



Generación electroquímica de especie volátil de Pb sobre cátodos de Au/Hg como técnica de introducción de muestra en la determinación de Pb por espectroscopia de absorción atómica

Ghislaine Morales¹, Lenys Fernández^{2*}, Hugo Romero¹, Byron Lapo¹, José Alvarado²

¹Universidad Técnica de Machala, Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud, Apartado 070151, Machala, Ecuador

²Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Apartado 89000, Caracas 1080-A

(*) lfernandez@usb.ve

Recibido: 21/12/2014

Revisado: 30/03/2015

Aceptado: 21/04/2015

Resumen

Se utilizaron cátodos de Au amalgamados con Hg para la generación electroquímica del hidruro volátil de plomo, PbH₄. Se acopló una celda electroquímica a un espectrómetro de absorción atómica, utilizando la señal de absorbancia del plomo como una medida de la eficiencia de producción del hidruro y un enfoque univariado para optimizar parámetros operacionales. Comparado con otros cátodos tradicionalmente utilizados, sobre cátodos Au/Hg se obtuvo mejor resistencia mecánica y tolerancia a iones interferentes en la cuantificación de Pb. Se reporta límite de detección de 0,02 µg.L⁻¹ (Sbl + 3σ) para Pb(II), bajo condiciones optimizadas en medio acuoso. La exactitud del método fue determinada mediante la cuantificación de Pb en un material de referencia de agua fluvial (SLRS-2 /National Research Council Canadá).

Palabras clave: Generación electroquímica de Hidruro de Plomo; Espectroscopia de Absorción Atómica.

Abstract

We have used amalgamated Au cathodes for electrochemical generation of volatile lead hydride, PbH₄. An electrochemical cell was coupled to an atomic absorption spectrometer, using the lead absorbance signal as a measure of production of volatile Pb hydride and univariate approach to optimize operational parameters. Cathode of Au/Hg showed better mechanical resistance and better tolerance to interfering ions than other traditional cathodes. Under optimized conditions, a 0.02 µg.L⁻¹ (Sbl + 3σ) detection limit for Pb (II) is reported in aqueous solutions. The accuracy of the method was determined by quantification of Pb in a river water material reference (SLRS-2/National Research Council Canada).

Keywords: Hydride of Lead Electrochemical Generation; Atomic Absorption

Introducción

En la corteza terrestre el plomo (Pb) se presenta en forma de rocas ígneas y metamórficas en una concentración de 13 mg.kg⁻¹, o en rocas sedimentarias, las cuales, tienen concentraciones de Pb de 10 a 20^{1,2} mg.kg⁻¹. Se adsorbe fuertemente en suelos y sedimentos, y al llegar al organismo entra por las vías respiratoria y digestiva (a través de la comida 65 %), agua (20 %) y aire (15 %). Es considerado un metal multisistémico que provoca varios tipos de alteraciones en el organismo por su capacidad de formar ligandos complejos con grupos tioles (-SH); además interfiere en el metabolismo fosfocálcico dificultando el transporte iónico en el interior de la célula. En el Sistema Nervioso Periférico interviene en la liberación de la acetilcolina por la alteración de su síntesis, lo que produce una degeneración axonal con desmielinización segmentaria y disminuye la velocidad de conducción de los impulsos

nerviosos³. Es uno de los metales que no tienen ninguna función esencial en el cuerpo humano. La contaminación por plomo, incluso a niveles de trazas, genera alteraciones que incluyen desde cambios metabólicos, neurológicos, neuro-desarrollo mental a genéticos¹. De allí, la necesidad de realizar controles de concentración de esta especie y desarrollar metodologías para su determinación y cuantificación en muestras biológicas y ambientales. Actualmente, organismos internacionales como la Comunidad Europea (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) han establecido niveles máximos permitidos de plomo en productos de consumo humano^{4,5} en el orden de los ng.L⁻¹, lo que hace indispensable el desarrollo de técnicas analíticas selectivas que permitan alcanzar límites de detección cada vez más bajos.

