



Determinación simultánea de algunos elementos formadores de hidruros (Sb, Sn y Pb) en aleaciones de soldaduras blandas, mediante un sistema acoplado de Análisis en Flujo- Generación de Hidruros - Espectrometría Infrarroja de transformada de Fourier utilizando Regresión Lineal Múltiple

**Carlos Ayala^{1*}, Máximo Galignani¹, María del Rosario Brunetto¹,
Yelitza Delgado¹, José Chirinos² y Carlos Alciaturi³.**

- 1) Laboratorio de Espectroscopia Molecular, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, República Bolivariana de Venezuela. PO 440, Mérida, 5101-A.
- 2) Centro de Química Analítica, Universidad Central de Venezuela, Caracas, República Bolivariana de Venezuela.
- 3) Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, Zulia, República Bolivariana de Venezuela

(*) carlosayala@ula.ve.

Recibido: 07/07/2014

Revisado: 10/10/2014

Aceptado: 27/10/2014

Resumen

En el presente trabajo se propone la determinación simultánea de elementos formadores de hidruros (Sn, Sb y Pb) mediante un método basado en el acoplamiento de un sistema de análisis por inyección en flujo con generación de hidruros, utilizando la espectrometría infrarroja de transformada de Fourier como forma de detección y el algoritmo de Regresión Lineal Múltiple para la calibración de los analitos bajo estudio. Las características analíticas arrojadas por el sistema propuesto fueron adecuadas para la determinación de los hidruros en muestras de aleaciones utilizadas en soldaduras blandas.

Palabras clave: Análisis por inyección en flujo; determinación simultánea; espectroscopia IRFT; generación de hidruros; regresión lineal múltiple.

Abstract

In this paper the simultaneous determination of hydride forming elements (Sn, Sb and Pb) is proposed by means of a method based on the coupling of a system of flow injection analysis with hydride generation, using infrared spectrometry Fourier transform as a means of detection and the Multiple Linear Regression algorithm for calibrating the analytes under study. The analytical characteristics thrown out by the proposed system were suitable for the determination of the hydrides in samples of alloys used in solders.

Keywords: Flow injection analysis; Simultaneous determination; FTIR Spectroscopy; Hydride Generation; Multiple Linear Regression.

Introducción

La generación de hidruros (GH) proporciona una alternativa interesante, simple y rápida, para la conversión del analito a una forma gaseosa. En la actualidad, la GH se utiliza por lo general en forma acoplada a las técnicas atómicas de detección: la espectroscopia de fluorescencia (EFA), emisión (EEA) y absorción atómica (EAA); especialmente con esta última. La GH ha sido utilizada en forma extensiva para la determinación de elementos formadores de hidruros volátiles como: arsénico, antimonio, bismuto, selenio, telurio, estaño y plomo, aunque también existen precedentes bibliográficos en la

determinación de indio, germanio y cadmio¹. Desde el punto de vista experimental los elementos formadores de hidruros se pueden clasificar en: buenos formadores de hidruros y malos formadores de hidruros. En el primer grupo se pueden agrupar elementos como el selenio, el telurio, al antimonio y el arsénico. En estos casos la reacción de generación del hidruro suele ser simple, rápida y muy eficiente. En contraste, el plomo es un elemento muy representativo del segundo grupo. La eficiencia de la generación del hidruro de plomo (plumbano) es baja y depende de forma crítica del medio químico, el PbH_4 es inestable térmica y cinéticamente². Sin embargo, esta clasificación inicial, debe incluir un grupo intermedio en el

que se puedan insertar aquellos elementos que son -en principio- buenos formadores de hidruros, pero que revisten algún problema importante desde el punto de vista experimental. A manera de ejemplo, el bismuto puede considerarse un buen formador de hidruros. La bismutina presenta una buena eficiencia de formación, pero es inestable térmica y cinéticamente. En esta misma clasificación se podría incluir al estaño. Así como, generación del estannano $-\text{SnH}_4-$ es elevada y es independiente del estado de oxidación del elemento (II o IV). No obstante, depende de forma crítica del medio ácido: pH, tipo y concentración del ácido².

