esta técnica de análisis ofrece ventajas significativas en relación con otras similares. Una de esas ventajas, por ejemplo, es que la técnica HS se realiza directamente sobre la muestra en su fase de vapor, por lo que ya no es necesario vaporizarla para analizarla. También se obtienen mejores resultados en las separaciones cromatográficas a diferencia del método de cromatografía de gases convencional [96]. Esta técnica permite extracciones óptimas únicamente en los casos en que los gases son muy volátiles, por lo que para otros tipos de analitos se requiere de una cuidadosa optimización [97].

1.4.3.9.- Fotooxidación.

La fotooxidación consiste en la destrucción de la materia orgánica por causa de energía radiante. La radiación UV-fotooxidación se observó primero en la naturaleza y se investigó en detalle. Hoy en día, procesos similares se utilizan en la descomposición industrial de sustancias tóxicas, en el tratamiento de las aguas residuales urbanas e industriales y en la producción de agua ultrapura para el análisis de trazas [98-100]. La irradiación UV puede ser útil con moléculas que sean refractarias a los radicales oxidrilos, como por ejemplo los nitrofenoles y los compuestos orgánicos halogenados [101, 102].

Las técnicas fotoquímicas (o fotolíticas) se basan en la combinación de la irradiación UV con agentes como el ozono (UV/O₃), el peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂), el reactivo Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂, el denominado foto-Fenton) u otro tipo de catalizadores heterogéneos (UV/TiO₂). En estos casos, el poder oxidante de los radicales oxidrilos generados hace de la oxidación fotoquímica una opción efectiva en el tratamiento de aguas, con un amplio número de trabajos publicados, patentes y desarrollos de aplicación comercial [103, 104].

La descomposición fotoquímica ha sido aplicada con éxito como una etapa de derivación con técnicas acopladas para determinar algunos compuestos organometálicos. Esto permite la especiación de diferentes iones metálicos, los cuales son liberados de complejos orgánicos, introduciendo opcionalmente una etapa de

fotooxidación antes de la detección final [105-107]. Este método es eficaz, no contamina la muestra y es amigable con el medio ambiente.

La fotooxidación por UV se ha aplicado con éxito para la determinación de especies de arsénico no formadoras de hidruros, como óxido de trimetil arsina (TMAO) arsenobetaina (AsB), arsenocolina (AsC), ion tetrametil arsonio (TETRA) y arsenoazúcares, donde se requiere la destrucción previa de la parte orgánica de la molécula de forma previa a la entrada en el sistema de generación de hidruros [108, 109].

1.4.4.- Consideraciones prácticas en el diseño y operación de sistemas de preconcentración con columnas FI.

1.4.4.1- Diseño de columnas.

El diseño de la columna influye fuertemente en el rendimiento de los sistemas de preconcentración. Las columnas usadas en sistemas FI están en el rango de los 15 μl a más de 400 μl , dependiendo del propósito específico. El diseño óptimo de una columna para alcanzar alta eficiencia y bajo índice de consumo depende de varios factores: el volumen y tasa de la muestra, la capacidad de avance del analito a través del sorbente, el tamaño y especificidad del material empaquetante, y la magnitud de las interferencias. El rendimiento de la columna también dependerá considerablemente de las propiedades específicas del relleno [110, 111]. Aun así, algunas líneas generales sobre el diseño de columnas para preconcentraciones FI están sugeridas para aplicaciones en espectroscopias atómicas:

- a. Para columnas con idéntica capacidad, radios aparentes grandes brindan mayores factores de enriquecimiento (EF) y muestran una fuerte tolerancia a las interferencias. El radio aparente está definido por Marshall y Mottola como el cociente entre la longitud de la columna L , y el diámetro promedio de la columna d (L/d). Sin embargo, los máximos valores de EF alcanzables usando columnas con gran radio aparente, podrían estar limitados por una contrapresión excesiva generada a altas tasas de flujo.
- b. Para columnas de radios aparentes similares, a mayor capacidad de la columna, mayor tolerancia a las interferencias, y menor valor de EF.

c. Un tamaño de partícula más fino del relleno de la columna mejora la capacidad de avance e incrementa los valores de EF, produciendo picos de elución más agudos. Sin embargo la incrementada contrapresión limitaría la carga de la muestra a tasas de flujos bajos y restringiría el valor más alto de EF alcanzable. Para rellenos que tienen propiedades cinéticas favorables, un compromiso razonable sería de un tamaño de partícula de 80-100 mallas, a una tasa de carga de 8-9 mL min⁻¹.

En la Figura 5 se observa una columna empleada habitualmente en FIA.

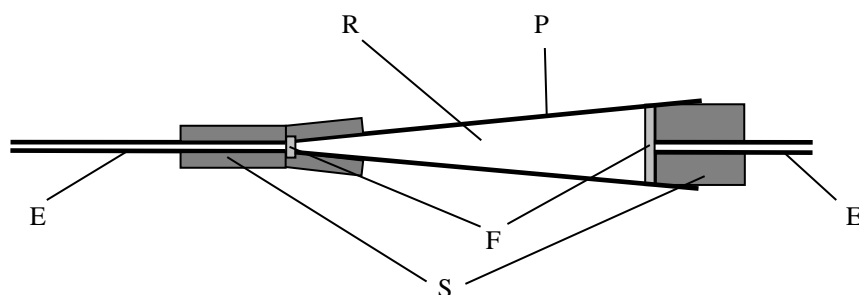


Figura 5. Microcolumna cónica hecha de un tip de micropipeta con conexiones “push-fit”; P, sección del tip de micropipeta; S, tubo de goma siliconada de paredes gruesas; F, espuma plástica; R, material de relleno; E, eluyente.

1.4.4.2.- Carga de la columna: caudal de carga de la muestra.

A pesar de que altos caudales de carga son deseables para alcanzar altos valores de EF y CF, los caudales máximos están limitados por las características cinéticas del material empaquetante y por la calidad de las bombas peristálticas, que deben actuar lo suficientemente bien aún en los límites superiores dispuestos por los factores cinéticos. Generalmente, un caudal de flujo lineal de la muestra a través de una columna en línea es elevada, y el tiempo de contacto de la muestra y el sorbente en sistema FI es a menudo menor a un segundo. Para un periodo de carga definido, la cantidad de analito retenido en la columna siempre alcanza un máximo con un incremento en la tasa de carga de la muestra, más allá de que un incremento del volumen de muestra conduzca a una disminución de la señal debido a un tiempo de contacto insuficiente. A pesar de que una retención completa del analito no es un pre-requisito para procedimientos FI, sistemas con valores de transferencia de fase P excesivamente bajos son más vulnerables a interferencias. Una tasa de carga de muestra debería entonces estar basada en una consideración conjunta de sensibilidad y selectividad, y a menudo reflejar un compromiso entre ellas.

1.4.4.3.- Lavado de la columna y equilibrio.

Durante procedimientos en batch para preconcentrar en columnas, la operación casi siempre transcurre a través de dos etapas de lavado, antes y después de la carga de la muestra. Las columnas son equilibradas usualmente lavándolas con una solución buffer, antes y después de la preconcentración, para remover residuos de la muestra en la columna antes de la elución. Tales procedimientos son simulados en la preconcentración con columnas FI empleando muestreo basado en volumen y con la muestra llevada a pH como solución limpiadora para alcanzar los mencionados objetivos. Sin embargo, estos preparativos requieren de un uso más eficiente del muestreo basado en el tiempo, o requieren de diseños de tuberías más sofisticados con líneas separadas para el lavado, y todos ellos deterioran la eficiencia.

1.4.4.4.- Elución.

1.4.4.4.1.- Requisitos del eluyente.

- a. En una elución en línea, las características cinéticas del proceso son mucho más importantes que para los procedimientos en batch. Eluyentes débiles que requieren largos periodos de equilibrio pueden ser usados exitosamente para procedimientos discontinuos (batch), pero no pueden ser aplicados a procedimientos en línea, debido a que las eluciones lentas pueden disminuir significativamente el EF y/o la CE.
- b. El eluyente no debe atacar el material de relleno por lo menos hasta las cien eluciones. Para sistemas en línea, se espera que pueda funcionar por días y semanas sin cambiar la columna.
- c. Ácidos y bases altamente concentrados pueden ser eluyentes efectivos y pueden no ser dañinos al sorbente; sin embargo, pueden crear problemas en algunos detectores tales como los nebulizadores de los sistemas AAS por corrosión o bloqueos. La modificación o dilución en línea de los eluatos es factible, pero sólo a expensas de un sacrificio de la sensibilidad.
- d. En los espectrómetros de absorción atómica, los eluyentes orgánicos pueden crear efectos de enriquecimiento adicionales.

1.4.4.4.2.- Caudal de elución.

El caudal de elución es un parámetro importante en la preconcentración en columnas. Sin embargo, la velocidad de elución es también un factor crucial para la eficiencia de los sistemas de preconcentración en línea, debido a que en la mayoría de los casos el flujo de eluyente está conectado directamente (algunos después de unirse con algunos reactivos) al detector.

1.5.- NANOTUBOS DE CARBONO.

En 1991, Sumio Iijima caracterizó por microscopía electrónica de alta resolución una nueva forma alotrópica del carbono que denominó nanotubo de carbono (NTC). Dos años después de su descubrimiento el propio Iijima y de forma independiente Donald Bethune y colaboradores de IBM descubrieron los nanotubos de carbono de pared simple [111-113].

1.5.1.- Clasificación de nanotubos de carbono.

Se pueden clasificar en dos tipos diferentes dependiendo del número de capas de grafeno, en nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM), que son aquellos formados por capas concéntricas, con una separación entre láminas de aproximadamente 0,34 nm; y en nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS), que se puede describir como una capa bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de diámetro nanométrico (Figura 6) [114].

Las dimensiones de los NTC varían de unos pocos cientos de nanómetros a varios micrones; dependiendo de si se compone de una o varias capas; un NTCPS puede alcanzar 1-10 nm, mientras que un NTCPM es más grueso, en un rango de 5 a 100-200 nm.

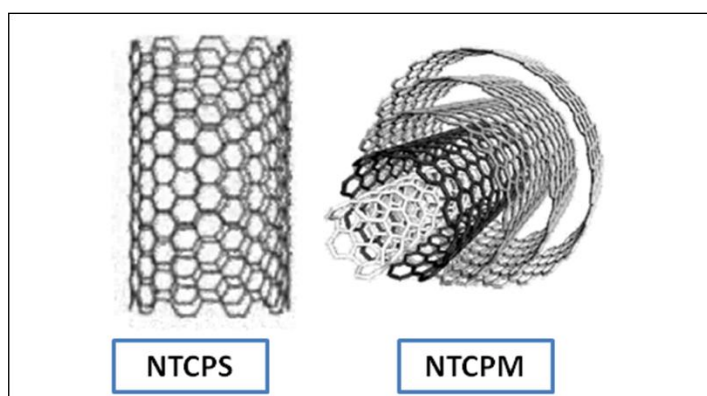


Figura 6. Tipo de nanotubos de carbono según el número de capas.

1.5.2.- Propiedades.

La estructura de los nanotubos les proporciona una serie de características particulares, como elevada área superficial y excelentes propiedades eléctricas (conductoras),

químicas y mecánicas. Entre ellas se destacan su elasticidad, ya que es mayor que la de cualquier otro compuesto conocido, con una constante de elasticidad seis veces superior a la del acero de altas prestaciones y su resistencia a la tracción, que puede alcanzar más de diez veces la de las fibras más resistentes como el Kevlar. A modo de resumen, en la Tabla 6 se muestran las principales propiedades de los nanotubos de carbono [115-117].

Tabla 6. Propiedades de los nanotubos de carbono.

Propiedad	Nanotubos	Comparación
Densidad	1,33 a 1,44 g/cm ³	El aluminio: 2,7 g/cm ³
Resistencia a la tracción	45x10 ⁹ Pa	Aleaciones de acero de alta resistencia < 2x10 ⁹ Pa
Elasticidad	Se puede doblar hasta grandes ángulos y recuperarse sin sufrir daño	Los metales y fibras de carbono se rompen o no recuperan su forma original tan rápidamente
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en 10 ⁹ A/cm ²	Los hilos de cobre se funden a 10 ⁶ A/cm ² aproximadamente
Emisión de campo	Pueden activar fósforos a un voltaje de 1 a 3 V con una micra de separación entre electrodos	Las puntas de molibdeno necesitan campos de 50 a 100 V por micra y tienen períodos de vida muy limitados
Transmisión de calor	6000 W/m -°K	El diamante casi puro transmite 3320 W/m -°K
Estabilidad térmica	Estables hasta 2800 °C en vacío, 750 °C en el aire	Los filamentos metálicos en microchips se funden de 600 a 1000 °C

1.5.3.- Funcionalización.

El objetivo principal de la funcionalización es la búsqueda de nuevos derivados que mejoren aún más la aplicabilidad de los nanotubos de carbono o bien que permitan explotar sus principales características y propiedades [118-121].

Se pueden distinguir dos tipos de funcionalización, la química y la física (Figura 7). La funcionalización química implica la formación de enlaces covalentes entre los grupos funcionales y los átomos de carbono de los nanotubos de carbono. Esta unión puede tener lugar: (i) directamente en las paredes laterales de los nanotubos de carbono, las llamadas funcionalización de pared lateral, o (ii) por medio de los grupos carboxílicos y los defectos generados por la oxidación de nanotubos de carbono, conocido como funcionalización por defecto. En el primer caso, es necesario para llevar a cabo la reacción, utilizar moléculas con una reactividad excepcionalmente alta, por ejemplo, con flúor. La fluoración del NTC produce enlaces C-F. Por lo tanto, se produce un cambio en la hibridación de los átomos de C de sp^2 a sp^3 (así como una disminución del sistema de conjugación π de la capa de grafeno). Más tarde, los átomos de F pueden ser reemplazados con éxito por grupos hidroxilo, amino y alquilo. Además de fluoración, otras funcionalizaciones de pared lateral incluyen hidrogenación, cicloadición y el apego radical.

En el segundo tipo de enfoque químico, funcionalización por defecto, los nanotubos de carbono son previamente oxidados para generar grupos que contienen oxígeno, tales como hidroxilo, carbonilo y grupos carboxílicos; dado que estos grupos tienen una química rica, se los incluyen en diferentes reacciones que pueden realizar para producir el enlace covalente entre NTCs y el grupo funcional adjunto. Las reacciones de amidación, esterificación, tiolación y silanización causan la formación de una gran diversidad de nanotubos de carbono funcionalizados con interesantes aplicaciones analíticas.

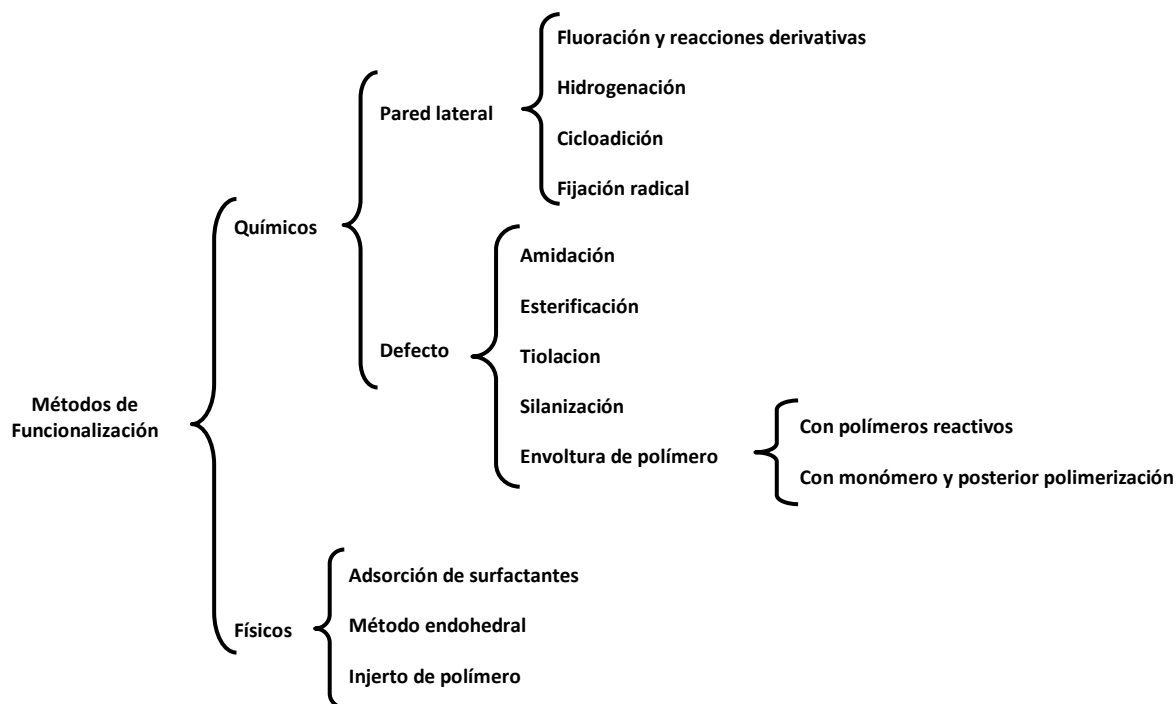


Figura 7. Estrategias de funcionalización de NTCs

Debido a esta gran variedad de reacciones basadas en la química del oxígeno, la funcionalización química por defecto es el enfoque preferido cuando se compara con la opción de pared lateral. La funcionalización de los NTC a través de los grupos carboxilo de las puntas presenta la ventaja de que no se daña la integridad de la naturaleza aromática del nanotubo y que se puede conseguir en condiciones relativamente suaves y bien establecidas. Además, la funcionalización de los grupos carboxílicos tiene lugar preferentemente en las “puntas” del NTC. La Figura 8 muestra las diferencias entre las distintas formas de funcionalización.