Históricamente, diferentes técnicas espectroscópicas, tales como: Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama

(FAAS), Espectroscopia de Absorción Atómica con Horno de Grafito(GFAAS), Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado(ICP-OES) y Plasma Inductivamente Acoplado con Espectrometría de Masa (ICP-MS), han jugado un papel destacado en la determinación de trazas de metales, alcanzándose en una gran variedad de muestras bajos límites de detección, amplios rangos lineales y la determinación multielemental rápida (para el caso de ICP-OES, ICP-MS)⁶⁻⁸. Sin embargo, la exactitud y la reproducibilidad de los resultados obtenidos mediante estas técnicas se ven afectadas por la matriz en la que se encuentre el analito, más significativamente en el caso de muestras biológicas, ya que normalmente la concentración de las especies de interés es muy baja ó la matriz de la muestra es muy compleja. Por ello, usualmente es necesario implementar metodologías de pre-concentración y/o de introducción de muestras en el espectrofotómetro, que impliquen la separación efectiva del analito de la matriz^{9,10}. En este sentido, la generación de vapor (VG) es una técnica que constituye un procedimiento ideal para la introducción de muestras en fase gaseosa, y su posterior determinación por Espectroscopia de Absorción Atómica (VG-AAS), presentando ventajas significativas respecto a la convencional introducción de muestras en fase líquida. La VG envuelve la pre-concentración del analito y separación del mismo de la matriz de la muestra, resultando en un incremento en la sensibilidad de los análisis. Entre las técnicas de introducción de muestras en fase gaseosa se pueden identificar cuatro grupos: i) generación de hidruros; ii) generación de vapor frío; iii) reacciones de volatilización por formación de complejos volátiles y alquilos y iv) otros tales como formación de óxidos y haluros. Siendo la generación de hidruros y la generación de vapor frío las más ampliamente desarrolladas^{11,12}. La generación de hidruros (HG) es un método de introducción de muestras, para la determinación de elementos formadores de hidruros volátiles, tales como: As, Bi, Ge, Pb, Cd, Tl, Sb, Se, Sn, Te. El cual consiste en la transformación del analito en un estado de oxidación determinado en su respectivo hidruro, por medio de una reacción química ó electroquímica¹³. La primera implica la reacción química entre el analito en estado oxidado y un agente reductor, conocida como generación química de hidruros (ChG); la segunda conocida como generación electroquímica de hidruros (EchG), implica la reducción del analito sobre un cátodo mediante el flujo de electrones seguido de la reacción con átomos de hidrógeno, formados electroquímicamente sobre el mismo cátodo, en una celda electroquímica¹⁴. La EchG presenta ventajas relevantes respecto a la tradicional ChG, debido a que los electrones promotores de la reducción del analito y los átomos de hidrógeno necesarios para la formación del hidruro se originan en el cátodo de una celda electroquímica. De esta

manera, los problemas inherentes a la ChG, asociados al uso de agentes reductores, se eliminan completamente^{12,13}. En los últimos años, el desarrollo de la EchG se ha basado principalmente en el diseño de diferentes tipos de generadores ó celdas electroquímicas, que sean fácilmente acoplables con los equipos de espectroscopia existentes, y la búsqueda de materiales catódicos con propiedades que permitan solventar el efecto de aquellos iones que interfieren en la cuantificación del analito de interés, lo cual se traduciría en alta eficiencia en la generación de los hidruros. Según el material del cátodo hay dos clasificaciones generales; aquellos con alta capacidad de absorción de hidrógeno y de bajo sobrepotencial de hidrógeno y aquellos con baja capacidad de absorción de hidrógeno y alto sobrepotencial de hidrógeno¹⁵. Los materiales con bajo sobrepotencial de hidrógeno son útiles debido a su tolerancia a las interferencias, pero a costa de una baja eficiencia en la formación de hidruro de interés. Mientras materiales catódicos con alto sobrepotencial de hidrógeno son más propensos a interferencias pero son más eficientes y más versátiles en lo que respecta a la formación de hidruro; desafortunadamente, algunos de estos cátodos presentan baja estabilidad mecánica y por lo tanto deben ser reemplazados periódicamente¹⁶. La búsqueda de materiales catódicos convenientes para EchG con sobrepotenciales de hidrógeno adecuados, tolerancia a las interferencias y suficiente estabilidad mecánica, es un reto en la literatura. En este trabajo se reporta una metodología para la generación electroquímica del hidruro de plomo, plumbano (PbH₄), utilizando un cátodo de oro mecánicamente estable cuyo sobrepotencial de hidrógeno se **augmentó** amalgamándolo con mercurio. La eficacia de la metodología se demostró mediante la determinación de Pb por espectroscopia de absorción atómica, en un material de referencia estándar.

