

# Especiación de las formas de arsénico con el empleo de nanopartículas magnéticas y su determinación directa por Espectrometría de Absorción Atómica con Calentamiento Electrotérmico

J.J. Marín-Hernández, I. López-García, M. Hernández-Córdoba.

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Campus Regional de Excelencia Internacional "Campus Mare Nostrum", Universidad de Murcia, E-30100 Murcia, España

## 1. Introducción

El empleo de las técnicas de microextracción para el aislamiento, separación y preconcentración de analitos continua en franca expansión. La microextracción en fase líquida sigue despertando gran interés al tiempo que la microextracción en fase sólida comienza a recibir mayor atención. El empleo de nanopartículas metálicas, con o sin propiedades magnéticas, y compuestos derivados del carbono, especialmente grafeno<sup>1-7</sup>, resulta muy interesante porque abre nuevas posibilidades de separación.

En la vertiente de los procesos de separación líquido-líquido se dirige la atención hacia el empleo de líquidos iónicos dispersados en la muestra con ultrasonidos o por formación insitu y, en ocasiones, acoplando separación magnética para facilitar la separación. Por otra parte, el empleo de sistemas ternarios con la participación de disolventes orgánicos (microextracción dispersiva) se muestra como una técnica polivalente adecuada tanto para la determinación de metales como de compuestos orgánicos. Cuando la fase extractante resulta menos densa que la muestra, se puede combinar la interacción de esta fase con partículas magnéticas con el fin de facilitar la separación<sup>8,9</sup> evitando la centrifugación.

Una alternativa al proceso dispersivo líquido-líquido está en el empleo de la condensación de una fase micelar, mediante la técnica de punto de nube, que resulta adecuada para la separación tanto de especies neutras como de nanopartículas metálicas, magnéticas e incluso grafeno<sup>10,11</sup>.

Pero sin duda, el mayor interés lo suscita el empleo de soportes sólidos de tamaño nanométrico con o sin propiedades magnéticas. En este sentido se ha propuesto el empleo de carbono activo cargado bien con nanopartículas metálicas, bien con partículas magnéticas. El empleo de óxido de grafeno y grafeno funcionalizado con partículas metálicas o magnéticas es una alternativa al uso de carbón activo o nanotubos.

En otros casos las partículas magnéticas son el soporte para un líquido de baja densidad, reactivos orgánicos complejantes o solubilizantes o para atrapar especies metálicas durante su formación<sup>10-13</sup>.

La retención de analitos en nanopartículas de plata u oro, requiere el acoplamiento de otro proceso que permita finalmente la separación de estas nanopartículas con el analito. En este sentido se ha utilizado la inmovilización de las mismas en membranas, extracción en punto de nube y adsorción sobre soporte magnético.

Además de los contenidos totales de analitos en la muestra, cada vez resulta más interesante disponer de información sobre los contenidos de las distintas formas químicas en que los analitos se encuentran presentes en la muestra (especiación). La especiación en aguas de algunos elementos en concentraciones muy bajas es de gran interés debido al diferente comportamiento y toxicidad que las especies pueden presentar. Para llevar a cabo esta importante tarea se utilizan habitualmente técnicas de cromatografía líquida para la separación, junto con la espectrometría de masas (ICP-MS) para la detección. Sin embargo, las técnicas de microextracción, descritas anteriormente, permiten llevar a cabo la especiación sin necesidad de esta instrumentación tan costosa. La selectividad de la separación se puede conseguir modificando las condiciones experimentales de microextracción, al igual que se pueden conseguir medidas muy sensibles utilizando la Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS). Todo esto conduce a métodos extremadamente sensibles que permiten la especiación a niveles de ultratrazas<sup>15</sup>.

## 2. Fundamento de la microextracción

Las técnicas de microextracción se basan en la transferencia del analito desde un gran volumen de fase dadora a un microvolumen de fase aceptora inmiscible con la primera. Desde el punto de vista práctico y puesto que mayoritariamente los analitos se encuentran en fase líquida, la fase aceptora ha de ser un sólido o un líquido inmiscible.

De esta forma se consigue separar al analito de la matriz al tiempo que lo concentramos para facilitar su cuantificación.

La transferencia del analito desde la fase acuosa puede hacerse hacia una fase aceptora constituida por un pequeño volumen de líquido que puede ser inmiscible con el agua y que ha de estar dispuesto en un soporte sólido (colgante), en membrana o en el vórtice (centro) de una disolución agitada. Si la fase aceptora es un volumen discreto de líquido miscible, ha de estar separado por otra fase, generalmente gaseosa.

En otros casos la fase acuosa se divide en gotas muy pequeñas con ayuda de un agente dispersante para facilitar la transferencia del analito a la fase dadora. Alternativamente la fase aceptora puede separarse dentro de micelas o ha de ser inmiscible (un líquido iónico o un disolvente orgánico) y dispersarse con ayuda de un agente dispersante, ultrasonidos o formación in situ en el caso de líquidos iónicos.

En el caso de que la fase aceptora sea un sólido se abren también distintas posibilidades. Por una parte podemos soportar el material aceptor en una barra estática o agitada, o bien, podemos recurrir al empleo de nanopartículas bien dispersadas con ayuda de ultrasonidos o formadas in situ.