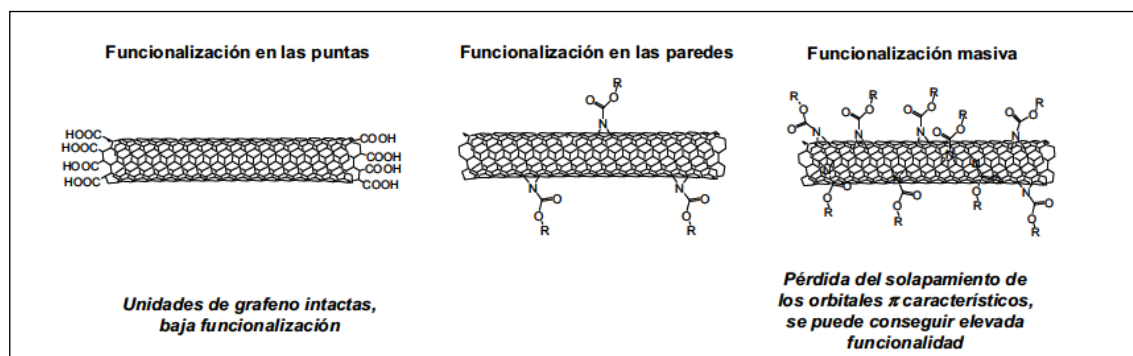


Figura 8. Diferencias entre las distintas formas de funcionalización.

La funcionalización física también ha demostrado ser un procedimiento atractivo para funcionalizar los nanotubos de carbono, la cual implica enlaces no covalentes. La envoltura de polímero es un caso típico de este tipo de funcionalización, basándose en uniones de tipo Van der Waals e interacciones π - π entre los nanotubos y la molécula funcional.

1.5.4.- Los nanotubos de carbono en química analítica.

Las propiedades únicas de los nanotubos de carbono han atraído mucho la atención en el área de la química analítica, donde podemos distinguir sus aplicaciones entre aquellas en las que los NTC están implicados en el proceso analítico y aquellas en las que estos están integrados en los instrumentos analíticos (Figura 9).

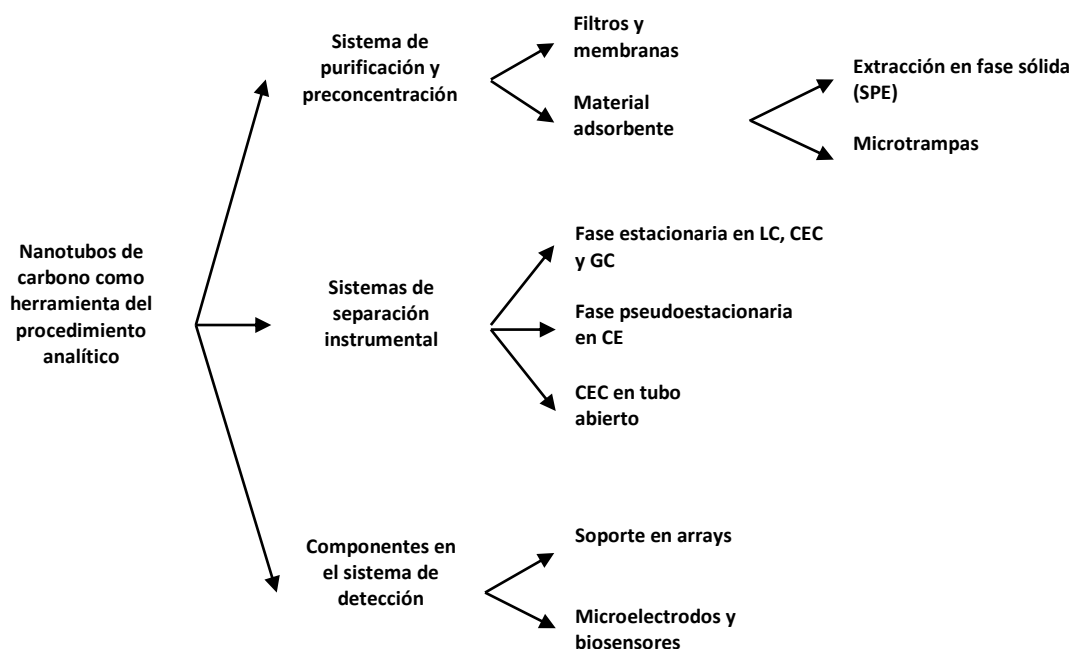


Figura 9: Esquema de los principales usos de los nanotubos de carbono como herramienta en Química Analítica.

Los nanotubos de carbono se han utilizado fundamentalmente como componentes de sensores electroquímicos aunque también se han empleado como fase estacionaria en cromatografía de gases y como fase pseudoestacionaria en electroforesis capilar. También se ha descrito su empleo en procesos de purificación de muestras o preconcentración de analitos como filtros o membranas o como material adsorbente, en los sistemas de SPE en columnas empaquetadas [122-124].

Las principales propiedades de los NTC que los hacen unos materiales únicos para efectuar etapas de SPE son su excelente fuerza y flexibilidad, tamaño, una elevada superficie específica que conlleva una alta capacidad de adsorción y fuerte interacción con moléculas y átomos. Además de las interacciones externas, el núcleo hueco de los nanotubos de carbono es capaz de hospedar a una gran variedad de materiales, incluyendo gases y otros compuestos como ADN.

Los estudios han demostrado que los NTC pueden eliminar eficazmente trazas de contaminantes del aire y del agua, y también se han utilizado para la detección de pequeñas concentraciones de gases tales como óxidos de nitrógeno, amoníaco, hidrógeno, monóxido de carbono, oxígeno, compuestos orgánicos volátiles, y vapores inorgánicos. Por lo tanto, tienen una gran versatilidad en lo que se refiere a sus propiedades adsorbentes, lo que cabe de esperar en función de sus áreas de superficie, que oscilan entre 150 y $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Un factor importante en la aplicación de adsorbentes es la eficiente capacidad de adsorción y desorción de la sustancia a utilizar. La principal ventaja de los NTC es que no son porosos, y la adsorción se lleva a cabo en la superficie por fuerzas de tipo Van Der Waals. La gran capacidad específica proviene de la alta relación de aspecto de los NTC y la eficiente eliminación de la superficie durante la desorción. Como resultado, los NTC han demostrado tener una excelente resolución en cromatografía de gases como fase estacionaria.

En todos los casos, el desarrollo de estas metodologías SPE-NTC incluye varios pasos: la preparación (o la síntesis en el caso de los nanotubos funcionalizados) de los nanotubos de carbono, el embalaje del material sorbente en la apropiada microcolumna

o cartucho, la sorción de metal sobre la superficie de los nanotubos de carbono, la adecuada desorción cuantitativa del analito y la medición por diferentes técnicas de espectrometría atómica.

1.5.5.- Micropreconcentración en fase gaseosa en NTC.

Las capacidades de adsorción de gas de los NTCs han sido estudiadas mediante métodos computacionales y mediante mediciones experimentales, lo que ha comenzado a atraer el interés de los investigadores [125-127].

La adsorción de gases ligeros como CO, CO₂, Ar, N₂, y CH₄ ha sido demostrada con sorbentes basados en NTC. Hussain y Mitra (2011) [126], describieron una microtrampa que actúa como nanoconcentrador e inyector en cromatografía de gases. La alta capacidad de los NTCs para la microconcentración en fase gaseosa los convierte en excelentes sorbentes, donde la cantidad de estos está limitada.

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

CAPÍTULO II

PARTE

EXPERIMENTAL

2.1.- REACTIVOS.

A menos que se indique lo contrario, todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico, por lo tanto, no requieren purificación adicional.

2.1.1.- Soluciones Estándar de las especies de As y Sb.

Para preparar la solución estándar de As (III) ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) se disolvieron 0,3300 g de As_2O_3 (Sigma, St. Louis, EE. UU.) en 10 mL de NaOH 1 M y se diluyeron hasta un volumen final de 250 mL con HCl 2 M. La solución estándar As (V) ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) se preparó disolviendo 0,4526 g de $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, St. Louis, EE. UU.) en 10 mL de NaOH diluido a un volumen final de 250 mL con HCl 2 M. La solución estándar de monometilarsenato de sodio ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) conteniendo $543,21 \mu\text{g mL}^{-1}$ de As fue preparada a partir de $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{ONa})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de grado analítico (Merck, Darmstadt, Alemania) [12].

Para preparar la solución estándar de Sb (III) (1000mg L^{-1}) se disolvieron 0,1334 g de sal de tartrato de antimonio y potasio, (A.R., BDH) en 1000 mL de una solución de HCl $3,0 \text{mol L}^{-1}$. Para la solución madre estándar de Sb (V) (1000mg L^{-1}), se añadieron 1,05 mL de SbCl_5 (99,999%, Alfa) a un matraz volumétrico de 1000 mL y se llevó a volumen. Esta solución fue de 5mol L^{-1} en HCl.

2.1.2. Reactivos reductores.

Tiourea y *L*-cisteína, usados como agentes reductores, se obtuvieron de Sigma-Aldrich Laboratories (St. Louis, EE. UU.). El dióxido de titanio (TiO_2) se obtuvo de Sigma-Aldrich Laboratories (St. Louis, EE. UU.). La solución tampón (pH 8) se preparó con 50 mL de KH_2PO_4 $0,1 \text{mol L}^{-1}$ y 46,7 mL de NaOH $0,1 \text{mol L}^{-1}$ diluido hasta un volumen final de 100 mL. Se utilizó urea adquirida de Merck, Darmsdat, Alemania.

2.1.3.- Solución de Borohidruro de Sodio.

Una solución de borohidruro de sodio 0,5% (m/v) (Aldrich Chemical Co. 98%) se preparó en 0,5% (m/v) de solución de hidróxido de sodio y se filtró a través de papel de filtro Whatman N° 42 para retirar los sólidos no disueltos. Esta solución se preparó diariamente.

2.1.4.- Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM).

NTCPM comerciales se obtuvieron de Sunnano (Jiangxi, China). Se logró realizar diferentes ensayos de funcionalización para obtener los nanotubos de carbono con características apropiadas para cumplir el objetivo del plan doctoral. Se evaluó tanto el rendimiento obtenido como así también la sencillez de la estrategia aplicada en la modificación de los nanotubos de carbono.

Para lograr la funcionalización de NTCPM óptima para la preconcentración de hidruros, se pesaron 100 mg de NTCPM y se colocaron en un balón de 500 mL. Luego, se agregaron 200 mL de la mezcla oxidante $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1) y se tapó con un tubo de desprendimiento. Después de esto, el balón se colocó durante 1 hora en un baño de ultrasonido. Seguidamente, se procedió a colocar la mezcla en un baño termoestabilizado (55 °C) durante 4 horas. Luego se añadieron 200 mL de agua mili Q y la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Mediante centrifugación a 4000 rpm, el ácido se eliminó y se lavó con agua pura, hasta que se alcanzó un pH neutro. Finalmente, los nanotubos de carbono de pared múltiple oxidados (NTCPMox) se secaron a 70 °C durante 12 horas y se pesaron.

2.1.5.- Nanopartículas Híbridas de NTCPMox y TiO_2 .

La síntesis de nanopartículas híbridas de NTCPMox y TiO_2 se llevó a cabo de acuerdo con la metodología de Takenaka et al. [128], con modificaciones. La síntesis de nanopartículas híbridas (NPHs) consiste en el uso de NTCPMox como soporte para las nanopartículas de TiO_2 . Se pesaron 100 mg de TiO_2 y se dispersaron en 50 mL de agua milli-Q en un tubo de propileno. Los NTCPMox en igual cantidad se dispersaron por ultrasonido en esta solución a temperatura ambiente durante 40 min. Luego, la mezcla se transfirió a un vaso de precipitados y se agregaron 33 mmol L^{-1} de urea, donde se calentó a 323 K con agitación magnética durante 120 minutos. Después de la filtración, las NPHs obtenidas se secaron a 333 K y se calcinaron a 573 K durante 60 min.

2.1.6.- Modificadores Químicos.

Las soluciones de modificadores químicos se prepararon por disolución de la sal sólida en agua desionizada (100 mL de una concentración de 10,000 mg L⁻¹). Para el modificador químico de magnesio, se pesaron 10,5495 g de Mg(NO₃)₂·6H₂O (Merck, Darmstadt, Alemania) y se diluyeron a 100 mL; para el modificador químico de paladio, se pesaron 2,16 g de nitrato de paladio (Merck, Darmstadt, Alemania) y se diluyeron a 100 mL. Para el modificador químico de níquel (Ni), se pesaron 4,9545 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O y se diluyó a 100 mL. La atomización tanto de As como Sb en el horno de grafito muestran muchos problemas. Las interferencias ocurren en la superficie, así como en la fase gaseosa, reduciendo drásticamente la señal analítica. Estos problemas de atomización aumentan con soluciones ácidas, como la que se usa para la elución y se introducen en el horno de grafito. En estas condiciones, se seleccionó el modificador de matriz de Ni para la determinación de As y de Pd-Mg para la determinación de Sb, porque se demostró que eran apropiado para la determinación de estos en soluciones ácidas.

2.2.- INSTRUMENTAL Y MATERIAL.

2.2.1.- Medida en Espectrofotómetro de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS).

Para las medidas de As se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu Modelo AA-6800 (Tokio, Japón) equipado con un sistema de corrección de fondo de radiación continua, un atomizador electrotérmico GFA-EX7 y un inyector automático ASC-6100. Se utilizaron tubos de grafito L'vov (Shimadzu, Tokio, Japón) en todos los experimentos.

Para la determinación de As, como fuente de radiación se empleó una lámpara de cátodo hueco de arsénico (Hamamatsu, Fotónica KK, Japón) que funciona a 6 mA. La longitud de onda analítica de trabajo fue de 193,7 nm. El instrumental ETAAS y las condiciones de funcionamiento para arsénico se enumeran en la Tabla 7.

Pasos	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de espera (s)	Caudal de Ar (mL min ⁻¹)
-------	---------------------	------------------------	-------------------------	---

Secado (I)	150	20	-	250
Secado (II)	250	10	-	250
Pirólisis (I)	300	10	10	250
Pirólisis (II)	300	-	3	250
Atomización	2200	-	3	0
Limpieza	2400	-	3	250

Tabla 7. Programa de temperatura del horno de grafito para la determinación de As.

Para la determinación de Sb, como fuente de radiación se empleó una lámpara de cátodo hueco de antimonio (Hamamatsu, Fotónica KK, Japón) que funciona a 6 mA. La longitud de onda analítica de trabajo fue de 217,5 nm. Las condiciones instrumentales y de operación de ETAAS para la determinación de antimonio se enumeran en la Tabla 8.

Tabla 8. Programas de temperatura del horno de grafito para determinar Sb.

Pasos	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de espera (s)	Caudal de Ar (mL min⁻¹)
Secado (I)	130	20	-	250
Secado (II)	1300	20	-	250
Atomización	1900	-	5	0
Limpieza	2500	-	3	250

El antimonio puede volatilizarse durante la etapa de pirólisis. En la metodología propuesta, la matriz de muestra no llega al horno de grafito ya que solo los hidruros Sb se adsorben en NTCPMox. En consecuencia, se estudió un programa de horno de grafito sin pirólisis y no se observaron diferencias en la señal de Sb. De esta forma, se acortó el programa de temperatura del horno de grafito.

2.2.2.- Fotorreactor.

El sistema de fotorreacción consiste en un tubo de PTFE (ID 0,55 mm) de Cole Parmer (Vernon Hills, IL, EE. UU.) que rodea una lámpara de vapor Hg de alta presión Phillips (Hanau, Alemania).

2.2.3.- Bomba Peristáltica/Sistema FIA.

Una bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 (Villiers, Le-Bell, Francia) y tubos de Tygon (Ismatec, Cole-Parmer Instrument Company, Niles, IL, EE. UU.) se utilizaron para impulsar la muestra, el eluyente y los reactivos.

2.2.4.- Separador gas-líquido (SGL) para especiación de As.

Se diseñó un dispositivo separador de gas-líquido (SGL) (1 cm de diámetro interno, 8 cm de altura y con un volumen de contención de 6 mL); en la Figura 10 se puede observar un esquema de este. Los reactivos se depositaron directamente en la parte inferior del SGL, lo que permite una mejor homogeneización, debido al burbujeo del gas en la solución de borohidruro de sodio y consecuentemente, una óptima generación de hidruros. Todas las uniones fueron selladas para evitar pérdidas de gas.