Experimental

Reactivos

H₂SO₄ (95-99%), HCl (37 %) y HNO₃ (99%) de Riedel-de Haën. Patrones estándar de Pb(II), Cd (II), Zn(II), Co(II), Fe(III), Ni(II) 1.000 mg.L⁻¹ grado espectroscópico de Merck. Agua destilada y desmineralizada de 18 ΩM para preparar soluciones, obtenida a partir de un Sistema de agua Milli-Q. Argón y nitrógeno al 99,99 % de pureza.

Instrumental

Durante la reacción electroquímica, se utilizó una fuente de alimentación Extech modelo 382202, operada en el modo de corriente constante. Un espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu AA-6300 (P/N 206-51800) equipado con una celda de cuarzo tipo T, 14 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro interno. Como fuentes de radiación se utilizaron lámparas de cátodo hueco operadas a 10 mA, de Pb (283,3 nm) y de Hg (253,7 nm). La celda electroquímica consta de¹⁷: una cámara tubular de vidrio (5,5

cm³) donde se lleva a cabo la reacción electroquímica, un cátodo (área 3 cm²) y un ánodo de platino en forma de una espiral (8 cm²) que rodea completamente el cátodo. Este diseño permite el fácil intercambio del cátodo, reduciendo el tiempo requerido para el reemplazo ó limpieza. La celda posee dos puertos de vidrio, uno para inyección de la muestra y otro, perpendicular al canal de inyección, donde se conecta una corriente de argón para el transporte de las especies gaseosas, producidas por la reacción electroquímica, hacia un separador gas-líquido y desde allí a la celda de atomización de cuarzo para las mediciones.

Proceso de amalgamado del Au

Para el proceso de amalgamado, el alambre Au se limpió con HNO₃ concentrado y se colocó en contacto con el mercurio puro por 12 h; a tiempos mayores no se obtienen resultados significativos.

2.4 Procedimiento analítico

La celda electroquímica se conectó al espectrofotómetro de absorción atómica, a continuación, una solución que contiene una concentración conocida de plomo (3 mL), a un pH constante, se inyectó en la cámara de vidrio tubular y se inició un flujo de gas Ar, a un valor ajustado previamente. Para generar los productos gaseosos de interés, se aplicó una corriente electrolítica constante. Estos productos se introducen luego en la celda de atomización de cuarzo, mediante un flujo de argón, a través de un separador de gas-líquido para la disociación térmica y la detección de plomo. Se realizaron un total de doce replicas en el procedimiento

La exactitud del método se evaluó mediante el análisis del material de referencia de agua fluvial (SLRS-2 /National Research Council Canadá), con una concentración de Pb certificada de $0,129 \pm 0,011 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Las muestras fueron tratadas por 15 min con una solución desionizada (1:1) de HNO₃-H₂O, usando un digestor de microondas provisto de recipientes de teflón cerrados, a fin de evitar pérdida del analito por volatilización. La solución resultante se redujo a un volumen de 1 mL por evaporación. Esta solución se diluyó finalmente a 25 mL con una solución 0,5 M HCl.

Resultados

Generación de la especie volátil de plomo

Se evaluó la intensidad de las señales de absorbancia de Pb y Hg, luego de aplicar una corriente de 0,8 A sobre el cátodo Au/Hg, para la generación electroquímica de las especies volátiles respectivas. La figura 1, muestra las señales de absorbancia generadas a partir de soluciones 1,5 mg.L⁻¹ en Pb ó Hg en 0,5 mol.L⁻¹ HCl, utilizando la celda de cuarzo en caliente (2500 °C) y a temperatura ambiente. Como puede verse a partir de la figura, no se obtuvo detección de Pb utilizando la celda de cuarzo a temperatura