Asimismo, es importante resaltar que los avances de la química analítica en cuanto a sistemas automáticos, ha permitido mejorar muchas propuestas metodológicas, trabajando bajo la filosofía del acoplamiento, o la hibridización, instrumental³. Por ejemplo, el acoplamiento de la técnica de Análisis en Flujo (AF) con la Espectrometría Infrarroja (IR)⁴⁻⁸, especialmente con instrumentación IRTF, ha proporcionado importantes ventajas entre las que destacan: a) el proceso de llenado y limpieza de las celdas de flujo es sencillo, rápido y reproducible; b) mayor exactitud y precisión en las medidas; c) disminución en el consumo de reactivos y en el tiempo de análisis; d) monitoreo continuo de la línea de base espectral así como la determinación precisa de la banda de absorción y e) determinación simultánea de una serie de componentes en la misma muestras⁹.

Este tipo de montaje experimental AIF-IRTF, ha sido utilizado para la determinación de un solo analito, así como para el análisis simultáneo de diversos analitos; aprovechando la cantidad de herramientas que proporciona la moderna instrumentación IRTF, como son: a) el uso de absorbancias corregidas mediante líneas de base adecuadas, calibraciones a diferentes números de ondas y el uso de la espectroscopia derivativa; que en ocasiones permite solventar de forma simple y directa el problema de solapamiento de bandas y b) la determinación directa y simultánea (en tiempo real) de varios componentes en matrices complejas, sin ningún pre-tratamiento de las muestras. Estas condiciones abren nuevas oportunidades y estrategias de trabajo para la resolución de mezclas y la compensación de efectos interferente por parte de la matriz¹⁰.

En conocimiento de los autores, existe solo un antecedente sobre el uso de la espectrometría IRTF como técnica hibridizada para abordar el análisis simultáneo de elementos formadores de hidruros en muestras reales¹¹. Asimismo, cabe hacer notar que a lo largo de los años, los avances en química analítica no han sido solo en instrumentación, en el área de la calibración, también ha experimentado una transición, desde los sistemas de calibración simple hacia lo métodos de calibración multivariante. En éstos, múltiples mediciones instrumentales se obtienen a partir de numerosos ejemplares. El nivel de

analito en cada muestra se determina mediante el ensayo independiente, lo que podría hacer que sea posible determinar de múltiples componentes de interés de forma simultánea. Las mediciones instrumentales multivariadas y los resultados de ensayos independientes forman el conjunto de calibración que se utiliza para modelar el nivel de analito. La regresión lineal múltiple (RLM) es una de estas técnicas utilizadas para la calibración multivariada. En RLM, se permite el estudio de especies que no estén correlacionadas. En caso de que exista correlación se debe utilizar otras técnicas como regresión de componentes principales, regresión de mínimos cuadrados, etc. El propósito principal de la calibración en la química analítica es a menudo la predicción de las propiedades calibrados en muestras desconocidas. Este algoritmo se utiliza como una poderosa técnica para el logro de un procesamiento de la data precisa y cuantitativa^{12,13}.

En el presente trabajo se pretende desarrollar una metodología analítica que se basa en un sistema de Análisis Inyección en flujo para la determinación simultánea de antimonio, estaño y plomo, vía la generación de hidruros, potenciando la espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (IRTF) como forma de detección y calibración del sistema propuesto por el algoritmo de Regresión Lineal Múltiple (ARLM). Este método analítico nace de la necesidad de proponer nuevas metodologías alternativas para la determinación de estos elementos en diferentes matrices, tomando en cuenta que estos se utilizan en diferentes aplicaciones industriales -farmacéuticas, alimenticias, metalúrgicas, agro-industriales, etc.- con las que el ser humano tiene un contacto directo; y además estos elementos presentan una elevada toxicidad. El método propuesto va a ser aplicado para el estudio de aleaciones de metales que son utilizadas en soldaduras blandas. Los sistemas seleccionados para este estudio son: la generación de la Estibina (SbH_3), el Estannano (SnH_4) y el Plumbano (PbH_4).