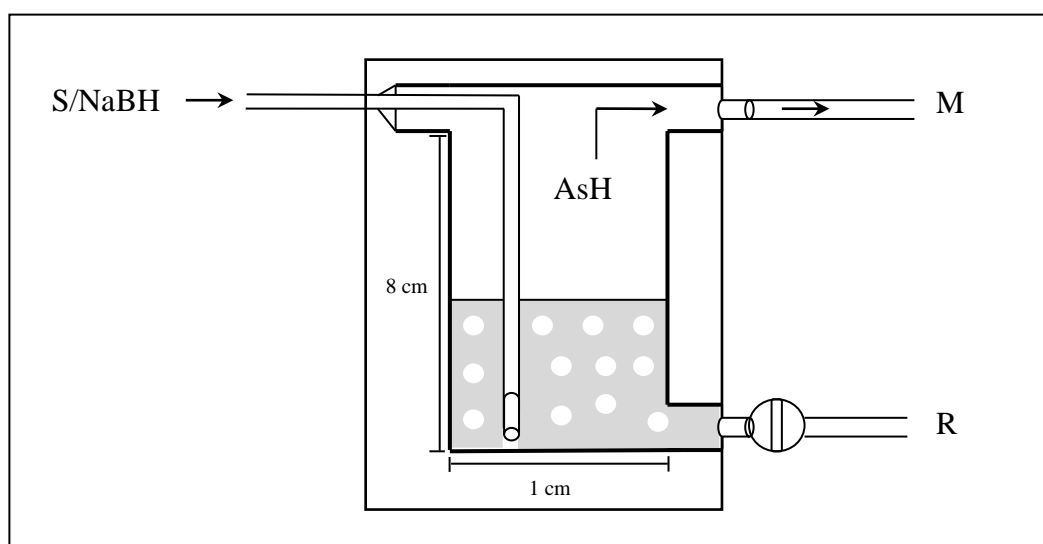


Figura 10. Diagrama detallado del separador gas-líquido casero. R, residuos; M, minicolumna, S muestra.

2.2.5.- Columna de empaquetamiento/Soporte del Sorbente para la determinación de As.

Una minicolumna cónica (40 mm de longitud, 4,5 mm de diámetro interno superior y 1,5 mm de diámetro interno inferior) se utilizó como soporte del sorbente. Se preparó colocando 10 mg de NTCPM oxidado en una punta cónica vacía con el método del empaquetado seco. Para evitar pérdidas de los NTC al pasar la solución muestra a través

de la minicolumna cónica, se colocaron en ambos extremos pequeñas cantidades de lana de cuarzo.

2.2.6. Dispositivo trampa de aguja (NTD)/Soporte del Sorbente para la determinación de Sb.

El dispositivo trampa de aguja (NTD) se construyó utilizando una aguja de bisel de acero inoxidable con una longitud de 40 mm y un diámetro interno de 0,5 mm. Para evitar pérdidas de sorbente, la aguja se acondicionó previamente colocando lana de vidrio en el bisel de la aguja, se aplicó calor para fundir parcialmente la lana de vidrio para generar un tapón poroso. La aguja se llenó preparando una suspensión acuosa con 4 mg de NPTHs que se introdujo en la jeringa utilizando el sistema FI, donde las nanopartículas quedaron retenidos en el tapón poroso. Finalmente, se colocó lana de vidrio en el lado superior de la aguja (Figura 11).

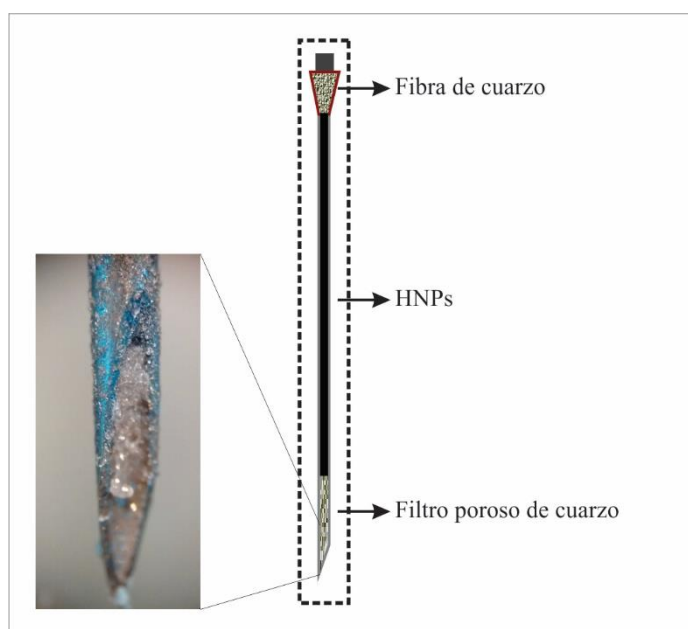


Figura 11. Esquema del dispositivo de trampa de aguja empaquetado

2.2.7. Instrumentales utilizados en la caracterización de las NPHs.

Para obtener el difractograma de las NPHs se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X (DRX), modelo Shimadzu 6100, se usó radiación Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) y Monocromador CM-3121, operado a 30 mA y 20 kV en la fuente de alta tensión y con un ángulo de barrido (2θ) comprendido entre 10° y 80° . Para la interpretación de facies

minerales, se empleó el software Match! 3, comparando el difractograma experimental con las distintas especies minerales cargadas en la base de datos COD (Cristalography Open Database). Para el estudio de la morfología de las nanopartículas se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) modelo EVO MA10W, original Carl Zeiss, a un voltaje de aceleración de 20kV.

2.3.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Las muestras se filtraron a través de filtros de membrana con poros de 0,45 µm inmediatamente después del muestreo. La exactitud se comprobó mediante la aplicación del método al análisis de un material de referencia estándar (SRM), QC METAL LL2 (metales en el agua natural).

2.3.1.- Muestras analizadas.

En este trabajo se estudió el contenido de As y Sb en muestras de agua tomadas de pozos del sur de la provincia de Córdoba y en ríos de la provincia de San Juan (Río Blanco y Río Jáchal). Estos cuerpos de agua son utilizados principalmente para regadío de los cultivos de la zona.

2.3.2.- Muestreo.

Las muestras se recogieron manualmente en botellas de PET limpias (lavadas previamente en el laboratorio con ácido nítrico diluido), secas y con cierre hermético. También fueron enjuagadas tres veces con el agua objeto a muestrear. Se agregó ácido clorhídrico 0,5% v/v a fin de acidificar las muestras una vez recolectadas. Se rotularon en forma apropiada y se protegieron de la luz en una conservadora a 4 °C, para reducir la actividad biológica y/o reacciones químicas indeseadas durante el traslado de estas. Una vez en el laboratorio, se mantuvieron refrigeradas hasta el momento de su manipulación, lo cual siempre se realizó en forma inmediata [129].

2.3.3. Muestras de agua para la determinación de As y sus especies.

Los puntos de muestreo en pozos del sur de la provincia de Córdoba: 33° 32' 59.3" S 62° 53' 00.4" O, corresponden a zonas endémicas de arsénico de la Argentina (Figura 12).



Figura 92. Imagen satelital indicando las zonas de muestreo para la determinación de arsénico y sus especies.

2.3.4. Muestras de agua para la determinación de Sb y sus especies.

Para la determinación del analito antimonio y sus especies se recolectaron muestras de agua del Río Blanco (rio arriba), lado izquierdo: 30 ° 03' 02.19 "S, 69 ° 10'10.96" O. Las muestras de agua río abajo se obtuvieron en el Río Jáchal, lado derecho: 30 ° 39'27.21 "S, 68 ° 32'54.36" O (Figura 13).

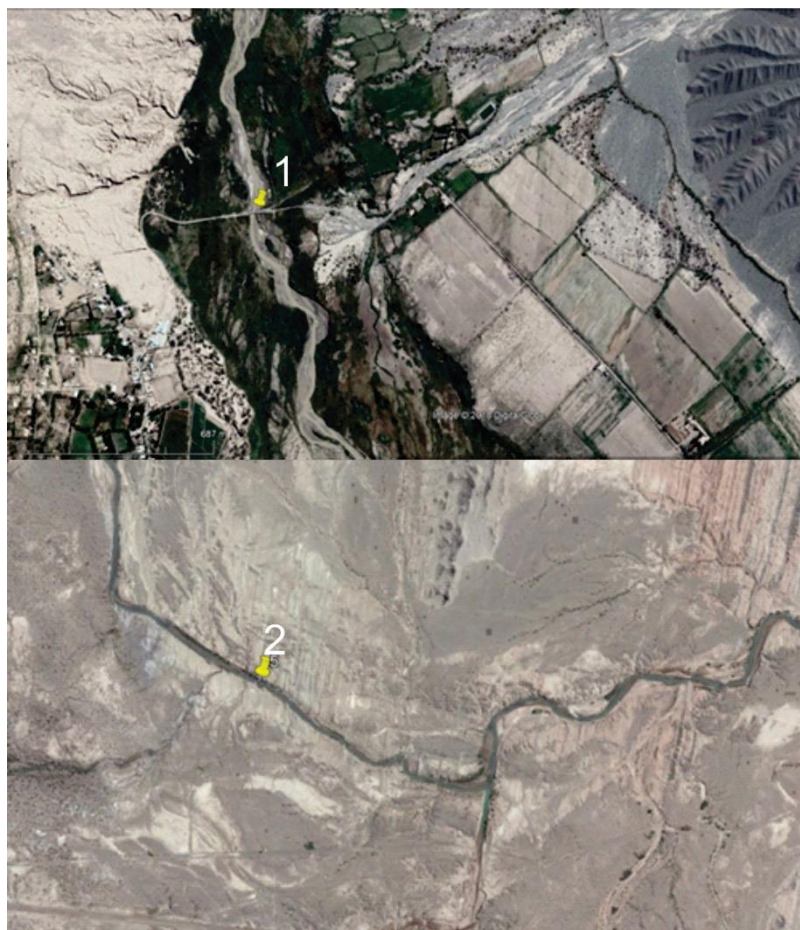


Figura 103. Imagen satelital indicando las zonas de muestreo para la determinación de antimonio y sus especies. 1: Río Blanco; 2: Río Jáchal.

2.4.- PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE As.

Para desarrollar la metodología de especiación de As, se optimizaron diferentes variables como el pH, el tiempo de exposición UV, el tipo de reactivo reductor, la adición de catalizador y caudales. El sistema que se muestra en la Figura 14 se usó para este propósito. Previo a cada análisis, el separador gas líquido (SGL) se llenó con solución de NaBH_4 (Bomba P1, válvula V1, NaBH_4) y la válvula V4 se cerró. Para la determinación de arsénico total, se añadió a la muestra TiO_2 previamente para la etapa de fotooxidación. Después se carga esta muestra (P1 bomba; válvula V1, posición S) y se introduce en el fotorreactor (UV PR) para oxidar especies orgánicas de arsénico o especies que no produzcan hidruro. Luego se une con ácido clorhídrico concentrado (HClc) (bomba P2; válvula V2, HCl) para reducir todas las especies de arsénico a As (III), en la bobina de reacción RC. Finalmente, la solución alcanza el SGL para la generación de hidruros. Las especies formadoras de hidruros, arsénico inorgánico (As^{3+} y As^{5+}), se determinaron sin la adición de TiO_2 y apagando el fotorreactor UV. De esta manera las únicas especies de arsénico capaces de formar arsina son As (III) y As (V), especies inorgánicas. La concentración de arsénico orgánico se calculó entonces por diferencia entre la concentración total de As y las especies de As inorgánico. La especie As (III) se determinó mediante el cambio de la válvula V2 a la posición B (bomba P2) siendo introducida sólo la solución buffer en el sistema.

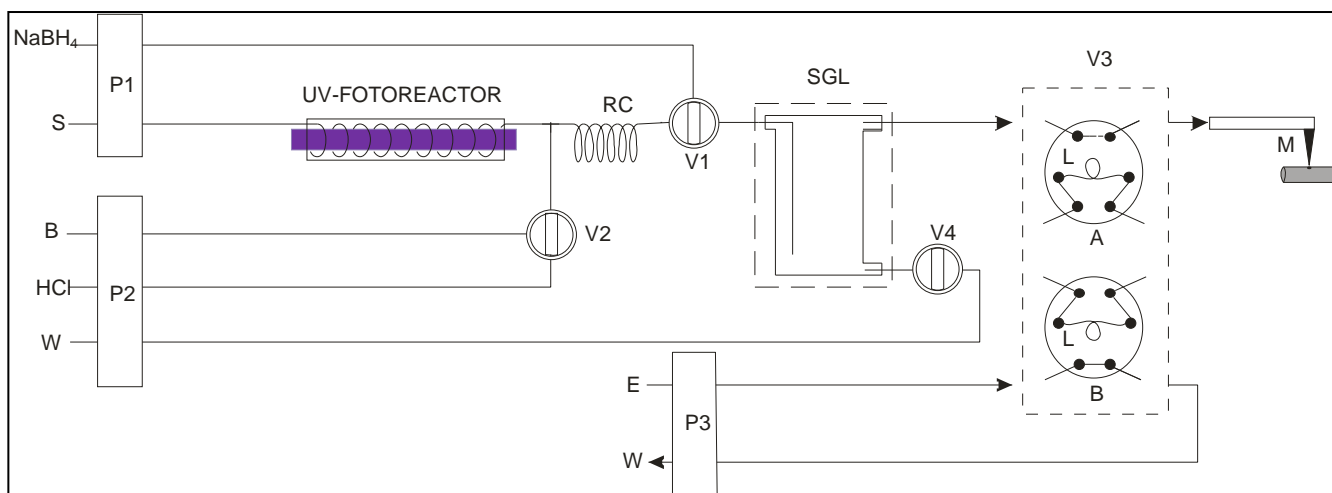


Figura 11. Diagrama esquemático de la configuración del instrumental. S, muestra; B, buffer; E, eluyente; V_1 , V_2 y V_3 , válvulas de inyección, posiciones de válvula: (A) carga de la muestra; (B) inyección; L, loop (volumen de 30 μL); P_1 , P_2 y P_3 , bombas peristálticas; SGL, separador gas-líquido; RC, bobina de reacción; W, residuos; M, mini columna rellena de nanotubos de carbono de pared múltiple oxidados, montados en el brazo del automuestreador

De acuerdo con esto, As (V) no se redujo a As (III), entonces solo As (III) genera arsina. La concentración de As (V) se determinó por diferencia con la concentración de As inorgánico. Después la arsina fue generada y se adsorbió sobre los NTCPMox cargados en la minicolumna M, con la válvula V_3 en la posición de carga (A).

Al mismo tiempo, el eluyente se cargó en el bucle L (30 μl). La elución se logró de la siguiente manera: el brazo del automuestreador, donde estaba montada la minicolumna M, se movió a la posición de inyección del horno de grafito. Después de esto, la válvula V_3 fue cambiada a la posición de elución (B), el eluyente se bombeó a la columna y la arsina retenida se eluyó de la minicolumna M dentro del horno de grafito previo a la determinación. El modificador de Ni se co-inyectó. Después de todos los análisis, el SGL se vació abriendo la válvula V_4 , bomba P_2 , W, quedando lista para el siguiente análisis.

2.5.- PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE Sb.

Se desarrolló un sistema simple de espacio cabeza (HS) para la determinación de antimonio por micropreconcentración de sus hidruros volátiles sobre NPHs (TiO_2 -NTCPMox) contenidas en un dispositivo de trampa de aguja (NTD). Como se observa en la Figura 15, el sistema consiste en un frasco herméticamente cerrado de 20 mL, una válvula que permite una etapa de preconcentración (C) a través de la etapa de recirculación y elución (E), una bomba de 4 canales y un agitador magnético. Antes de cada análisis, las NPHs se activaron haciendo circular una solución buffer de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ (pH = 8).

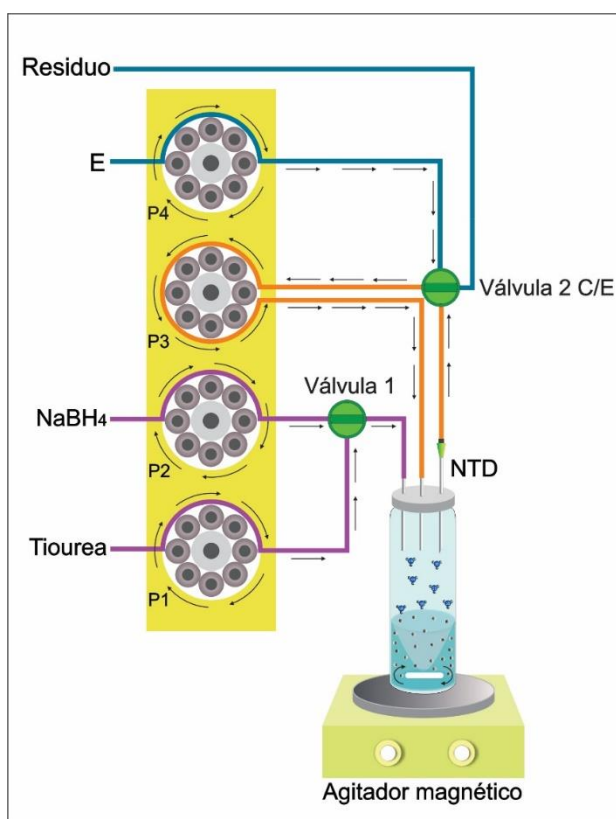


Figura 15. Diagrama esquemático del sistema utilizado. Etapa de HG/NTD. E, eluyente; P, bomba peristáltica; Válvula C/E, carga y elución respectivamente; NTD, dispositivo trampa de aguja cargado con nanotubos de carbono.

En una primera etapa de preparación de la muestra, se colocaron 5 mL de muestra de agua de río en el vial HS, 0,5 mL de una solución de $1,5 \text{ mol de L}^{-1}$ HCl y un buzo

magnético que permite una agitación constante. Luego, el vial se selló con una tapa de Teflon®.