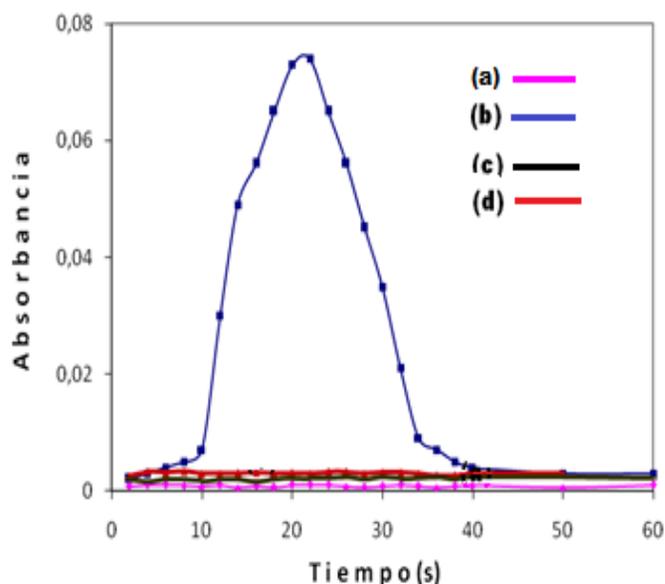


Fig. 1: Señal de absorbancia de Pb generada a partir de una solución 1,5 mg.mL⁻¹ Pb (II) (a-b) y Hg(II) (c-d) en HCl 0,5 M, utilizando el tubo de cuarzo a temperatura ambiente y caliente (2500 °C). Velocidad del flujo de argón 50 mL.min⁻¹, corriente electrolítica 0,8 A. Cátodo Au/Hg.

ambiente (figura 1a); la señal fue prácticamente indistinguible de la línea de base. Mientras se observó señal apreciable de la absorbancia de Pb, cuando se calentó la celda de cuarzo (figura 1b). Este resultado sugiere que la especie gaseosa de Pb generada en la celda electrolítica es molecular, probablemente plumbano (PbH₄)¹⁸. Por otra parte, la generación de especies volátiles de mercurio que podrían provenir de la amalgama, y las cuales pueden interferir con la generación y detección del PbH₄, no fue evidente en los sistemas estudiados (figura 1c-d). De acuerdo con estos resultados el PbH₄ se puede generar electroquímicamente sobre el cátodo de Au/Hg; por lo cual se decidió optimizar condiciones y evaluar el comportamiento catódico de este material en la generación electroquímica del hidruro de plomo en comparación con otros electrodos utilizados en nuestro laboratorio.

Optimización de condiciones experimentales

Material catódico: platino (Pt), oro (Au), carbón vítreo (CV) y oro amalgamado (Au/Hg) se evaluaron como materiales catódicos. Los experimentos mostraron (figura 2), que la intensidad de la señal de absorbancia sobre los cátodos estudiados aumenta en el siguiente orden: Pt < Au < CV < Au/Hg. Basados en estos resultados, el electrodo Au/Hg fue la mejor opción debido a su mayor rendimiento en lo que respecta a la generación de la especie volátil de Pb. Resultado que hemos asociado al aumento en el sobrepotencial de hidrógeno del Au una vez que se amalgama con Hg; lo que proporciona la generación de hidrógeno, necesaria para la formación del hidruro, a un potencial adecuado.

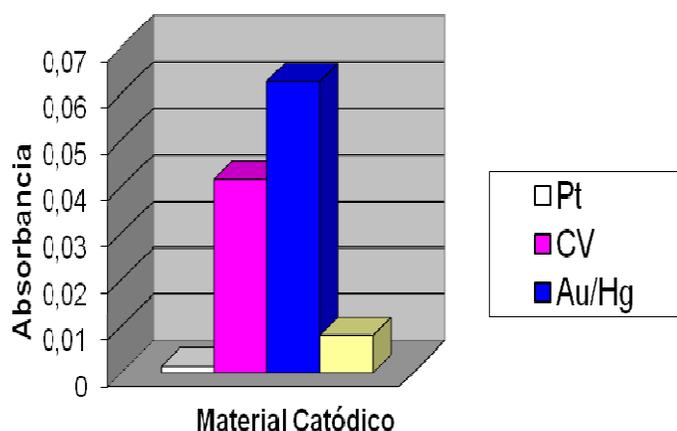


Fig. 2: Efecto del material catódico en la señal de absorbancia de Pb, generada a partir de soluciones de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ Pb(II) en $0,5 \text{ M HCl}$, velocidad de flujo 50 mL min^{-1} , corriente electrolítica $0,8 \text{ A}$.

Corriente electrolítica: se evaluó el efecto de la intensidad de corriente electrolítica aplicada sobre el cátodo Au/Hg en la señal de absorbancia del plomo. Se encontró que la absorbancia aumenta para corrientes entre $0,1$ a $0,8 \text{ A}$, hasta que alcanza un valor cercano a $0,06$ unidades de absorbancia, y luego disminuir, sin llegar a cero (figura 3). Teniendo en cuenta estos resultados se eligió una corriente constante de $0,8 \text{ A}$ como la adecuada para la generación de la especie volátil. Los resultados fueron reproducibles por lo menos en doce (12) mediciones consecutivas, después de lo cual el electrodo se sumergió en agua, se secó y se utilizó para obtener diez mediciones más, que fueron similares en valor a las anteriores.