La extracción en fase aceptora discreta permite obtener valores del factor de enriquecimiento muy elevados ya que el volumen de ésta fase suele ser muy pequeño, menor que cuando se emplea fase dispersa.

Sin embargo, cuando la fase aceptora se encuentra finamente dividida, el área de contacto es muy elevada y la transferencia de fases se produce rápidamente, de forma casi

instantánea. Sin embargo, cuando la fase aceptora se encuentra en forma discreta la transferencia se prolonga entre 15 y 30 minutos.

### 3. Objetivo

Los nanomateriales, con características físicas de menos de 100 nm, en una o más dimensiones, han atraído una gran atención de los científicos en los últimos años, debido principalmente a sus propiedades térmicas, biológicas y mecánicas. Su alta relación superficie/volumen, la posibilidad de funcionalización de la superficie y las características térmicas favorables proporcionan la flexibilidad necesaria en una amplia gama de aplicaciones analíticas. Para conseguir los más elevados factores de enriquecimiento resulta preciso llevar el empleo de los nanomateriales a la escala micro. En estas condiciones el analito, retenido en el nanomaterial, se redissuelve en un pequeño volumen (slurry) alcanzando la selectividad y enriquecimientos deseados o bien se mide directamente en estado sólido adherido sobre dicho nanomaterial. Las propiedades magnéticas de la ferrita la hacen particularmente interesante ya que se aprovecha esta propiedad para conseguir una separación sencilla, tras la adsorción, con la ayuda de un campo magnético externo.

El arsénico es un elemento ubicuo que aparece en el medio ambiente tanto a partir de fuentes naturales como la actividad volcánica y el lixiviado de minerales, como desde fuentes antropogénicas (fundición de minerales, combustión de carbón, empleo de pesticidas y promotores del crecimiento, etc). Debido a los procesos metabólicos naturales que ocurren en la biosfera, el arsénico aparece en distintas formas inorgánicas y orgánicas. Las formas inorgánicas de As (III) y As (V) evolucionan en el metabolismo de los seres vivos hasta especies metiladas como los ácidos monometilarsónico (MA) y dimetilarsínico (DMA). Metilaciones superiores nos llevan hasta arsenobetaína (AsB). Se admite que la metilación de las formas inorgánicas de arsénico es un proceso de detoxificación ya que, en general, al aumentar el carácter orgánico de las formas de arsénico disminuye la toxicidad ( $As(III) > As(V) > MA > DMA \gg AsB$ ). En este trabajo se determina el contenido de As (III), As (V), MA y DMA en aguas e infusiones de té mediante la técnica de introducción directa de suspensiones en ETAAS, acoplada previamente a un proceso de microextracción en fase sólida magnética que sirve como método de preconcentración con el fin de alcanzar la sensibilidad deseada.

### 4. Síntesis y uso de Nanopartículas funcionalizadas

Si las partículas poseen propiedades magnéticas es posible separarlas de la disolución dadora mediante la aplicación de un campo magnético. La formación de nanopartículas o micropartículas de  $Fe_3O_4$  con propiedades magnéticas es muy sencillo utilizando el procedimiento de coprecipitación de Fe(II) y Fe(III) en medio básico. Las partículas magnéticas formadas poseen un importante carácter magnético y pueden separarse fácilmente con el empleo de un imán de neodimio potente.

Adicionalmente, y para aumentar su reactividad y selectividad, se puede recubrir de nanopartículas de plata mediante la reducción de Ag(I) en presencia con  $NaBH_4$ . De esta forma conseguimos partículas con núcleo magnético que resultan susceptibles de funcionalizarse con los reactivos adecuados.

Para funcionalizar las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$  basta con incubarlas durante 12 horas en presencia de disoluciones de estos ligandos. Pasado este tiempo se separan de la disolución con ayuda de un imán y se lavan convenientemente con agua. El reactivo generado en suspensión es estable durante varias semanas y se utiliza en suspensión.

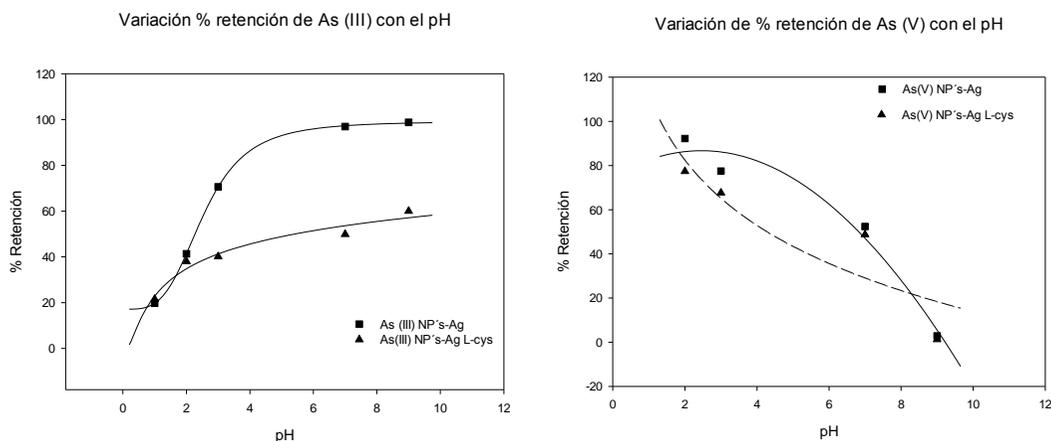
Las nanopartículas de plata se pueden funcionalizar con algunos reactivos orgánicos confiriéndoles así una selectividad especial. En este sentido, utilizando L-cisteína (L-cys), se ha propuesto un procedimiento para la determinación de arsénico basado en su retención en las partículas de plata funcionalizadas y su posterior redisolución en un medio ácido. El factor de preconcentración que se consigue con este procedimiento es de 100 y se ha aplicado con éxito a la determinación de este elemento en agua e infusiones.