En una segunda etapa: generación de hidruro (HG) y preconcentración, la NTD se inserta a través del tabique. También se insertan dos capilares que permiten conectar el sistema de recirculación y la adición de borohidruro de sodio y el reactivo de tiourea. Una vez conectado, el vial se coloca en el agitador magnético a 20 rpm. La válvula 2 se coloca en la posición de carga (L). Por medio de la bomba P2 y la válvula 1 en la posición NaBH_4 , se agregan 0,5 mL de 0,5% (m v^{-1}) NaBH_4 . Durante este paso, se forma el hidruro de antimonio gaseoso, que se libera de la matriz líquida. El hidruro de antimonio se hace circular con la bomba P3. El canal de la bomba P4 se llena con el eluyente para evitar pérdidas de gas. En este primer paso de preconcentración sólo se separó Sb (III). El procedimiento de especiación con antimonio se logró en un segundo paso mediante la adición de 0,5 mL de solución de tiourea 2M (con HCl 2 mol L^{-1}) como reactivo reductor, a través de la bomba P1 y la válvula 1 en posición de tiourea. La solución se agitó durante 4 minutos y se determinó antimonio total. Sb (V) se determina por la diferencia matemática entre Sb total y Sb (III).

Inmediatamente después de la HG, el dispositivo NTD se monta en el brazo robótico del inyector automático ETAAS para su elución en el horno de grafito. La etapa de elución (Figura 16) se logra mediante la propulsión de 40 μL de HNO_3 al 5% (v v^{-1}) con la bomba P4, la válvula 2 en la posición E. El modificador (5 μL de Pd y Mg) se inyectó juntamente con el eluyente.

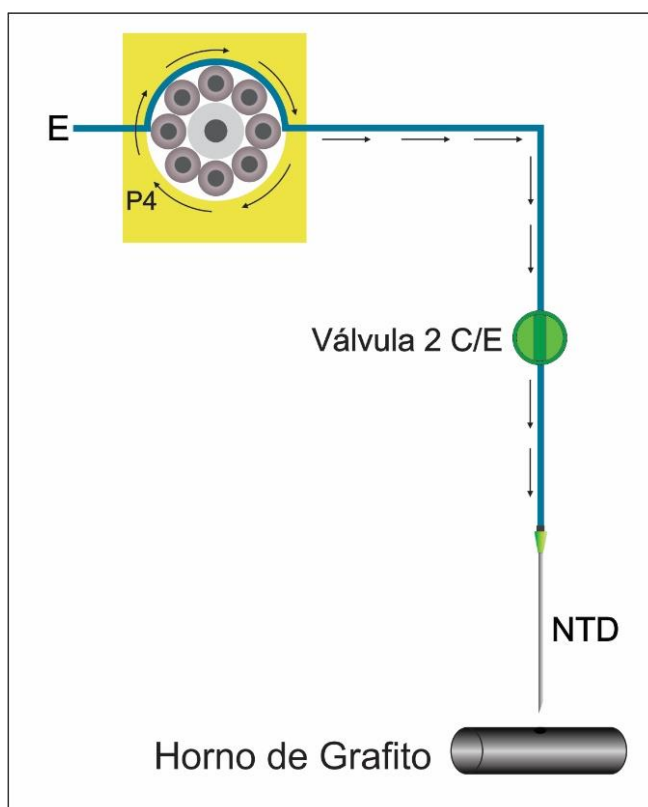


Figura 126. Etapa de elución.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- ARSÉNICO.

3.1.1.- Condiciones de especiación.

El sistema FI (Figura 14) se diseñó en base el análisis de especiación y en la captura de hidruro de arsénico sobre NTCPMox. Para alcanzar el análisis de especiación de As, se introdujeron varios tratamientos de la muestra antes de ingresar al SGL. La reducción selectiva de As (III) sobre As (V) discrimina entre estas especies formadoras de hidruros. Además, la fotooxidación UV con TiO₂ descompone las especies de As que no forman hidruros, como el As orgánico (MMA). A pesar del hecho de que la generación selectiva de hidruros y la fotooxidación UV se han descrito en la literatura para la especiación de As, esta nueva estrategia de captura de hidruros gaseosos sobre NTCPMox requiere de un nuevo estudio y optimización en el sistema FI.

3.1.2.- Generación selectiva de hidruros.

Se ha estudiado ampliamente la generación selectiva de arsina desde arsénico por variaciones en la acidez del medio para discriminar entre las especies de As (III) y As (V) [130]. A valores de pH altos, la formación de arsina por As (III) es cuantitativa. La formación de hidruros a partir de As (V) disminuye,

atribuido a la cinética más lenta de la formación de hidruros de estas especies, ya que el arseniato está ionizado [21, 22]. En la Figura 17 se muestra la eficiencia de generación de hidruro de As (III) y As (V) de acuerdo con la captura de hidruros sobre NTCPMox seguido de elución y la determinación por ETAAS. Como se puede observar, la generación de hidruro de As (III) y As (V) disminuye conforme los valores de pH aumentan. La disminución es más notable para As (V) llevando a una ventana a pH 4,0, donde ambas especies pueden ser discriminadas, ya que el As (V) no genera arsina, pero se genera cuantitativamente con As (III). A pH 1,0, ambas especies generan arsina. La concentración de As^{5+} se puede calcular a partir de la diferencia entre las señales obtenidas a pH 1,0 y 4,0. Los resultados son correspondientes a los obtenidos por Torralba et al. [131].

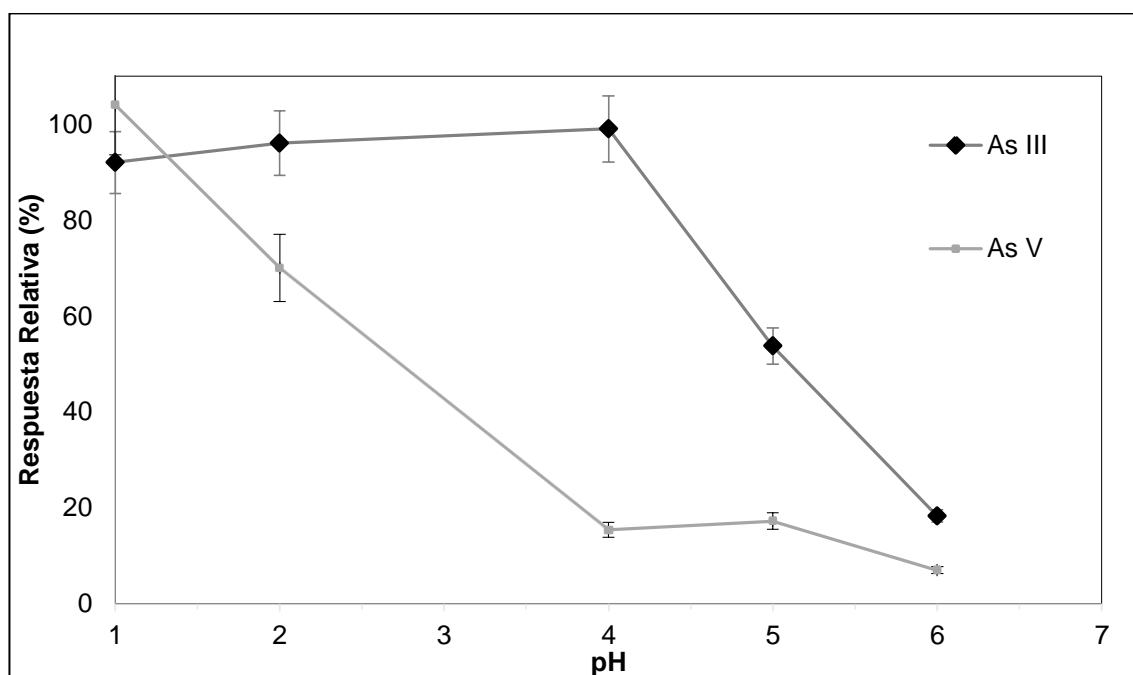


Figura 17. Influencia del pH en la retención de As III y As V durante la etapa de carga empleando una solución buffer de citrato. Preconcentración de 2mL de soluciones de As (III) y As (V); Concentración de arsénico, 100 ng L^{-1} ; agente reductor, 0,5 mL NaBH_4 al 1% (v v

¹); eluyente, ácido nítrico 0,5% (v v⁻¹); caudal de carga, 0,5 mL min⁻¹; caudal de elución 0,5 mL min⁻¹; volumen de eluyente 30 µL.

Como el pH es el parámetro que permite discriminar entre As (III) y As (V), se evaluó un rango de pH entre 4,0 y 7,0 [22, 132]. La mejor producción de arsina a partir de As III se obtuvo con buffer cítrico-citrato (0,1 mol L⁻¹) a pH 4. La capacidad amortiguadora del citrato en concentraciones de 0,1 mol L⁻¹ se verificó de acuerdo con las valoraciones y la ecuación de Henderson-Hasselbach [133]. La Figura 18 muestra variaciones de pH de muestras tamponadas con citrato de acuerdo con las variaciones de pH de la muestra. Como se observó en la titulación ácida con HCl, cuando se introducen soluciones de pH 1,0 en el sistema, el pH de las soluciones tamponadas con citrato disminuyó de pH 4,0 a 3,5. Como se observa en la Figura 18, a pH 3,5 la generación de arsina desde As (V) puede contribuir a una sobre estimación de la concentración de As (III). Este punto debe abordarse cuando se introducen soluciones ácidas en el sistema. En la titulación alcalina, el pH de las muestras tamponadas con 0,1 mol L⁻¹ de solución de citrato no varía hasta pH 11,0.

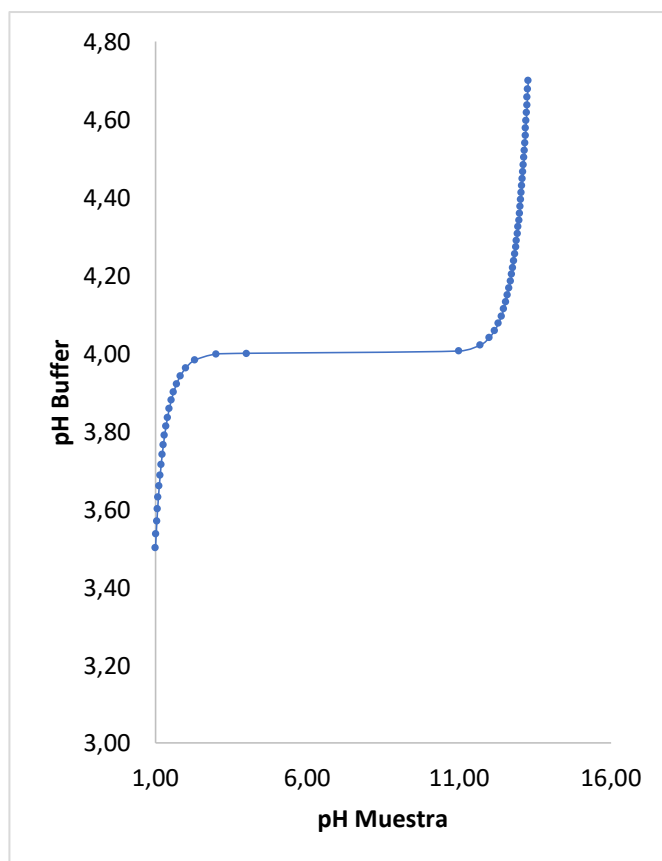


Figura 18: Variaciones de pH en línea de tampón de citrato 0,1 mol L⁻¹ acorde a variaciones en el pH de las muestras.

En la bibliografía se destaca la importancia de la optimización del ácido clorhídrico previa reducción de As (V) a As (III) para generar arsina [134]. Además, dado que la tiourea y la L-cisteína son agentes reductores mencionados en la literatura [135], también fueron evaluados. Se introdujeron tiourea y L-cisteína a través de la línea de HClc, en concentraciones que varían de 0,25 a 1,0% (m v⁻¹). La eficiencia de reducción fue mayor a 0,25% (m v⁻¹) para ambos reductores. Entre los reductores, se obtuvo el siguiente orden según su eficacia reductora y las condiciones experimentales propuestas: HClc > L-cisteína > tiourea. Por esta razón, se introdujo HClc en el sistema FI para reducir As (V) a As (III) y así generar arsina.

3.1.3.- Fotooxidación UV.

La oxidación de la fracción de As orgánica (especies que no forman hidruros), previo a la generación de arsina, se puede lograr mediante la introducción de un fotorreactor UV descomponiendo especies orgánicas tales como monometilarsinato (MMA), dimetilarisinato (DMA), arsenobetaína y arsenocolina de acuerdo con observaciones de Rubio et al. [106]. En la Figura 14, se observa la introducción de este reactor en el sistema FI. Numerosos estudios publicados han demostrado que los compuestos orgánicos se pueden foto-oxidar de manera más eficiente mediante la incorporación de TiO₂ como un fotocatalizador [103, 105]. El dióxido de titanio se puede usar como un polvo suspendido en solución acuosa, unido a un vidrio estacionario o a politetrafluoroetileno (PTFE) enrollado alrededor de la lámpara UV [136]. En la metodología propuesta, el efecto del dióxido de titanio se evaluó añadiendo una solución en un rango de concentraciones de 0,1 a 0,5% a las muestras, previa introducción al fotorreactor UV. Los resultados mostraron que una concentración de 0,1% permitió un incremento en la captura de hidruros sobre NTCPM oxidados.

3.1.4.- Parámetros de inyección de flujo.

Con el fin de reducir los consumibles, los desechos y la energía involucrados en el análisis de especiación, la miniaturización aparece como una alternativa para reducir el tamaño de los pretratamientos y los pasos de medición, pasando de mililitros a escalas

de microlitros [91]. Además, la automatización y el análisis de inyección de flujo eliminan los pasos de limpieza.

3.1.5.- Caudal de muestra.

El diseño del sistema de la metodología propuesta no requiere gas transportador, ya que el hidruro es transportado exclusivamente por la presión generada en el SGL. La velocidad de producción de arsina e hidrogeno en el SGL se rige por el caudal de la muestra hacia el SGL. Este parámetro también determina la eficiencia de captura de hidruros sobre los NTCPMox y el tiempo de análisis. Por esta razón el caudal de muestra se ha optimizado para que la generación de arsina y la adsorción sobre NTCPMox se mantenga en forma cuantitativa, evitando un aumento excesivo del tiempo de análisis durante la generación de hidruros de As^{3+} y As^{5+} antes de la reducción selectiva. Como se mencionó en estudios previos [91], un caudal de muestra de $100 \mu\text{L min}^{-1}$ alcanzó una retención máxima de arsina en NTCPMox a partir de 2 mL de una solución 100 ng L^{-1} de As, 8% (v v⁻¹) HCl. Sin embargo, dado que éste bajo caudal de muestra disminuyó el rendimiento, se seleccionó un caudal de muestra de compromiso de $250 \mu\text{L min}^{-1}$, disminuyendo aproximadamente 10% la retención de arsina sobre los NTCPMox respecto a estudios previos. Ahora, en este estudio, dado que se busca el análisis de especiación de arsénico y se deben introducir diferentes reactivos después de la inyección de la muestra, con un aumento posterior del caudal de muestra, se estableció un máximo de $500 \mu\text{L min}^{-1}$, disminuyendo la retención de arsina en los NTCPMox en un 20% aproximadamente, pero aumentando el número de muestras analizadas por unidad de tiempo, logrando el análisis de especiación de As.

3.1.6.- Caudal de HCl.

El caudal de HCl estudiado varió de 10 a $100 \mu\text{L min}^{-1}$, los resultados se muestran en la Figura 19. Como se observa, el caudal óptimo fue de $10 \mu\text{L min}^{-1}$ de HCl, obteniendo una reducción cuantitativa de especies de arsénico inorgánico. A caudales más elevados, se logra una producción excesiva de arsina, aumentando la presión en el sistema y, en consecuencia, reduciendo la interacción entre los NTCPMox y la arsina. Sin embargo, bajos caudales no son suficientes para lograr una reducción cuantitativa de las especies.

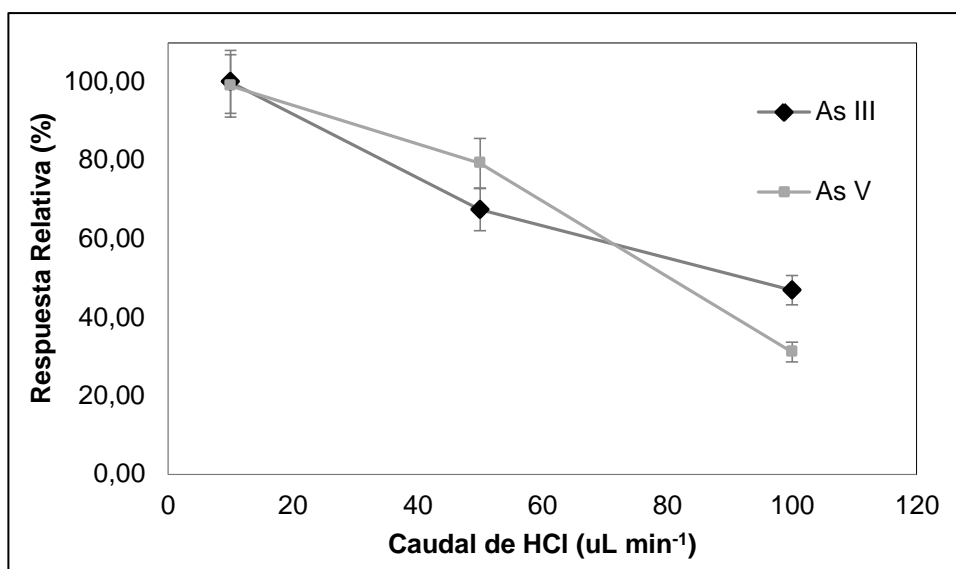


Figura 19: Influencia del caudal de HCl sobre la retención de As (III) y As (V) durante el paso de carga. Preconcentración de 2mL de soluciones de As (III) y As (V); Concentración de arsénico, 100 ng L⁻¹; agente reductor, 0,5 mL NaBH₄ al 1% (v v⁻¹); eluyente, ácido nítrico 0,5% (v v⁻¹); caudal de carga, 0,5 μL min⁻¹; caudal de elución 0,5 μL min⁻¹; volumen de eluyente 30 μL.