Electrolito soporte: se evaluaron soluciones de Pb a una concentración de $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, utilizando HCl, HNO_3 ó H_2SO_4 como electrolito soporte. Para generar la especie volátil se aplicó una corriente de $0,8 \text{ A}$ sobre el cátodo de Au/Hg (tabla 1). La señal de absorbancia de Pb obtenida utilizando HNO_3 , fue 39% menor que la obtenida en HCl,

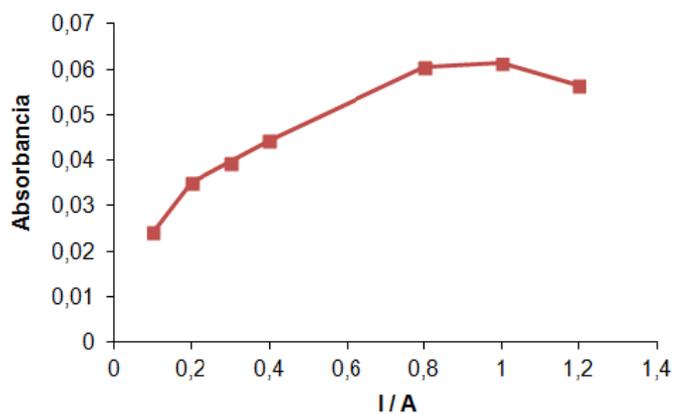


Fig. 3: Efecto de la corriente electrolítica aplicada (A), sobre la señal de absorbancia de Pb generada a partir de soluciones de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Pb, en $\text{HCl } 0,5 \text{ M}$, velocidad de flujo 50 mL min^{-1} . Sobre el cátodo Au/Hg.

lo cual hemos asociado a que el HNO_3 puede actuar como un despolarizador catódico reduciendo así la formación de hidrógeno necesaria para generar el hidruro volátil. Además, las propiedades oxidantes del ión NO_3^- y/o las especies que pueden formarse por la reducción del NO_3^- sobre el cátodo (ej: NO_2^- ó $\text{NO}_{(g)}$), podrían inhibir la eficiencia de la formación del plumbano, reduciendo así la señal de absorbancia del Pb. Las señales de absorbancia obtenidas utilizando H_2SO_4 como electrolito soporte, alcanzaron aproximadamente sólo el 58% de las obtenidas utilizando HCl. Estos resultados sugieren que los ácidos muy oxidantes no son convenientes como electrolitos soportes en la generación electroquímica de esta especie volátil. La figura 4, muestra que la señal de absorbancia aumentó con el aumento de la concentración de HCl y alcanza un valor máximo en $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Una solución $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl fue seleccionada como electrolito soporte en este trabajo.

Interferencias

El efecto de posibles iones interferentes en la generación del hidruro de Pb sobre el cátodo Au/Hg, se estudió mediante la preparación de soluciones estándares en proporciones $[\text{Pb}^{2+}:\text{Interferente}]$ de: $[1:1]$, $[1:10]$ y $[1:100]$. Evaluando Cd^{2+} y Zn^{2+} como interferentes (figura 5), se observó que en todas las proporciones estudiadas, la señal de absorbancia de Pb disminuyó aproximadamente en 8% en comparación a cuando no están presentes en solución. Podemos considerar

Tabla 1: Efecto del tipo de electrolito soporte sobre la señal de absorbancia de Pb generada a partir de soluciones de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ Pb, en $\text{HCl } 0,5 \text{ M}$, velocidad de flujo 50 mL.min^{-1} . Sobre cátodo Au/Hg.