Una vez preparadas las nanopartículas, podemos tratar nuestras disoluciones problema con las mismas. Para ello, tratamos una cierta cantidad de muestra con las nanopartículas, agitando vigorosamente y dejando en contacto unos minutos. Tras la retención en las partículas se aplica el imán para su recolección y se decanta la fase líquida. Se lava con agua y se vuelve a decantar.

Finalmente, sobre las partículas sólidas se añaden unos pocos microlitros de una disolución de ácido nítrico que redisuelve las nanopartículas junto al arsénico retenido. Esta suspensión se recoge finalmente para llevarla al detector y obtener su medida mediante espectrometría de absorción atómica por calentamiento electrotérmico.

## 5. Resultados experimentales

Hemos tratado disoluciones acuosas de arsénico con nanopartículas sin funcionalizar (NP's- $\text{Fe}@Ag$ ) y funcionalizadas con L-cys (NP's- $\text{Fe}@Ag@L-Cys$ ) a distintos pH, para seleccionar las mejores condiciones de microextracción. Los resultados para  $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$  los podemos observar en los siguientes gráficos:



Como vemos, hasta el momento hemos logrado la separación del As (V) del As (III) con nanopartículas que no necesitan ser funcionalizadas. A pH básico conseguimos la retención de As (III) mientras que As (V) no es retenido. Sin embargo, a pH ácido ocurre lo contrario, As (V) queda retenido mientras que As (III) no. En este momento continuamos con el estudio de otras formas del arsénico, así como la optimización de todo

el proceso de microextracción, aunque las especies más tóxicas son estas, como hemos mencionado anteriormente.

## 6. Bibliografía

1. N. S. La Colla, C. E. Domini, J. E. Marcovecchio and S. E. Botte, Latest approaches on green chemistry preconcentration methods for trace metal determination in seawater - A review, *Journal of Environmental Management*, 2015, **151**, 44-55. [1779]
2. S. Ge, F. Lan, F. Yu and J. Yu, Applications of graphene and related nanomaterials in analytical chemistry, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2380-2395. [1762]
3. C. Bendicho, I. Costas-Mora, V. Romero and I. Lavilla, Nanoparticle-enhanced liquid-phase microextraction, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2015, **68**, 78-87. [1768]
4. V. N. Zaitsev and M. F. Zui, Preconcentration by solid-phase microextraction, *J. Anal. Chem.*, 2014, **69**, 715-727. [1736]
5. A. Lopez-Serrano, R. M. Olivas, J. S. Landaluze and C. Camara, Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact, *Anal. Methods-UK*, 2014, **6**, 38-56. [1274]
6. Y. Li, L. Qi, Y. Shen and H. Ma, Facile preparation of surface-exchangeable core@shell iron oxide@gold nanoparticles for magnetic solid-phase extraction: Use of gold shell as the intermediate platform for versatile adsorbents with varying self-assembled monolayers, *Anal. Chim. Acta*, 2014, **811**, 36-42. [1705]
7. H. M. Al-Saidi and A. A. A. Emara, The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, **18**, 745-761. [1730]
8. E. Yilmaz and M. Soylak, Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead(II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination, *Talanta*, 2013, **116**, 882-886. [1776]
9. I. López-García, Y. Vicente-Martínez and M. Hernández-Córdoba, Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction, *Talanta*, 2014, **124**, 106-110. [1720]
10. I. Lopez-Garcia, Y. Vicente-Martinez and M. Hernandez-Cordoba, Cloud point extraction assisted by silver nanoparticles for the determination of traces of cadmium using electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 375-380. [1719]
11. I. López-García, Y. Vicente-Martínez and M. Hernández-Córdoba, Non-chromatographic speciation of chromium at sub-ppb levels using cloud point extraction in the presence of unmodified silver nanoparticles, *Talanta*, 2015, **132**, 23-28. [1711]
12. I. López-García, Y. Vicente-Martínez and M. Hernández-Córdoba, Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 2014, **101**, 93-97. [1710]
13. R. Domínguez-González, L. González Varela and P. Bermejo-Barrera, Functionalized gold nanoparticles for the detection of arsenic in water, *Talanta*, 2014, **118**, 262-269. [1714]