3.1.7.- Caudal de la solución Buffer.

Como se mencionó anteriormente se empleó un buffer cítrico-citrato, 0,1 mol L⁻¹, de pH 4,0 para discriminar entre As (III) y As (V) de acuerdo con su capacidad de generar arsina bajo variaciones de pH, como se ve en la Figura 18. Para mantener un caudal constante de 500 μL min⁻¹, se seleccionó un caudal de buffer de 50 μL min⁻¹ y una concentración de buffer de 1 mol L⁻¹, junto con un caudal de muestra de 450 μL min⁻¹. Bajo esta configuración, después de que el buffer se une a la línea de muestra en el diseño del sistema FI, se obtiene una concentración de buffer de 0,1 mol L⁻¹.

3.1.8.- Caudal de muestra a través del fotoreactor UV.

Este es un parámetro muy importante para optimizar, ya que determina el tiempo de exposición óptimo de los compuestos orgánicos de As a la radiación UV. En este trabajo se usó MMA para evaluar la fotooxidación de fracciones orgánicas de arsénico. Los resultados se muestran en la Figura 20. Como se ve, la retención de arsina en NTCPMox disminuye cerca del 50% al caudal de muestra máximo establecido de 500 μL min⁻¹.

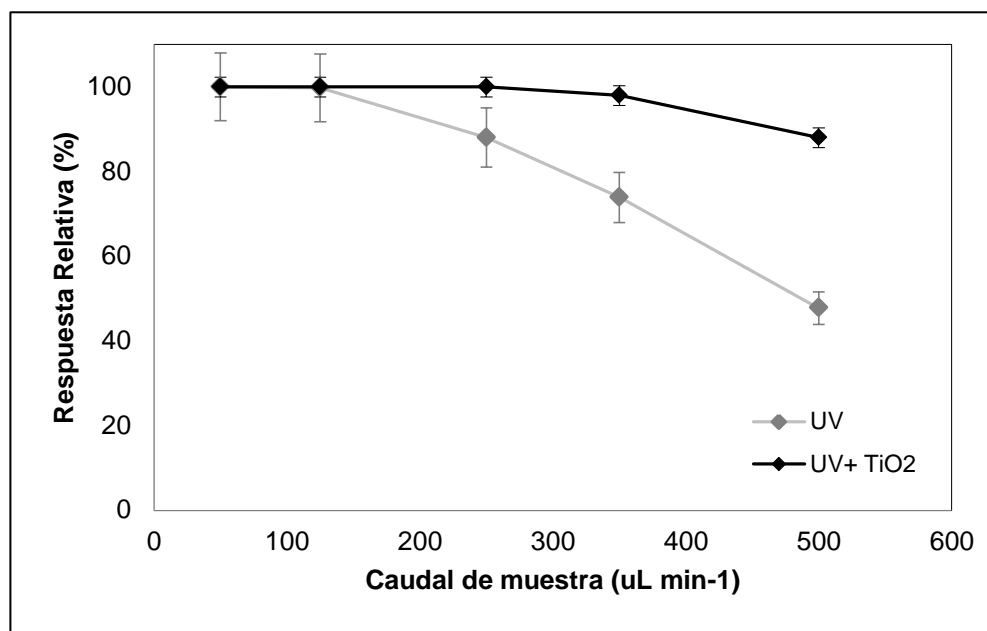


Figura 20: Influencia del caudal de muestra en la señal de As total durante el paso de carga en el fotorreactor UV. Preconcentración de 2mL de soluciones de As (III) y As (V); concentración de arsénico, 100 ng L⁻¹; agente reductor, 0,5 mL; NaBH₄ al 1% (v v⁻¹); eluyente, ácido nítrico 0,5% (v v⁻¹); caudal de carga, 0,5 mL min⁻¹; caudal de elución 0,5 mL min⁻¹; volumen de eluyente, 30 µL.

Esta observación se explica considerando una reducción del tiempo de exposición a la radiación UV de compuestos de As orgánicos. Para aumentar la eficiencia de fotooxidación, se añadió TiO₂ al 0,1% (m v⁻¹) a las muestras, como se describió anteriormente. Como se observa en la Figura 20, un incremento de la eficiencia de fotooxidación cerca de 50% se logró mediante la adición de TiO₂ a un caudal de muestra de 500 µL min⁻¹.

Los caudales optimizados para alcanzar la especiación de As, así como los volúmenes empleados, se enumeran en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones experimentales para la especiación As.

Especie de As / fracción	Caudal de muestra ($\mu\text{L min}^{-1}$)	Caudal de HCl ($\mu\text{L min}^{-1}$)	Caudal de Buffer ($\mu\text{L min}^{-1}$)	Lámpara UV	Caudal integrado ($\mu\text{L min}^{-1}$)
As (III)	450	0	50	Off	500
As (III) y As (V)	490	10	0	Off	500
As (III), As (V), As orgánico	490	10	0	On	500
Volumen consumido (mL)	2	0,085	0,220	-	-

Como se mencionó, el caudal total de muestra que llega al SGL se ha establecido en $500 \mu\text{L min}^{-1}$. En la línea inferior de la Tabla 9, se observan los volúmenes de muestra, así como los reactivos empleados para la especiación. Los volúmenes de buffer y HCl se mantuvieron en el nivel de μL . El volumen de muestra corresponde a 2 mL. En la Tabla 10 se muestra una comparación entre algunas características de esta técnica y otras que emplean FI, captura de hidruros y ETAAS para el análisis de As. El volumen de muestra es comparable considerando que esta técnica alcanza la especiación. Otra característica notable es que esta técnica no requiere Ar como gas transportador. Este punto contribuye al mínimo consumo de reactivos. Finalmente, la liberación de hidruros de la minicolumna con NTCPMox se alcanza mediante elución con ácido. Este es un mecanismo de liberación simple en comparación con la desorción térmica que requiere mecanismos complejos de control de temperatura.

Tabla 10. Comparación de metodologías que introducen la especiación As y la captura de hidruros.

	Volumen de muestra (mL)	Caudal de gas	Trampa	Liberación de hidruros	Especiación	Referencia
1	10	Ar	Tubo de grafito	Calentamiento	No	[137]
2	10	Ar	Trampa cromatográfica en nitrógeno líquido / horno de cuarzo	Calentamiento	No	[138]
3	1	Ar	Tubo de grafito	Calentamiento	No	[139]
Este trabajo	2	Ninguno	NTCPMox	Elución ácida	Si	Este trabajo

3.1.9.- Validación y aplicación.

Se detalla a continuación el tiempo de análisis de cada especie de As. Para la determinación de As (III), el tiempo requerido para la preconcentración de 2 mL de muestra a un caudal de $450 \mu\text{L min}^{-1}$, añadiendo una solución tampón de pH 4,0 a un caudal de $50 \mu\text{L min}^{-1}$ fue de 4,4 min. Para la determinación de As (III) y As (V), un caudal de $490 \mu\text{L min}^{-1}$ fue necesario, la adición de HCl a una velocidad de $10 \mu\text{L min}^{-1}$, lo que requiere un tiempo de 4 min. Se utilizó un caudal de $490 \mu\text{L min}^{-1}$ para la determinación de As (III), As (V) y la fracción orgánica empleando el reactor UV. Luego se añadió HCl a una velocidad de $10 \mu\text{L min}^{-1}$, el tiempo requerido fue de 4 min. Para todas las fracciones mencionadas de arsénico, la elución se realizó con $30 \mu\text{L}$ de solución ácida, que requirió 0,06 min a una velocidad de flujo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. El lavado y el acondicionamiento entre cada tiempo de determinación requirieron una atomización ETAAS de 0,4 min y 0,9 min. La concentración de la fracción orgánica de As (III) y As (V), se logra por diferencia matemática. El tiempo total requerido para el análisis de fracciones orgánicas e inorgánicas de As, arsenito y arseniato por muestra, fue de aproximadamente 16,5 minutos. Teniendo en cuenta el volumen de muestra y el volumen de eluyente, este estudio obtuvo un factor de enriquecimiento de 60 cuando 2 mL de muestra se cargaron en el SGL, se adsorbió arsina sobre NTCPMox y se eluyó con $30 \mu\text{L}$ de HNO_3 al 5% (v v⁻¹). El límite de detección fue de $0,78 \text{ ng L}^{-1}$, calculado como la cantidad de As requerida para producir un pico neto que igual a tres veces la desviación estándar de la señal de fondo (3σ). El límite de detección calculado es comparable a investigaciones previas [91] ya que a pesar del hecho de que un aumento en el caudal de muestra (de 100 a $500 \mu\text{L min}^{-1}$) produce una disminución de la sensibilidad de los métodos, esto se compensa empleando un volumen de eluyente inferior, $30 \mu\text{L}$ en comparación con $50 \mu\text{L}$. La precisión se evaluó mediante la desviación estándar relativa (RSD%) correspondiente al 8,3% ($n = 10$). El gráfico de calibración utilizando el sistema de preconcentración para As fue lineal con un coeficiente de correlación de 0,9994 a partir de concentraciones cercanas al límite de detección hasta al menos 500 ng L^{-1} .

Con el fin de demostrar la exactitud del método de especiación de arsénico propuesto, se analizó una muestra de agua del grifo mediante el método de adición estándar. Se agregaron concentraciones crecientes de cada especie de As en alícuotas de 1 mL de

acuerdo con la Tabla 11 y se diluyeron a 2 mL. Los valores de recuperación obtenidos fueron de 97,12 a 101,99% para As (III), 98,17 hasta 105,23% para As (V) y 95,74 a 103,77% para As orgánico (como MMA). Los resultados se compararon con la prueba t y no se observaron diferencias significativas al 95% de nivel de confianza.

Alícuotas	Valor base ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor hallado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)^a
1 ^b	-	0,00	1,37 \pm 0,09	-
2 ^b	1,37	1,00	2,38 \pm 0,21	101,02
3 ^b	1,37	1,50	2,85 \pm 0,23	98,68
4 ^b	1,37	2,00	3,34 \pm 0,29	98,51
5 ^c	-	0,00	1,41 \pm 0,1	-
6 ^c	1,41	1,00	2,42 \pm 0,2	101,00
7 ^c	1,41	1,50	2,92 \pm 0,3	100,67
8 ^c	1,41	2,00	3,39 \pm 0,31	99,00
9 ^d	-	0,00	1,6 \pm 0,2	-
10 ^d	1,6	1,00	2,59 \pm 0,24	98,90
11 ^d	1,6	1,50	3,12 \pm 0,32	101,33
12 ^d	1,6	2,00	3,61 \pm 0,35	100,45

Tabla 11. Estudio de recuperación

^a $100 \times [(\text{encontrado} - \text{base}) / \text{adicionado}]$.

^b Estudio de recuperacion para As (III).

^c Estudio de recuperacion para As inorgánico (As III + As V).

^d Estudio de recuperacion para As total (As III + As V + MMA).

La aplicabilidad de la metodología ha sido evaluada mediante el análisis de muestras de agua de pozo y cisterna de áreas endémicas de Argentina. Es importante destacar la diferencia de toxicidad de las especies de arsénico, siendo las inorgánicas más tóxica (As (III) y As (V)) que las orgánicas y dentro de las especies de As inorgánicas, el As (III) es la más tóxica para los seres humanos [9]. Como resultado, está claro que conocer la concentración total de As no es suficiente para definir con precisión el riesgo que el consumo de agua de las regiones endémicas de As representa para los humanos. Previo al análisis, las muestras de agua se diluyeron 1:100, porque el origen de la muestra corresponde a las áreas endémicas de As con una concentración elevada de arsénico [140]. Los resultados se muestran en la Tabla 12. Los valores obtenidos a partir de diluciones de muestra 1:100 exponen una concentración de As más alta que las

permitidas en el agua potable establecida por la OMS [11]. Este hecho se corresponde con el origen de las muestras de pozos excavados en áreas con sedimentos ricos en arsénico. Además, como el análisis de especiación muestra que la mayoría de la concentración de As (~ 85%) corresponde a As (III), la especie As más tóxica, lo que representa un mayor riesgo para la salud humana.

Tabla 12. Concentración de especies de arsénico en diferentes muestras de agua de pozo

Muestra	Concentración de As (III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentración de As (V) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentración de As inorgánico ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentración de As orgánico ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentración de As total ($\mu\text{g L}^{-1}$) *
A	1,37 \pm 0,09	0,04 \pm 0,02	1,41 \pm 0,07	0,19 \pm 0,02	1,60 \pm 0,11
B	1,45 \pm 0,09	0,04 \pm 0,02	1,49 \pm 0,09	0,71 \pm 0,02	2,20 \pm 0,11
C	3,65 \pm 0,08	0,08 \pm 0,01	3,72 \pm 0,09	0,68 \pm 0,02	4,41 \pm 0,10
D	4,60 \pm 0,09	0,03 \pm 0,01	4,63 \pm 0,09	0,87 \pm 0,01	5,50 \pm 0,11
E	5,20 \pm 0,08	1,30 \pm 0,02	6,50 \pm 0,08	0,50 \pm 0,01	7,00 \pm 0,11
F	9,90 \pm 0,09	1,30 \pm 0,02	11,20 \pm 0,09	0,30 \pm 0,02	11,50 \pm 0,09
G	9,60 \pm 0,07	2,30 \pm 0,01	11,90 \pm 0,07	0,80 \pm 0,01	12,70 \pm 0,10
H	9,80 \pm 0,09	2,80 \pm 0,03	12,60 \pm 0,08	0,70 \pm 0,03	13,30 \pm 0,11

(intervalos de confianza del 95%; n = 6)

* Los valores de concentración corresponden a muestras diluidas 1:100.

3.2.- ANTIMONIO.

3.2.1.- Caracterización de NPHs.

Las nanopartículas híbridas que describimos en el presente trabajo de tesis se prepararon a partir de la unión mediada por urea entre NTCPMox y TiO_2 . La urea actúa como una molécula de unión entre las nanopartículas de TiO_2 y la superficie de los NTC, eliminándose durante la etapa de calcinación. Las modificaciones introducidas en la síntesis de NPHs implicaron una disminución en el consumo de reactivos y el tiempo de síntesis por introducción directa de TiO_2 en lugar de precursores de TiO_2 . En la Figura 21 se muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de las NPHs sintetizadas. Este difractograma se corresponde con otras descritos en la bibliografía para las NP de TiO_2 -NTC. Las pequeñas diferencias pueden explicarse considerando que se usaron los mismos componentes, pero bajo un enfoque de síntesis diferente. El pico presente en $2\theta = 26^\circ$ se asigna a la reflexión del plano basal gráfico (0 0 2) de los NTC. Por otro lado, los picos de difracción característicos del TiO_2 se observan en una fase de anatasa a 25° y 48° .

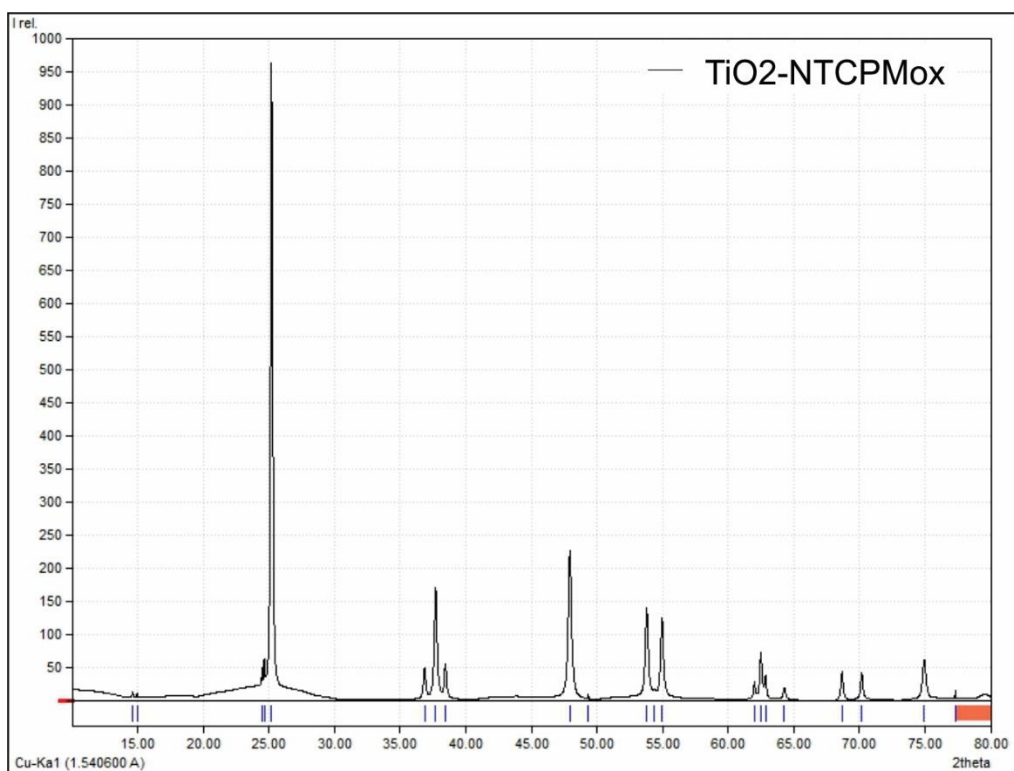


Figura 21. Patrones de DRX de nanopartículas híbridas de TiO_2 -NTCPMox.