Electrolito Soporte	Absorbancia del Pb
HCl	0,0626
HNO_3	0,0244
H_2SO_4	0,0363

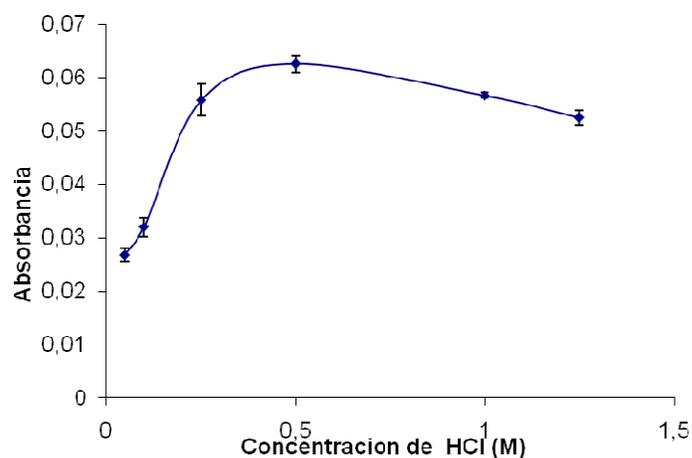


Fig. 4: Efecto de la concentración de HCl, sobre la señal de absorbancia de Pb generada a partir de soluciones $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ Pb, velocidad de flujo 50 mL.min^{-1} . Sobre el cátodo Au/Hg.

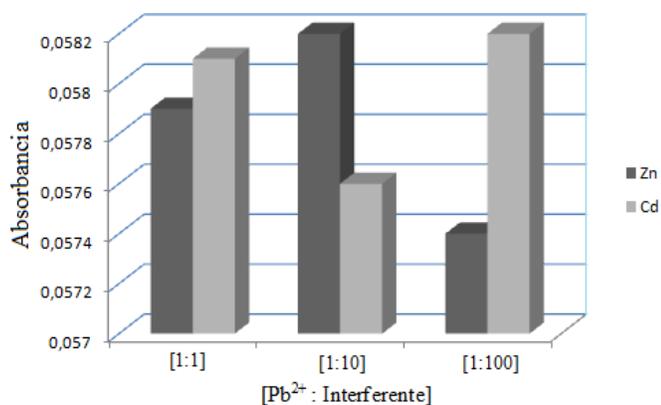


Fig. 5: Efecto de iones Zn^{2+} y Cd^{2+} , como interferentes en el medio de reacción para la generación del hidruro de Pb. Sobre el cátodo Au/Hg. Absorbancia en ausencia de interferente 0,0626.

que el cátodo Au/Hg presenta buena tolerancia a estos interferentes, ya que variaciones de menos del 10 % de la absorbancia en presencia de interferentes se puede considerar insignificante.

La interferencia de iones de metales de transición en la generación electroquímica de especies volátiles, ha sido críticamente estudiada por varios autores¹⁹⁻²². Se estudió el efecto de Cu^{2+} , Fe^{3+} y Ni^{2+} como posibles interferentes en la señal de absorbancia del Pb (figura 6). Los resultados muestran que la presencia entre 10-100 veces Fe^{3+} originó entre 40 % y 56 % de supresión de la señal Pb, en comparación con una solución libre de este ión. La presencia Cu^{2+} en una concentración en solución igual a la de Pb^{2+} no produjo cambio en la señal, cuando la concentración de Cu^{2+} se aumento 10 veces con respecto a la concentración de Pb, resultó en la disminución del 22 % en la señal de absorbancia del Pb. Mientras que un aumento de 100 veces la concentración de Cu respecto a la concentración de Pb, disminuyó la señal en un 38 %. Presencia de Ni^{2+} disminuyó las señales de absorbancia en 28 % para una relación [Pb:Ni] de [1:10] y 49 % para una relación [1:100]. Comparando los resultados obtenidos con reportados en la literatura^{17,18}, se observa que empleando cátodos de Au/Hg se logra disminuir los efectos de iones interferentes en estas mediciones.

La reacción de evolución de hidrógeno, además de ser necesaria para la generación del hidruro volátil es una reacción competitiva en el medio de reacción; su densidad de corriente de intercambio (j^0) en medio ácido sobre cada uno de estos materiales, disminuye en el siguiente orden²³: $Ni^{+2} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$. A menor densidad de corriente de intercambio menos electrocatalítico es el metal para la evolución de hidrógeno. La secuencia de valores de j^0 concuerda con el orden en que los metales utilizados interfieren en la generación del hidruro. Esto apoya nuevamente la hipótesis^{13,23}, que la modificación de la superficie del cátodo por la forma reducida de interferentes, como los de algunos