Parte experimental

Instrumentación

Los espectros IR fueron adquiridos en un espectrofotómetro de absorción de radiación IRTF, Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000 (Nolwack, CT.USA). Este instrumento está equipado con una fuente de radiación para trabajar en la región espectral de interés (infrarrojo medio), dos detectores para el Ir medio -un DTGS Mid IR y un MCT- y un divisor óptico intercambiable (“beam splitter”) de KBr y una celda para fase gaseosa IR: de paso óptico fijo de 10 cm provista con ventanas de ZnSe (32 x 2 mm). El instrumento en su totalidad se controla a través de software Spectrum 2000. Adicionalmente cuenta con un software cinético (Time Base-Infrared, TR-IR), que permite realizar monitoreo de tipo cinético.

Para la generación de los respectivos hidruros se utilizó un generador de hidruros, Varian modelo VGA-77. Este equipo consta de una bomba peristáltica que propulsa tres canales, un serpentín de mezcla, uno de reacción, así como un separador de fases líquido-gas. Adicionalmente se usaron bombas peristálticas programables Ismatec IPC de 4 canales.

Reactivos

Los reactivos utilizados en el presente trabajo fueron de grado analítico, y en la preparación de las soluciones acuosas se utilizó agua ultra-pura proporcionada por un sistema Milli-Q. Por razones de comodidad, esta agua será denominada en el resto del texto con las siglas DI.

Solución estándar de 1000 mg Sb l⁻¹ a partir de óxido de tartrato de antimonio (III) potásico (Merck, 99,00%): se pesaron 2,7565 g del óxido, y se disolvieron en una pequeña cantidad de ácido acético 1 mol/L. Una vez disuelto el óxido se transfirió la disolución en un balón aforado de 1000 mL y se enrasó con ácido acético 1M.

Solución estándar de 1000 mg l⁻¹ de estaño a partir de estaño metálico (Merck, 99,99 %): se pesó 1 g de estaño metálico y se disolvió en 100 mL de HCl concentrado (Riedel de Haën, 37,00 %). Luego se transfirió la disolución a un matraz aforado de 1000 mL y se enrasó con agua desionizada.

Solución estándar de 1000 mg l⁻¹, de Pb (II) a partir de nitrato de plomo (Analar, 99,50%): se pesaron 1,5900 g de nitrato de plomo, se disolvieron en 20 mL de HNO₃ (Riedel-de Haën, 65,00%) al 1% (p/v). Una vez disuelta la sal, se transfirió a un balón de 1000 mL y se enrasó HNO₃ al 1% (p/v).

A partir de las soluciones patrón descritas, se prepararon las soluciones de trabajo diariamente, por dilución adecuada de las mismas. Tanto las soluciones estándares, así como las muestras, se prepararon en un medio ácido-oxidante K₃Fe(CN)₆(BDH, 95,00 %)-C₆H₆O₆ (Sigma, 99,00 %)– HCl (Riedel-de Haën, 65,00%). La solución de borohidruro de sodio 1 % (p/v) se preparó diariamente por disolución de la cantidad adecuada de NaBH₄ (Sigma, 99,60 %) en NaOH 0,5 M. Esta solución, conservada bajo refrigeración a 4 °C, es estable por un periodo de 1 semana.

Preparación del modelo de calibración

Para la calibración se utilizaron soluciones contentivas de los analitos (2 – 10 mg Sb l⁻¹; 10 – 50 mg Sn l⁻¹; 10 – 50 mg Pb l⁻¹). La medición de los patrones acuosos fue realizada en forma aleatoria utilizando un diseño factorial 3⁴+1, donde se monitorearon los tres analitos bajos estudios en simultáneo y así permitió estudiar posibles correlaciones entre ellos. La calibración del método y predicción (10 muestras de lotes diferentes) se realizó utilizando el algoritmo de regresión lineal múltiple. Tanto para el diseño del experimento, como

el análisis de datos se usó el paquete estadístico Statgraphics centurión XVI.I.