La morfología fina de las NPHs se evaluó mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Figura 22). Como puede verse en la Figura 22 A y B en una imagen de mayor aumento, las NPHs son un material homogéneo, donde las aglomeraciones de CNT no son visibles. Esto se repite en la Figura 22 C y D, con un mayor zoom, donde se perciben las superficies fibrosas, exfoliadas con cierta rugosidad.

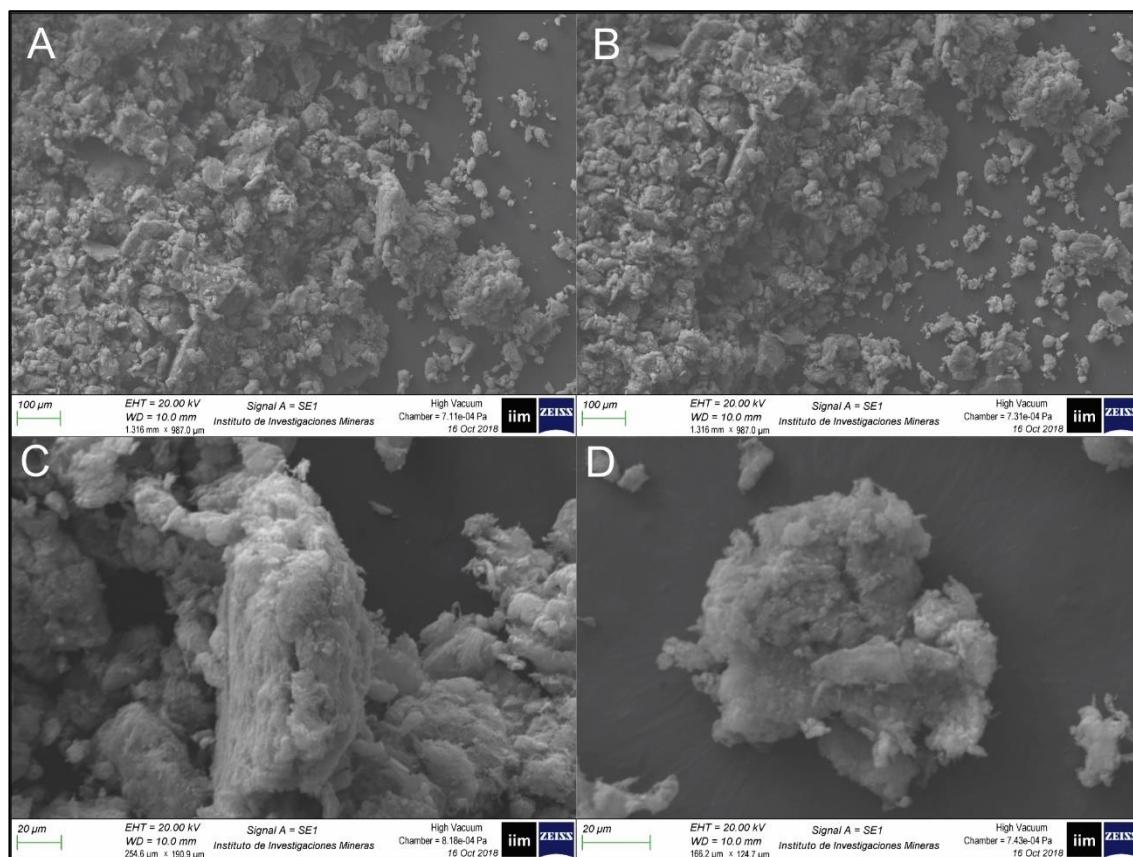


Figura 22. Micrografías de barrido electrónico de TiO_2 -NTCPMox.

3.2.2.- Nanopartículas híbridas versus nanotubos de carbono de pared múltiple oxidados.

Se realizó una comparación de la capacidad sorbente entre nanopartículas híbridas de TiO_2 -NTCPMox y NTCPMox. En este estudio, se prepararon dos NTD rellenos con 4 mg de cada sorbente y la metodología propuesta se implementó con una solución estándar de Sb de 40 ng L^{-1} . La circulación de hidruro de Sb se evaluó en un rango de 1-4 minutos, observando la retención máxima a los 4 minutos para ambos sorbentes. Sin embargo, después de 1 minuto, las NPHs retuvieron el 98,7%, mientras que los NTCPMox retuvieron el 23,9% de antimonio. La preconcentración total del analito se

alcanza con las NPHs en menos de 1 minuto, lo que reduce el tiempo de análisis en 3 minutos en comparación con los NTCPMox. Las características de sorción mejoradas de las NPHs pueden explicarse considerando varios factores. Los materiales híbridos tienen una mayor superficie que los NTCPMox que aumentan los sitios de adsorción activa [50, 141, 142]. La combinación de TiO_2 y los NTCPM oxidados genera nuevos sitios activos con un aumento de afinidad por las especies iónicas [143, 144]. Además, las NPHs no forman aglomeraciones, que podrían llevar a problemas de contrapresión, que son muy comunes en los sistemas de SPE que utilizan NTC como sorbentes.

3.2.3.- Estudios de extracción en fase sólida.

La miniaturización es una característica importante para considerar cuando se desarrollan métodos analíticos, acorde a los principios de la química verde [145]. En este estudio, se estableció un volumen de 5 mL de muestra para viales de 20 mL, lo que permite la generación de un espacio de cabeza evitando el exceso de presión interna. El volumen de los reactivos tiourea, HCl y NaBH_4 , se ajustó en 0,5 mL. El tiempo de contacto del hidruro con el sorbente es difícil de establecer, ya que depende del caudal generado por la presión interna del sistema, en función de la formación del hidruro, generando posibles pérdidas. Este problema se resuelve en el sistema FI propuesto introduciendo una línea de recirculación controlada a un caudal de 1 mL min^{-1} en un sistema totalmente cerrado, lo que aumenta la interacción entre el hidruro de Sb y las NPHs, independientemente de la generación de hidruro [91, 146, 147]. La retención de metales en sorbentes sólidos a base de carbono se ha estudiado profundamente [148]. Durante la absorción del hidruro de antimonio sobre las NPHs, pueden formarse especies protonadas como iones de estibonio (H_4Sb^+) [149]. Este catión univalente puede ser adsorbido electrostáticamente en la superficie de NPHs.

La etapa de elución, que consiste en la desorción de metales de sustratos sólidos, se puede lograr a través de un proceso de intercambio entre el ion metálico adsorbido y un H^+ . Los ácidos clorhídrico y nítrico son los reactivos más utilizados para llevar a cabo la elución [150-152]. En este estudio, se seleccionó el ácido nítrico para la elución. La concentración de eluyente no puede exceder el 5% (v v^{-1}) ya que las concentraciones más altas acortan la vida útil del horno de grafito.

La elución debe ser un proceso instantáneo con altas recuperaciones [153]. Sin embargo, cuando las recuperaciones no son cuantitativas, como ocurría en el sistema

propuesto, el caudal de elución se puede disminuir para mejorar el tiempo de contacto entre el eluyente y las NPHs-Sb. Un mejor tiempo en la absorción implica una mayor afinidad por parte del sorbente hacia el analito, lo que podría explicar la dificultad presentada en la etapa de elución. En este sentido, el caudal de elución se disminuyó, fijándolo en $0,25 \text{ mL min}^{-1}$. Un bajo caudal de elución evita la generación de microgotas en el horno, lo que afecta la reproducibilidad durante la atomización. El caudal de elución seleccionado también proporciona una formación uniforme de la gota de eluyente en la plataforma del tubo de grafito.

3.2.4.- Optimización multivariada.

En esta investigación, después del análisis preliminar y la evaluación de algunas características técnicas del sistema propuesto, se fijaron en un solo valor los siguientes parámetros: volumen de muestra, volumen y caudal de reactivos, velocidad de recirculación del gas y caudal de elución. Solo la concentración de NaBH_4 , la concentración de HCl y el volumen de elución se seleccionaron como variables para la optimización.

Se adoptó una estrategia multivariada para investigar la influencia de las variables seleccionadas y sus interacciones. La optimización final de la metodología propuesta y la respuesta esperada de acuerdo con los factores seleccionados se llevó a cabo utilizando el método de superficie de respuesta (RSM). Se empleó un diseño Box-Behnken teniendo en cuenta las variables más significativas para determinar los valores críticos para la absorción máxima. Se realizaron un total de 15 experimentos con 3 puntos centrales para estimar el error puro. Los factores que se mantuvieron constantes y los valores fijados fueron: caudal de adición de reactivos y de recirculación de gas, 1 mL min^{-1} ; volumen de muestra, 5 mL ; solución de HCl , $0,5 \text{ mL}$; solución de NaBH_4 , $0,5 \text{ mL}$ y caudal de elución, $0,25 \text{ mL min}^{-1}$. Para la etapa de especiación, se agregaron $0,5 \text{ mL}$ de una solución de tiourea (tiourea 2 mol L^{-1} , HCl 2 mol L^{-1}).

Los factores seleccionados como variables significativas y sus respectivos rangos de estudio fueron la concentración de NaBH_4 ($0,5$ - $1,5\%$), la concentración de HCl ($0,5$ - 6 mol L^{-1}) y el volumen de elución (20 - $50 \mu\text{L}$). Las superficies de respuesta que resaltan las regiones de los valores óptimos se muestran en la Figura 23 (A, B y C), con una gráfica de valores predichos versus valores observados (D), que indican un buen ajuste con un modelo polinomial de segundo orden. El análisis de varianza indicó que el

diseño era adecuado para la optimización, con un R cuadrado y un R cuadrado ajustado de 0,984% y 0,995% respectivamente, con errores puros bajos ($2,7 \times 10^{-7}$) a un nivel de confianza del 95%. Las superficies de respuesta (Figura 23) indicaron que la respuesta óptima se logra utilizando NaBH_4 al 0,5% (m v^{-1}), HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ y $40 \mu\text{L}$ de volumen de elución.

La Figura 23 A representa gráficamente la superficie de respuesta calculada en función de la interacción de la concentración de HCl y el volumen de elución, con una concentración constante de NaBH_4 . Se observa que los valores óptimos se obtienen al disminuir la concentración de ácido y al aumentar el volumen de elución. Un aumento en la concentración de ácido puede favorecer la generación de especies de cloruros (SbCl_3 o SbCl_5), que interfieren con la generación de hidruro de antimonio o la reducción de antimonio en la etapa de especiación [64, 154]. La eficiencia de la elución aumenta con mayores volúmenes de eluyente, concluyendo que $40 \mu\text{L}$ son necesarios para lograr una liberación cuantitativa de hidruros de antimonio a partir del NTD.

La Figura 23 B y C muestra cómo la óptima generación de hidruro de antimonio se logra cuando las concentraciones de NaBH_4 y HCl disminuyen. Estas observaciones concuerdan con estudios previos [147] donde un exceso de estos reactivos genera especies de Sb no deseadas, como cloruros e H_2 , que posiblemente interfieren con la generación de hidruros y la adsorción sobre las NPHs, respectivamente.

Posteriormente, se realizó una confirmación experimental de las condiciones óptimas, donde la respuesta obtenida se comparó con la predicha por el modelo y no se observaron diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%.

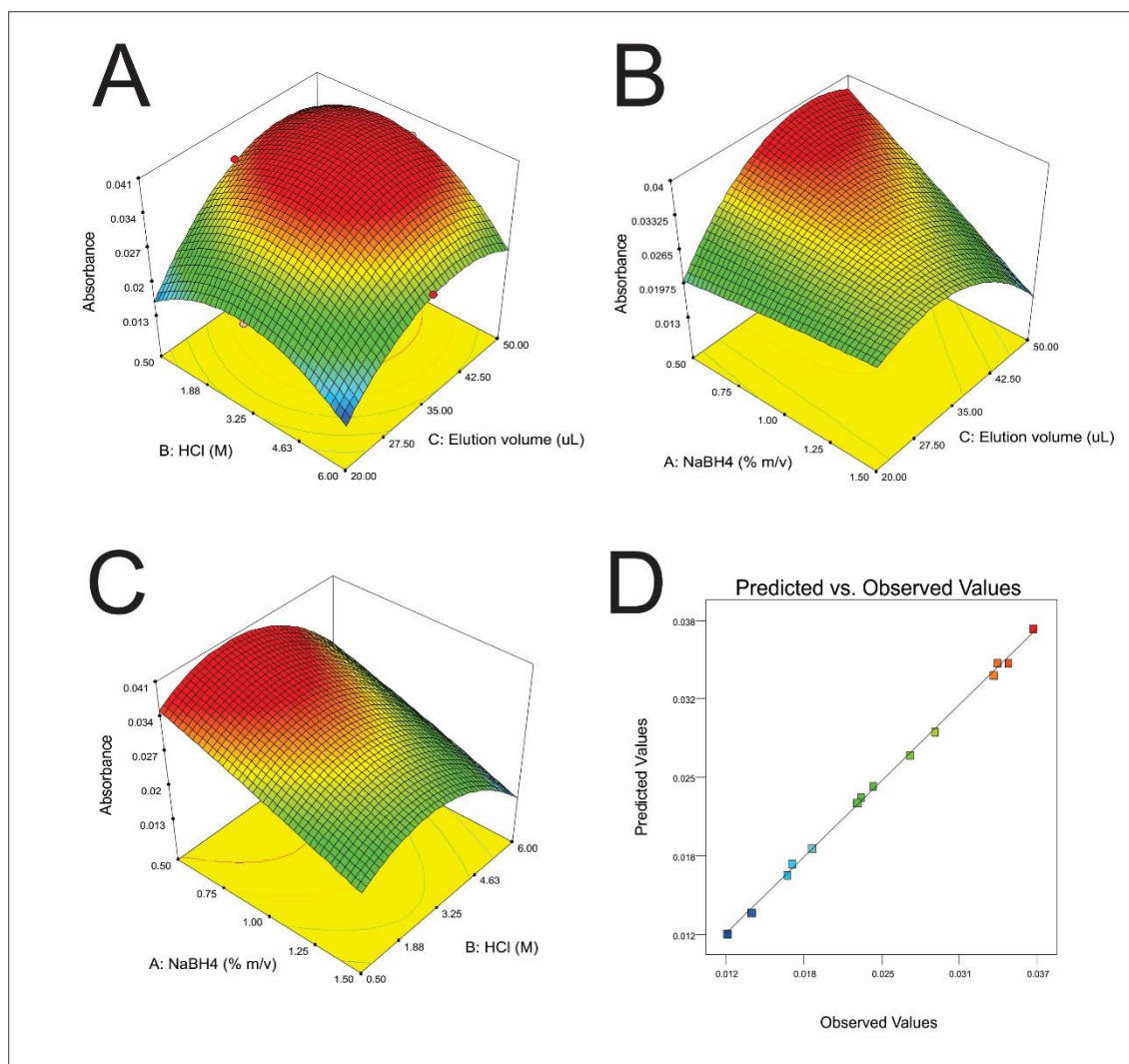


Figura 23. Superficies de respuesta: (A) HCl (M) x Volumen de elución (μL); (B) NaBH₄ (% m / v) x volumen de elución (μL); (C) NaBH₄ (% m / v) x HCl (M); (D) Predicción x Valores observados obtenidos con la optimización de Box-Behnken.

3.2.5.- Características analíticas del sistema propuesto.

El tiempo de análisis es una característica importante de una metodología desarrollada, directamente relacionada con el consumo de reactivos, el tiempo de uso del instrumental y el tiempo de trabajo del analista. La metodología propuesta disminuye el tiempo de análisis en 2 aspectos. Primero, las NPHs retuvieron los hidruros de Sb en menor tiempo, en comparación con los NTCPMox, manteniendo cuantitativa la retención. Segundo, se aplicó un programa de horno de grafito sin pirólisis y no se observaron diferencias en la señal de Sb [147]. De acuerdo con estas afirmaciones, se calculó el tiempo general para la determinación de Sb (III), considerando para las etapas de

generación y preconcentración de hidruro un tiempo de 0,5 min (0,5 mL de reactivos a un caudal de 1 mL min⁻¹); para la adición y recirculación de NaBH₄, 1 min (caudal de 1 mL min⁻¹); elución, 0,16 min (40 µL a una velocidad de 0,25 mL min⁻¹), lavado y acondicionamiento (0,3 min) y ciclo de calentamiento (0,9 min). Para la determinación total de Sb, previamente se llevó a cabo una etapa de reducción al agregar el reactivo de tiourea (0,25 minutos a un caudal de 2 mL min⁻¹ y 4 minutos de agitación). En ambos casos, se estima un tiempo para preparar la muestra de aproximadamente 3 minutos. El tiempo final para la especiación de antimonio por muestra fue de 14 minutos, alcanzando un rendimiento de aproximadamente 4 muestras por hora. Las NPHs se usaron durante al menos 100 ciclos sin pérdida de la eficiencia de retención de Sb.