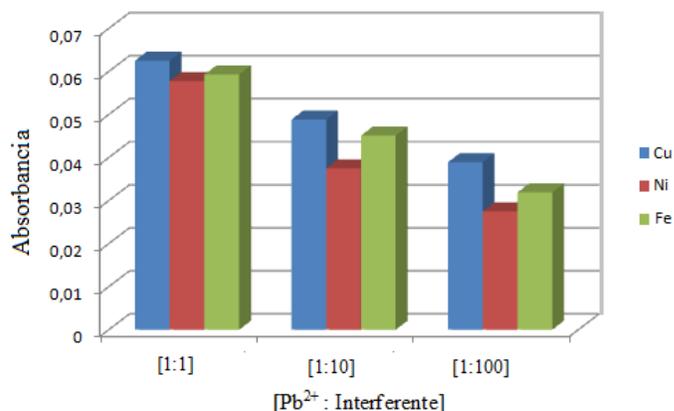


Fig. 6: Efecto de iones Cu^{2+} , Fe^{3+} y Ni^{2+} como interferentes en el medio de reacción para la generación del hidruro de Pb. Sobre el cátodo Au/Hg. Absorbancia en ausencia de interferente 0,0626.

metales de transición, origina una disminución del sobre-potencial de hidrógeno del cátodo.

Figuras de merito

Se construyó una gráfica de calibración en un intervalo de concentración de plomo entre $1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$ (figura 7). El límite de detección calculado con base en la variabilidad de una solución de blanco ($S_{bl} + 3\sigma$) para diez mediciones fue de $0,02 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, con reproducibilidad del 3 % (% RSD) y una concentración característica de $0,027 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Se obtuvieron mejores resultados que los reportados sobre cátodos de carbón vítreo reticulado y cadmio^{17,18}.

Exactitud del método

La exactitud del método fue determinado mediante la determinación de Pb en un material de referencia de agua fluvial (SLRS-2 /National Research Council Canadá), con una concentración de Pb certificada de $0,129 \pm 0,011 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. El resultado promedio obtenido para Pb fue $0,133 \pm 0,018 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Valor que de acuerdo al análisis estadístico de la prueba "t" al 95 % de confianza, no muestra diferencias significativas con el valor reportado para el material certificado.

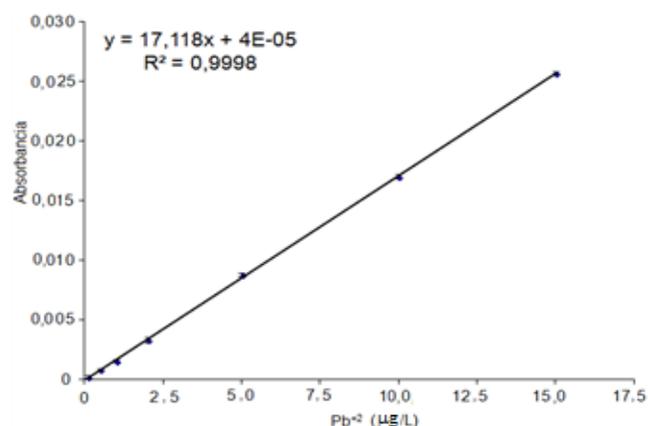


Fig. 7: Curva de calibración, concentración de Pb^{2+} versus Absorbancia, sobre cátodo de Au/Hg.

Conclusiones

Se ha demostrado la generación electroquímica de una especie volátil de plomo, probablemente plumbano (PbH_4), sobre cátodos de Au/Hg. Las señales de absorbancia de plomo son críticamente dependientes de electrolito soporte, corriente electrolítica y el material del cátodo. El cátodo de Au amalgamado ofreció mejor sensibilidad en las mediciones, resistencia mecánica y tolerancia a ciertos interferentes comparado con otros cátodos tradicionalmente reportados en la literatura. El método propuesto es menos costoso que la generación química ya que no requiere NaBH_4 y permite la determinación de plomo utilizando menores cantidades de reactivos y de muestra.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto Prometeo de la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación de la República del Ecuador y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (USB), Caracas-Venezuela, por el apoyo financiero. También dan las gracias a la Planta Piloto de Farmacia de la Universidad Técnica de Machala, al Laboratorio de electroanálisis y Espectroscopia Atómica de la Universidad Simón Bolívar (USB) y al Laboratorio de Investigación de la Universidad Técnica de Machala; por su valiosa asistencia técnica.