Se realizaron estudios de parámetros analíticos siguiendo las recomendaciones de la IUPAC [155]. En condiciones óptimas, la precisión de la metodología propuesta se evaluó y expresó como una desviación estándar relativa (RSD%) correspondiente al 7,9% (n = 10). La RSD se determinó mediante el análisis de 10 réplicas de una solución de 70 ng de L⁻¹ Sb (III). El sistema permitió una curva de calibración lineal con un coeficiente de correlación de 0,9993 desde niveles cercanos al límite de cuantificación hasta al menos 80 ng L⁻¹. La eficiencia de retención de la NTD a estos niveles de concentración fue de 99,8%. Bajo estas condiciones, los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) fueron 0,4 y 1,2 ng L⁻¹, considerando la medición de diez soluciones en blanco, para un volumen de muestra de 5 mL. El factor de preconcentración (PF) se calculó como la relación de la concentración final de analito en la fase eluyente y en la muestra. Para calcular el PF del analito, la preconcentración se realizó en condiciones óptimas, y corresponde a 100.

En la Tabla 13, es posible observar una comparación de las características analíticas de este método y otras reportadas en la bibliografía para el análisis de Sb con SPE. La metodología propuesta representa muchas ventajas, como un menor LC y LD, con un menor consumo de muestra y un uso mínimo de reactivos con un tiempo de análisis aceptable.

Tabla 13. Comparación de metodologías para el análisis de Sb con extracción en fase sólida.

Muestra	Cantidad de Muestra	Extracción	Sorbente	Tiempo de análisis	LD	LC	RSD (%)	Método	Referencia
Muestra de agua	50 mL	SPEME ^a	POIP ^b	> 30 min	6 ng L ⁻¹	20 ng L ⁻¹	4,2	ETAAS	[156]
Muestra de agua	40 mL	SPE	SWCNTs ^c	> 30 min	2,1 ng L ⁻¹	-	4,8	AFS ^d	[157]
Muestra de agua	50 mL	SPE	CNTs	> 20 min	50 ng L ⁻¹	-	4	ETAAS	[158]
Muestra de agua	100 mL	MSPE ^e	C8- Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NPs	> 20 min	4 ng L ⁻¹	-	4,6	ICP-MS	[42]
Muestra de agua	10 mL	MSPE ^e	Fe ₃ O ₄ @Ag@MESNa NPs	> 5 min	30 ng L ⁻¹	-	5,6	ETAAS	[159]
Muestra de agua	5mL	NTD	NPHs (TiO ₂ - oxMWCNTs)	> 13 min	0,4 ng L ⁻¹	1,2 ng L ⁻¹	7,9	ETAAS	Este trabajo

^a**SPEME:** extracción en fase sólida-micro extracción.

^b**POIP:** polímero de poliestireno de imidazol de ácido oleico

^c**SWCNTs:** nanotubos de carbono de pared simple

^d**AFS:** espectroscopia de fluorescencia atómica

^e**MSPE:** extracción en fase sólida magnética

3.2.6.- Validación y aplicación.

No hay materiales de referencia disponibles comercialmente con concentración certificada de especies de antimonio individuales para la validación. Sin embargo, se utilizó el material de referencia QC Metal LL2 (Eurofins, Galten, Dinamarca) con una concentración total de Sb certificada. Se hizo una dilución para abarcar la concentración de Sb en la muestra y el límite superior del rango de calibración (80 ng L^{-1}). El material tiene un valor certificado de antimonio de $49,1 \pm 1,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y la concentración de antimonio obtenida por el sistema propuesto fue de $48,8 \pm 3,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. El análisis de especiación fue validado por adición estándar. También se realizaron pruebas en muestras de agua, utilizando soluciones de especies Sb (III) y (V). Se usaron dos muestras en los experimentos y las recuperaciones encontradas variaron de 98,4% a 102% para antimonio (III) y de 98% a 104% para antimonio (V). Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 14. Estos resultados son concluyentes para garantizar que el método propuesto pueda usarse con éxito para la determinación de antimonio en muestras de agua de río.

Como se observa en la Tabla 14, las muestras de agua de río aguas abajo mostraron una mayor concentración de antimonio, posiblemente debido a actividades antropogénicas en el área y la lixiviación de antimonio. La distribución de especies de antimonio en el agua corriente abajo del río muestra una mayor concentración de Sb (V) en comparación con el agua corriente arriba, donde Sb (III) está elevada.

Tabla 14. Estudio de recuperación - Análisis de muestras de agua de río

Muestra	Alícuota	Valor Base ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Sb adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor hallado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperación (%)	
		Sb (III)	Sb (V)	Sb total	Sb (III)/Sb (V)	Sb (III)	Sb (V)	Sb (III)	Sb (V)
Agua de Río	1	0,36±0,08	0,09±0,08	0,45±0,08	-	-	-	-	-
Blanco (río arriba)	2	0,36±0,08	0,09±0,08	0,45±0,08	0,5	0,852±0,08	0,61±0,08	98,4 ^a	104 ^a
	3	0,36±0,08	0,09±0,08	0,45±0,08	1	1,38±0,08	1,07±0,08	102 ^a	98 ^a
Agua de Río	1	0,96±0,08	3,84±0,08	4,8±0,08	-	-	-	-	-
Jachal (río abajo)	2	0,96±0,08	3,84±0,08	4,8±0,08	0,5	1,454±0,08	4,33±0,08	98,8 ^a	98 ^a
	3	0,96±0,08	3,84±0,08	4,8±0,08	1	1,965±0,08	4,839±0,08	100,5 ^a	99,9 ^a

Las interferencias pueden ocurrir durante la generación de hidruros y la captura de hidruros en NPHs. Sin embargo, no se observaron interferencias durante la generación de hidruros en el rango de concentraciones de Sb trabajado. Ya que sólo los hidruros alcanzan el sorbente. Otros elementos formadores de hidruro e hidrógeno podrían competir e interferir con la captura de hidruro de Sb. Sin embargo, no se observaron interferencias a las concentraciones en las que están presentes en las muestras analizadas.

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

El presente trabajo de tesis doctoral abarca por primera vez una estrategia de especiación de As mediante la captura de hidruros sobre NTCPMox, empleando ETAAS para la determinación de As, con énfasis en la reducción del consumo de reactivos, y la miniaturización. La estrategia de especiación involucró dos metodologías bien conocidas: la generación selectiva de hidruros y fotooxidación UV, introducidas en un sistema FI. Sin embargo, esta nueva y simple estrategia de captura de hidruros sobre NTCPMox requirió una adaptación de estas metodologías de especiación, que involucró un estudio cuidadoso de diferentes variables. Previo a la generación de hidruros, diferentes condiciones de pH permitieron la determinación de As (III) y As (V). Mediante el empleo de buffer, se pudo realizar el análisis de especiación de As en muestras con diferentes valores de pH. La fotooxidación UV requirió la introducción de TiO_2 como catalizador para el análisis de As orgánico, conservando caudales altos que disminuyen el tiempo de análisis. La técnica desarrollada se aplicó con éxito al análisis de muestras de agua de pozo y cisterna de regiones endémicas de As de Argentina. La estrategia de especiación estableció que el consumo humano de esta agua representa un riesgo no sólo por su elevada concentración de As, sino también porque está presente principalmente en la especie inorgánica As (III), más tóxica. El consumo de reactivo se redujo a μL para la especiación, incluida la falta de gas transportador, lo que contribuyó a la miniaturización de los métodos cuantitativos, abarcando los principios de la Química Verde.

Con respecto a la determinación de antimonio y sus especies, las NPHs de TiO_2 -NTCPMox adsorbieron hidruros de Sb en su superficie en un tiempo menor que las partículas individuales. Este rendimiento puede explicarse considerando algunas características de las NPHs, como la mayor presencia de sitios de adsorción activos y la ausencia de aglomeraciones, lo que podría provocar problemas de contrapresión.

Las NPHs se introdujeron en un NTD. Esta configuración permitió un diseño miniaturizado de HG-SPE. El diseño muestra características como consumo mínimo de reactivos, hermeticidad y semi-automatización con inyección de flujo. En este contexto, una línea de recirculación aumenta la adsorción de hidruro de Sb en NPHs. Un diseño miniaturizado permitió establecer volúmenes y caudales mínimos de reactivos, lo que

lleva a una optimización simple y rápida con menos variables. Un diseño FI permitió la especiación de Sb a través de un paso de reducción previa.

El método propuesto alcanza la determinación de Sb en aguas naturales a niveles de concentración ultra traza (ng L^{-1}), con un consumo mínimo de muestra.

DOCTORADO EN QUÍMICA
TESIS DOCTORADO EN QUÍMICA
MAGISTER SERGIO ARIEL MARATTA MARTÍNEZ

BIBLIOGRAFÍA

1. Páez, A.M., *Historia del veneno: de la cicuta al polonio* 2012: Debate.
2. Jimeno, S.A., *La fascinante Historia de la Alquimia descrita por un científico moderno* 1991: Universidad de Oviedo.
3. Smedley, P.L. and D. Kinniburgh, *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. *Applied geochemistry*, 2002. **17**(5): p. 517-568.
4. Krachler, M., et al., *Inter-method comparison for the determination of antimony and arsenic in peat samples*. *Analytica Chimica Acta*, 2002. **458**(2): p. 387-396.
5. Mok, W. and C. Wai, *Determination of arsenic and antimony in biological materials by solvent extraction and neutron activation*. *Talanta*, 1988. **35**(3): p. 183-186.
6. Toapanta, C. and N. Amparito, *Estudio fisico-químico de los procesos de gelificación y pardeamiento ocurridos en la fabricación de dulce de leche*. 2010.
7. Polo Puente, M.P., *Análisis de la Concentración de Arsénico en Tres Alimentos Papas (*Solanum tuberosum*), Zanahoria (*Daucus carota*) y Leche Cruda Producidas en las Zonas Afectadas por el Volcán Tungurahua (Mocha-Quero)*, 2010.
8. Storniolo, A., et al. *Disminución del contenido de arsénico en el agua mediante el uso de material geológico natural*. in *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea—IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Rio Cuarto, October. 2005*.
9. Nriagu, J., *Arsenic in the Environment, Part II. Human Health and Ecosystem Effects*,: Wiley New York, 1994.
10. Dayton, P.K., et al., *Environmental effects of marine fishing*. *Aquatic conservation: marine and freshwater ecosystems*, 1995. **5**(3): p. 205-232.
11. Organization, W.H., *Environmental health criteria 18: Arsenic*. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1981: p. 43-102.
12. Haswell, S.J. and P. O'Neill, *Arsenic speciation in soil-pore waters from mineralized and unmineralized areas of south-west England*. *Talanta*, 1985. **32**(1): p. 69-72.

13. Chakraborti, D., et al., *Status of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: a 14-year study report*. Water Research, 2010. **44**(19): p. 5789-5802.
14. Sadiq, M., T.H. Zaidi, and A.A. Mian, *Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical*. Water, Air, & Soil Pollution, 1983. **20**(4): p. 369-377.
15. Hall, G.E., *Analytical perspective on trace element species of interest in exploration*. Journal of Geochemical Exploration, 1998. **61**(1-3): p. 1-19.
16. Hernández, A., et al., *Role of the Met 287 Thr polymorphism in the AS3MT gene on the metabolic arsenic profile*. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 2008. **637**(1): p. 80-92.
17. UNICEF, *Arsenic mitigation in Bangladesh fact sheet*. Retrieved May, 2006. **10**: p. 2016.
18. de Esparza, M.C. *Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos*. in *International Congress Natural Arsenic in groundwaters of Latin America*. 2004.
19. Sancha, A., et al. *Análisis de Riesgo en la Regulación Ambiental de Tóxicos: caso del arsénico en Chile*. in *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 26 (AIDIS 98). 1998. APIS.
20. Brousett-Minaya, M., et al., *Evaluación Físico-Química y Microbiológica de Agua para Consumo Humano Puno-Perú*. Fides et Ratio-Revista de Difusión cultural y científica de la Universidad La Salle en Bolivia, 2018. **15**(15): p. 47-68.
21. Cebrián, M., *Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico*. Human Health and Ecosystem Effects, 1994: p. 93-107.
22. Sancha, A.M., R. O'Ryan, and O. Perez, *Removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case*. IAHS Publication(International Association of Hydrological Sciences), 2000(260): p. 17-25.
23. Lepori¹, V. and E. Cristina, *Hidroarsenicismo crónico regional endémico en Argentina*. Acta bioquímica clínica latinoamericana, 2015. **49**(1): p. 00-00.
24. González, D., et al., *Arsénico en aguas de San Luis (Argentina). Uso de un equipo alternativo Al De Gutzeit modificado*. Acta Toxicológica Argentina, 2003. **11**(1): p. 3-6.

25. González, D., et al., *Arsénico en agua de consumo humano en poblaciones de las provincias de San Luis y Buenos Aires*. Acta Toxicológica Argentina, 2004. **12**(7).
26. Petrushevski, B., et al., *Arsenic in drinking water*. Delft: IRC International Water and Sanitation Centre, 2007. **17**(1): p. 36-44.
27. Edmonds, J., et al., *Arsenic Transformations in Short Marine Food Chains studied by HPLC-ICP MS*. Applied Organometallic Chemistry, 1997. **11**(4): p. 281-287.
28. Huq, S.I., et al., *Arsenic contamination in food-chain: transfer of arsenic into food materials through groundwater irrigation*. Journal of health, population, and nutrition, 2006. **24**(3): p. 305.
29. Zhao, F.-J., S.P. McGrath, and A.A. Meharg, *Arsenic as a food chain contaminant: mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies*. Annual review of plant biology, 2010. **61**: p. 535-559.
30. Nakazato, T., et al., *Ion-exclusion chromatography combined with ICP-MS and hydride generation-ICP-MS for the determination of arsenic species in biological matrices*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000. **15**(12): p. 1546-1552.
31. Organization, W.H., *Guidelines for drinking-water quality: second addendum. Vol. 1, Recommendations* 2008: World Health Organization.
32. Elinder, C.-G., et al., *Biological monitoring of metals*. 1994.
33. Humans, I.W.G.o.t.E.o.C.R.t., W.H. Organization, and I.A.f.R.o. Cancer, *Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic*. Vol. 84. 2004: IARC.
34. Amarasiriwardena, D. and F. Wu, *Antimony: emerging toxic contaminant in the environment*. Microchemical Journal, 2011. **1**(97): p. 1-3.
35. Atanassova, M., *NAMING OF CHEMICAL ELEMENTS*. Bulg. J. Sci. Educ, 2015. **24**: p. 125-137.
36. Smith, J.D., *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry* 2016: Elsevier.
37. Filella, M., N. Belzile, and Y.-W. Chen, *Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence*. Earth-Science Reviews, 2002. **57**(1-2): p. 125-176.

38. Kong, L., X. Hu, and M. He, *Mechanisms of Sb (III) oxidation by pyrite-induced hydroxyl radicals and hydrogen peroxide*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(6): p. 3499-3505.
39. Wilson, S.C., et al., *The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review*. Environmental Pollution, 2010. **158**(5): p. 1169-1181.
40. Kang, M., et al., *Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes*. Desalination, 2000. **131**(1-3): p. 293-298.
41. Nguyen, V.K. and J.-U. Lee, *Isolation and characterization of antimony-reducing bacteria from sediments collected in the vicinity of an antimony factory*. Geomicrobiology Journal, 2014. **31**(10): p. 855-861.
42. Liu, F., et al., *Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China*. Environmental geochemistry and health, 2010. **32**(5): p. 401-413.
43. Filella, M., N. Belzile, and M.-C. Lett, *Antimony in the environment: a review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions*. Earth-Science Reviews, 2007. **80**(3-4): p. 195-217.
44. He, M., et al., *Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects*. Journal of Environmental Sciences, 2018.
45. Shotyk, W., et al., *Trace metals in the dissolved fraction (< 0.45 µm) of the lower Athabasca River: Analytical challenges and environmental implications*. Science of the total Environment, 2017. **580**: p. 660-669.
46. Okkenhaug, G., et al., *Antimony (Sb) and lead (Pb) in contaminated shooting range soils: Sb and Pb mobility and immobilization by iron based sorbents, a field study*. Journal of hazardous materials, 2016. **307**: p. 336-343.
47. Wilson, S.C., et al., *ANTIMONY AND ARSENIC IN AN AUSTRALIAN RIVER CATCHMENT: EVIDENCE FOR ELEMENT SPECIFIC RISK ASSESSMENT*. antimony 2015, 2015: p. 18.
48. Guo, W., et al., *Environmental geochemical and spatial/temporal behavior of total and speciation of antimony in typical contaminated aquatic environment from Xikuangshan, China*. Microchemical Journal, 2018. **137**: p. 181-189.

49. Reimann, C., et al., *A new method for correlation analysis of compositional (environmental) data—a worked example*. Science of the total Environment, 2017. **607**: p. 965-971.
50. Hu, L., et al., *A chemically coupled antimony/multilayer graphene hybrid as a high-performance anode for sodium-ion batteries*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(23): p. 8138-8145.
51. Tian, H., et al., *Anthropogenic atmospheric emissions of antimony and its spatial distribution characteristics in China*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(7): p. 3973-3980.
52. He, M., et al., *Monodisperse antimony nanocrystals for high-rate Li-ion and Na-ion battery anodes: nano versus bulk*. Nano letters, 2014. **14**(3): p. 1255-1262.
53. Herath, I., M. Vithanage, and J. Bundschuh, *Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport*. Environmental Pollution, 2017. **223**: p. 545-559.
54. Cidu, R., et al., *Antimony in the soil–water–plant system at the Su Suergiu abandoned mine (Sardinia, Italy): Strategies to mitigate contamination*. Science of the total Environment, 2014. **497**: p. 319-331.
55. Dupont, D., et al., *Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016. **2**(1): p. 79-103.
56. Turner, A. and M. Filella, *Field-portable-XRF reveals the ubiquity of antimony in plastic consumer products*. Science of the total Environment, 2017. **584**: p. 982-989.
57. Czégény, Z., et al., *Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2012. **96**: p. 69-77.
58. Martinez, A.M. and J. Echeberria, *Towards a better understanding of the reaction between metal powders and the solid lubricant Sb₂S₃ in a low-metallic brake pad at high temperature*. Wear, 2016. **348**: p. 27-42.
59. Chapa-Martínez, C., et al., *An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water*. Science of the total Environment, 2016. **565**: p. 511-518.

60. Varrica, D., et al., *Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy*. Environmental Geology, 2003. **44**(2): p. 222-230.
61. Canepari, S., et al., *Relevance of Sb (III), Sb (V), and Sb-containing nanoparticles in urban atmospheric particulate matter*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2010. **397**(6): p. 2533-2542.
62. von Uexküll, O., et al., *Antimony in brake pads—a carcinogenic component?* Journal of Cleaner Production, 2005. **13**(1): p. 19-31.
63. Menegário, A.A., et al., *On-line redox speciation analysis of antimony using l-proline immobilized on controlled pore glass and hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry for detection*. Analytica Chimica Acta, 2008. **625**(2): p. 131-136.
64. Ungureanu, G., et al., *Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption*. Journal of Environmental Management, 2015. **151**: p. 326-342.
65. Niedzielski, P., J. Siepak, and M. Siepak, *Total content of arsenic, antimony and selenium in groundwater samples from western Poland*. Polish Journal of Environmental Studies, 2001. **10**(5): p. 347-350.
66. Wang, X., et al., *Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China*. Microchemical Journal, 2011. **97**(1): p. 4-11.
67. Ceriotti, G. and D. Amarasingwardena, *A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway*. Microchemical Journal, 2009. **91**(1): p. 85-93.
68. Jia, Y., et al., *Three birds with one Fe₃O₄ nanoparticle: integration of microwave digestion, solid phase extraction, and magnetic separation for sensitive determination of arsenic and antimony in fish*. Analytical chemistry, 2015. **87**(12): p. 5866-5871.
69. Mays, D.E. and A. Hussam, *Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—a review*. Analytica Chimica Acta, 2009. **646**(1-2): p. 6-16.
70. Rojas, I., et al., *Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma*

- optical emission spectrometry*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2003. **376**(1): p. 110-117.
71. Pohl, P., *Hydride generation—recent advances in atomic emission spectrometry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2004. **23**(2): p. 87-101.
72. Wen, X., et al., *Determination of cadmium in rice and water by tungsten coil electrothermal vaporization-atomic fluorescence spectrometry and tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry after cloud point extraction*. Analytica Chimica Acta, 2009. **650**(1): p. 33-38.
73. Yan, X.-P., et al., *Flow injection on-line sorption preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for determination of (ultra) trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in natural water samples*. Analytical chemistry, 2002. **74**(9): p. 2162-2166.
74. Saxena, S.K., et al., *Determination and Uncertainty Analysis of Inorganic Arsenic in Husked Rice by Solid Phase Extraction and Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation*. Journal of AOAC International, 2017. **100**(3): p. 598-602.
75. Hansen, E.H. and M. Miró, *How flow-injection analysis (FIA) over the past 25 years has changed our way of performing chemical analyses*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2007. **26**(1): p. 18-26.
76. Beaty, R.D. and J.D. Kerber, *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry* 2002: Perkin-Elmer Instruments.
77. Chamsaz, M., M.H. Arbab-Zavar, and S. Nazari, *Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after in situ hydride generation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003. **18**(10): p. 1279-1282.
78. Rivas, R.E., I. López-García, and M. Hernández-Córdoba, *Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009. **64**(4): p. 329-333.
79. Volynsky, A., S. Akman, and C. Dogan, *Colloidal Palladium Modifier: Theory and Practical Application for the Determination of Arsenic, Antimony and Lead in a Spiked Seawater by ETAAS*. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2016. **4**(2): p. 53-56.

80. Ali, K.J. and S. Saleem, *New Design Units in Flow Injection Analysis and Sequential Injection Analysis for Determination of Copper (II) by Analytical Reagent*. Int. J. Chem. Sci, 2015. **13**(4).
81. Oliveira, H.M., A.J. Fonseca, and A.R. Cabrita, *Flow analysis as an analytical tool for soil monitoring: From wet chemistry assays to nanomaterials based sample preparation*, in *New Pesticides and Soil Sensors 2017*, Elsevier. p. 483-517.
82. Ruzicka, J. and E.H. Hansen, *Retro-review of flow-injection analysis*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008. **27**(5): p. 390-393.
83. Tao, G., et al., *Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syringe pumps*. Analytica Chimica Acta, 2003. **481**(2): p. 273-281.
84. El-Shahat, M., N. Burham, and S.A. Azeem, *Flow injection analysis–solid phase extraction (FIA–SPE) method for preconcentration and determination of trace amounts of penicillins using methylene blue grafted polyurethane foam*. Journal of hazardous materials, 2010. **177**(1-3): p. 1054-1060.
85. Miranda, C.E., et al., *Automated flow analysis system based on multicommutation for Cd, Ni and Pb on-line pre-concentration in a cationic exchange resin with determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2002. **453**(2): p. 301-310.
86. Thurman, E.M. and M.S. Mills, *Solid-phase extraction: principles and practice*. Vol. 16. 1998: Wiley New York.
87. Jia, X., et al., *Zwitterion-functionalized polymer microspheres as a sorbent for solid phase extraction of trace levels of V (V), Cr (III), As (III), Sn (IV), Sb (III) and Hg (II) prior to their determination by ICP-MS*. Microchimica Acta, 2018. **185**(4): p. 228.
88. Rasmussen, R.R., Y. Qian, and J.J. Sloth, *SPE HG-AAS method for the determination of inorganic arsenic in rice—results from method validation studies and a survey on rice products*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2013. **405**(24): p. 7851-7857.
89. Hernández-Nataren, E., et al., *Solid-phase extraction (SPE) assays to ascertain the mechanisms of retention of antimony species in several stationary phases*. Microchemical Journal, 2011. **97**(1): p. 74-77.

90. Urbánková, K., et al., *Simultaneous determination of inorganic arsenic, antimony, selenium and tellurium by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on modified silica*. International journal of environmental analytical chemistry, 2011. **91**(11): p. 1077-1087.
91. Maratta, A., et al., *Ultratrace arsenic determination through hydride trapping on oxidized multiwall carbon nanotubes coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013. **28**(6): p. 916-922.
92. Ghiasvand, A.R. and F. Yazdankhah, *Single-step reinforced microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples using an inside needle capillary adsorption trap with electropolymerized aniline/multi-walled carbon nanotube sorbent*. Journal of Chromatography A, 2017. **1487**: p. 47-53.
93. Heidari, M., S.G. Attari, and M. Rafieiemam, *Application of solid phase microextraction and needle trap device with silica composite of carbon nanotubes for determination of perchloroethylene in laboratory and field*. Analytica Chimica Acta, 2016. **918**: p. 43-49.
94. Zang, X., et al., *Determination of volatile organic compounds in pen inks by a dynamic headspace needle trap device combined with gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2017. **1513**: p. 27-34.
95. Lord, H.L., W. Zhan, and J. Pawliszyn, *Fundamentals and applications of needle trap devices: a critical review*. Analytica Chimica Acta, 2010. **677**(1): p. 3-18.
96. Fragueiro, S., I. Lavilla, and C. Bendicho, *Hydride generation-headspace single-drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry method for determination of selenium in waters after photoassisted prereduction*. Talanta, 2006. **68**(4): p. 1096-1101.
97. Przyjazny, A. and J.M. Kokosa, *Analytical characteristics of the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water by headspace solvent microextraction*. Journal of Chromatography A, 2002. **977**(2): p. 143-153.
98. Armstrong, F., P.M. Williams, and J.H. Strickland, *Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, analytical and other applications*. Nature, 1966. **211**(5048): p. 481.

99. Munter, R., *Advanced oxidation processes—current status and prospects*. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem, 2001. **50**(2): p. 59-80.
100. Sobczyński, A. and Ł. Duczmal, *Photocatalytic destruction of catechol on illuminated titania*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2004. **82**(2): p. 213-218.
101. Litter, M.I., *Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment*, in *Environmental photochemistry part II*2005, Springer. p. 325-366.
102. Sanches, S., M.T.B. Crespo, and V.J. Pereira, *Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes*. Water Research, 2010. **44**(6): p. 1809-1818.
103. Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 2000. **1**(1): p. 1-21.
104. Litter, M.I., M.E. Morgada, and J. Bundschuh, *Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption*. Environmental Pollution, 2010. **158**(5): p. 1105-1118.
105. Aceituno, M., et al., *H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways*. Water Research, 2002. **36**(14): p. 3582-3592.
106. Rubio, M.I.M., S.S. Gil, and N.M. García, *Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar*2015: Editorial CIEMAT.
107. Vilanó, M., et al., *Organic and inorganic selenium speciation using high-performance liquid chromatography with UV irradiation and hydride generation-quartz cell atomic absorption spectrometric detection*. Journal of Chromatography A, 1998. **819**(1-2): p. 211-220.
108. Chen, Y.-W. and N. Belzile, *High performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry for the speciation of the hydride and chemical vapour-forming elements As, Se, Sb and Hg: A critical review*. Analytica Chimica Acta, 2010. **671**(1-2): p. 9-26.

109. Sanchez-Rodas, D., et al., *Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010. **25**(7): p. 933-946.
110. Marshall, M.A. and H.A. Mottola, *Silane isomer effect on the capacity of silica-immobilized 8-quinolinol*. Analytical chemistry, 1985. **57**(1): p. 375-376.
111. Iijima, S., *S. Iijima, Nature (London) 354, 56 (1991)*. Nature (London), 1991. **354**: p. 56.
112. Bethune, D., et al., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 605-607.
113. Harris, P.J., *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century*, 2004, AAPT.
114. Zhou, C., et al., *Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes*. Science, 2000. **290**(5496): p. 1552-1555.
115. Ebbesen, T., et al., *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **382**(6586): p. 54.
116. Charlier, J.-C. and J.-P. Issi, *Electrical conductivity of novel forms of carbon*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(6-8): p. 957-965.
117. Yu, M.-F., et al., *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*. Science, 2000. **287**(5453): p. 637-640.
118. Xu, J., et al., *A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism*. Chemosphere, 2018. **195**: p. 351-364.
119. Holzinger, M., et al., *Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-) oxycarbonyl nitrenes*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(28): p. 8566-8580.
120. Latorre, C.H., et al., *Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review*. Analytica Chimica Acta, 2012. **749**: p. 16-35.
121. Enyashin, A.N. and A.L. Ivanovskii, *Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study*. Mendeleev Communications, 2007. **17**(4): p. 199-201.

122. González-Sálamo, J., et al., *Determination of phthalates in beverages using multiwalled carbon nanotubes dispersive solid-phase extraction before HPLC–MS*. Journal of separation science, 2018.
123. Ochiai, L.M., et al., *Electroanalytical thread-device for estriol determination using screen-printed carbon electrodes modified with carbon nanotubes*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **241**: p. 978-984.
124. ALOthman, Z.A. and S.M. Wabaidur, *Application of carbon nanotubes in extraction and chromatographic analysis: A review*. Arabian Journal of Chemistry, 2018.
125. Zeng, Q., Z. Li, and Y. Zhou, *Synthesis and application of carbon nanotubes*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2006. **15**(3): p. 235-246.
126. Hussain, C.M. and S. Mitra, *Micropreconcentration units based on carbon nanotubes (CNT)*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2011. **399**(1): p. 75-89.
127. Popov, V.N., *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **43**(3): p. 61-102.
128. Takenaka, S., et al., *Coverage of carbon nanotubes with titania nanoparticles for the preparation of active titania-based photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 358-366.
129. Schulze, T., G. Streck, and A. Paschke, *3.06 - Sampling and Conservation*, in *Treatise on Water Science*, P. Wilderer, Editor 2011, Elsevier: Oxford. p. 131-152.
130. Ma, J., et al., *Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: a review of recent progress in non-atomic spectrometric methods*. Analytica Chimica Acta, 2014. **831**: p. 1-23.
131. Torralba, R., et al., *Speciation and simultaneous determination of arsenic (III), arsenic (V), monomethylarsonate and dimethylarsinate by atomic absorption using inverse least squares multivariate calibration*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1994. **49**(9): p. 893-899.
132. Salgado, S.G., M.Q. Nieto, and M.B. Simón, *Optimisation of sample treatment for arsenic speciation in alga samples by focussed sonication and ultrafiltration*. Talanta, 2006. **68**(5): p. 1522-1527.

133. HAWKES, S.J., *Buffer Calculations Deceive and Obscure*. The Chemical Educator, 1997. **1**(6): p. 1-8.
134. Compounds, W.A., *Environmental Health Criteria 224*. World Health Organisation, Geneva, 2001.
135. Shewale, M., D. Bhandari, and R. Garg, *A Review of Arsenic in Drinking Water: Indian Scenario*. 2017.
136. Sun, Y., Y. Chang, and C. Su, *On-line HPLC-UV/nano-TiO₂-ICPMS system for the determination of inorganic selenium species*. Analytical chemistry, 2006. **78**(8): p. 2640-2645.
137. Cabon, J.Y. and N. Cabon, *Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Stability of As (III)*. Analytica Chimica Acta, 2000. **418**(1): p. 19-31.
138. Cabon, J.Y. and N. Cabon, *Speciation of major arsenic species in seawater by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry*. Fresenius' journal of analytical chemistry, 2000. **368**(5): p. 484-489.
139. Willie, S.N., *First order speciation of As using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping of the arsine in a graphite furnace*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1996. **51**(14): p. 1781-1790.
140. Mandal, B.K. and K.T. Suzuki, *Arsenic round the world: a review*. Talanta, 2002. **58**(1): p. 201-235.
141. Wang, L., et al., *Anionic polypeptide poly (γ -glutamic acid)-functionalized magnetic Fe₃O₄-GO-(o-MWCNTs) hybrid nanocomposite for high-efficiency removal of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) heavy metal ions*. Chemical Engineering Journal, 2018. **346**: p. 38-49.
142. Ramesh, S., et al., *Electrochemical performance of MWCNT/GO/NiCo₂O₄ decorated hybrid nanocomposite for supercapacitor electrode materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2018.
143. Yan, Y., et al., *Facile synthesis of titania nanoparticles coated carbon nanotubes for selective enrichment of phosphopeptides for mass spectrometry analysis*. Talanta, 2013. **107**: p. 30-35.

144. Fang, G., et al., *Highly selective capture of phosphopeptides using a nano titanium dioxide–multiwalled carbon nanotube nanocomposite*. Analytical biochemistry, 2012. **423**(2): p. 210-217.
145. de Marco, B.A., et al., *Evolution Of Green Chemistry And Its Multidimensional Impacts: A Review*. Saudi Pharmaceutical Journal, 2018.
146. Maratta, A., L.D. Martinez, and P. Pacheco, *Development of an on line miniaturized non-chromatographic arsenic speciation system*. Microchemical Journal, 2016. **127**: p. 199-205.
147. Martínez, A.M., et al., *Selenium analysis by an integrated microwave digestion-needle trap device with hydride sorption on carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry determination*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018. **140**: p. 22-28.
148. Ke, I.-S., et al., *Stibonium ions for the fluorescence turn-on sensing of F⁻ in drinking water at parts per million concentrations*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(37): p. 15309-15311.
149. Liang, X., et al., *Carbon-based sorbents: carbon nanotubes*. Journal of Chromatography A, 2014. **1357**: p. 53-67.
150. Mehdinia, A., M. Ramezani, and A. Jabbari, *Preconcentration and determination of lead ions in fish and mollusk tissues by nanocomposite of Fe₃O₄@ graphene oxide@ polyimide as a solid phase extraction sorbent*. Food chemistry, 2017. **237**: p. 1112-1117.
151. El-Magied, M.A., et al., *Uranium extraction by sulfonated mesoporous silica derived from blast furnace slag*. Journal of Nuclear Materials, 2018.
152. Yavuz, E., Ş. Tokaloğlu, and Ş. Patat, *Magnetic dispersive solid phase extraction with graphene/ZnFe₂O₄ nanocomposite adsorbent for the sensitive determination of mercury in water and fish samples by cold vapor atomic absorption spectrometry*. Microchemical Journal, 2018.
153. Moldoveanu, S.C. and M. Kiser, *Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke*. Journal of Chromatography A, 2007. **1141**(1): p. 90-97.

154. Maher, W.A., et al., *Antimony measurements in environmental matrices: seven considerations*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018. **33**(5): p. 706-712.
155. Thompson, M., S.L. Ellison, and R. Wood, *Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(5): p. 835-855.
156. Panhwar, A.H., et al., *Solid phase microextraction method using a novel polystyrene oleic acid imidazole polymer in micropipette tip of syringe system for speciation and determination of antimony in environmental and food samples*. Talanta, 2018. **184**: p. 115-121.
157. Wu, H., et al., *Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011. **66**(1): p. 74-80.
158. López-García, I., R.E. Rivas, and M. Hernández-Córdoba, *Use of carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters*. Talanta, 2011. **86**: p. 52-57.
159. López-García, I., et al., *Speciation of very low amounts of antimony in waters using magnetic core-modified silver nanoparticles and electrothermal atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2017. **162**: p. 309-315.