Referencias

1. JP Riley, G Skirrow [EDs.]. Chemical Oceanography, v.4. 2nd ed. Academic Press, New York, London, San Francisco (1975).
2. G Corey, LAC Galvao. *Plomo*, Serie Vigilancia, 8. Metepec, Edo. de México: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, OPS/OMS (1989).
3. C Garcia. Diagnostico clínico de las intoxicaciones por Pb, Hg, Cr y Cd. Fundación MAPFRE Medicina. Metales pesados tóxicos: Normativa actual y técnicas de análisis. Madrid: Editorial MAPFRE. SA, pags. 25–38 (1996).
4. I Corzo, M Velásquez. El plomo y sus efectos en la salud. **Acta Médica del Centro**, **8** (3), 142-148 (2014).
5. LJ Casarett, J Doull, CD Klaassen, MO Amdur. Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. 2nd Ed. Edited by LJ Doull, CD Klaassen, MO. Amdur. MacMillan, New York (1980).
6. TR Crompton. Determination of Metals and Anions in Soils, Sediments and Sludges. Spon Press, London (2001).
7. E Bolea, F Laborda, JR Castillo, RE Sturgeon. Electrochemical hydride generation for the simultaneous determination of hydride forming elements by inductively couple plasma-atomic emission. **Spectrochimica Acta**, **B59**(2), 505– 513 (2004).
8. S Gil, S Fragueiro, I Lavilla, C Bendicho. Determination of methylmercury by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace single-drop microextraction with in situ hydride generation. **Spectrochimica Acta**, **B60**(1), 145– 150 (2005).
9. L Li, B Hu, L Xia, Z Jiang. Determination of trace Cd and Pb in environmental and biological samples by ETV-ICP-MS after single-drop microextraction. **Talanta**, **70**(2), 468–473 (2006).
10. J Džedina, D Tsalev. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. John Wiley & Sons. ENG Vol. 130. pp 526 (1995).
11. T Nakahara. Development of gas-phase sample-introduction techniques for analytical atomic spectrometry. **Anal. Sciences**, **21**(5), 477-484 (2005).
12. E Denkhaus, A Golloch, XM Guo, BL Huang. Electrolytic hydride generation (EC-HG)- a sample introduction system with some special feature. **JAAS**, **16**(8), 870-878 (2001).
13. F Laborda, E Bolea, JR Castillo. Electrochemical hydride generation as a sample- introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. **Anal. Bioanal. Chem.**, **388**(4), 743-751 (2007).
14. A Ramesh, P Riyazuddin. Mechanism of Volatile Hydride Formation and Their Atomization in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. **Anal. Sciences**, **21**(12), 1404-1410 (2005).
15. E Denkhaus, F Beck, P Bueschler, R Gerhard, A Golloch. Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin – mechanistic aspects and figures of merit. **Fresenius J Anal. Chem.**, **370**(6), 735-743 (2001).
16. MK Sengupta, PK Dasgupta. Oxidation State-Differentiated Measurement of Aqueous Inorganic Arsenic by Continuous Flow Electrochemical Arsine Generation Coupled to Gas-Phase Chemiluminescence Detection. **Anal. Chem.**, **83**(24), 9378–9383 (2011).
17. M Sáenz, L Fernández, JR Domínguez, J Alvarado. Electrochemical Generation of Lead Volatile Species as a Method of Sample Introduction for Lead Determination by Atomic Absorption Spectrometry. **Electroanalysis**, **22**(23), 2842– 2847 (2010).
18. M Sáenz, L Fernández, J Domínguez, J Alvarado. Electrochemical generation of volatile lead species using a cadmium cathode: Comparison with graphite, glassy carbon and platinum cathodes. **Spectrochimica Acta**, **B71-72**, 107–111 (2012).
19. MH Arbab-Zavar, M Hashemi. Evaluation of electrochemical hydride generation for spectrophotometric determination of As(III) by silver diethyldithiocarbamate. **Talanta**, **52**(6), 1007-1014 (2000).
20. E Bolea, D Arroyo, G Cepria, F Laborda, JR Castillo. Elucidation of interference mechanisms caused by iron on stibine electrochemical generation by differential pulse anodic stripping voltammetry. A case study. **Spectrochim. Acta**, **B61**(1), 96-103 (2006).
21. LF Machado, AO Jacintho, AA Menegario, EA Zagato, MF Gine. Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters. **J. Anal. At. Spectrom.**, **13**(12), 1343-1346 (1998).
22. WW Ding, RE Sturgeon Interference of copper and nickel on electrochemical hydride generation. **J. Anal. At. Spectrom.**, **11**(6), 421-425 (1996).
23. MH Arbab-Zavar, M Chamsaz, A Youssefi, M Aliakbari. Mechanistic aspects of electro chemical hydride generation for cadmium. **Anal. Chimica Acta**, **576**(2), 215-220 (2006).