Muestras

Las muestras son aleaciones de metales (Sn y Pb) utilizadas para soldadura blanda disponibles comercialmente en el mercado nacional. Es importante señalar que algunas de estas muestras contienen antimonio.

Tratamiento de las muestras

Se pesaron aproximadamente 0,0100 g de muestra de alambre de estaño, se disolvieron en 2 mL de HCl concentrado. Una vez terminada la digestión, la muestra fue trasvasada a un balón aforado de 100 mL y se enrasó con agua desionizada hasta el aforo. Posteriormente se realizaba una dilución, tomando 8 mL de la solución inicial y se agregaban en un matraz aforado de 25 mL. Por último, estas soluciones eran introducidas en el sistema propuesto para la adquisición del respectivo espectro IR.

Procedimiento general

En la figura 1 se muestra el sistema propuesto para la determinación simultánea en línea de Sn, Sb y Pb, vía la generación de hidruros potenciando a la espectrometría IRTF como forma de detección. El sistema AIF-GH-IRTF propuesto en este trabajo involucra cuatro pasos: i) introducción de la muestra al sistema, ii) generación de los hidruros volátiles, iii) adquisición del respectivo espectro de absorción IRTF y iv) tratamiento de los espectros. Al iniciar cada sesión experimental de trabajo se debe establecer la señal de fondo -el “background”- del sistema. Para lograr este propósito se propulsan de forma continua, a temperatura ambiente, el agente oxidante (ferricianuro de potasio-ácido tartárico-ácido clorhídrico) y el agente reductor (borohidruro de sodio) por los canales C_{Port} y C_{Red}, respectivamente, hacia R.

La inicialización del sistema, definición de la señal de fondo, y adquisición del espectro del blanco- toma un tiempo aproximado de 1 min y en este punto el sistema está listo para el análisis. Este paso se realiza sólo al comienzo de cada sesión experimental. Posteriormente, se llena el bucle de inyección utilizando la bomba peristáltica (P₁), colocando la válvula de Inyección en posición de carga. Esto permite la introducción selectiva de los estándares o muestras (CM) en el sistema. De esta forma, la solución contentiva de los analitos se mezcla en línea con el agente reductor para formar los respectivos hidruros de estaño, de plomo y de antimonio, los hidruros volátiles junto con el hidrógeno molecular y el vapor de agua son separados de la fase acuosa en el separador de fases gas-líquido. La incorporación de dos entradas de N₂ en el sistema (ver Fig. 1), ayuda a mejorar: i) la liberación del hidruro volátil en el reactor R2 y ii) su transporte hacia la celda IR de gases en donde se toma la medida instrumental. El desagüe del separador de fases y la salida de la celda de

gases se conectan a trampas de gases que contienen una solución de AgNO_3 , con el fin de retener los hidruros generados. Las condiciones experimentales del sistema propuesto se resumen en la tabla 1. En este punto, es importante resaltar que los parámetros relacionados con el sistema FIA, fueron establecidos por experiencias previas al laboratorio, basándose en la generación del hidruro de plomo¹⁴; considerando que la formación del plumbano es extremadamente crítica, en comparación con los otros hidruros bajo estudios. Esto se discutirá con más detalle en secciones posteriores.

Resultados y discusión

Estudios preliminares

El laboratorio de Espectroscopia Molecular (Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela) consta con cierta

experiencia en la determinación individual^{11,14} y simultánea¹⁵ de hidruros por IRTF. Es bien sabido que la generación del hidruro de plomo, es difícil, debido a que es inestable cinética y térmicamente. La formación de este hidruro generalmente se lleva a cabo utilizando el siguiente medio de reacción; un medio ácido oxidante (HCl -ácido tartárico- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), la función del agente oxidante es lograr que el plomo se encuentren su estado de oxidación (IV), que es la única forma que este elemento genere el hidruro; posteriormente se hace reaccionar con el borohidruro de sodio -agente reductor- para formar el respectivo plumbano. Como se puede ver, para la formación del hidruro de plomo, se necesitan ciertas condiciones experimentales que difieren en comparación con los hidruros de antimonio y estaño.

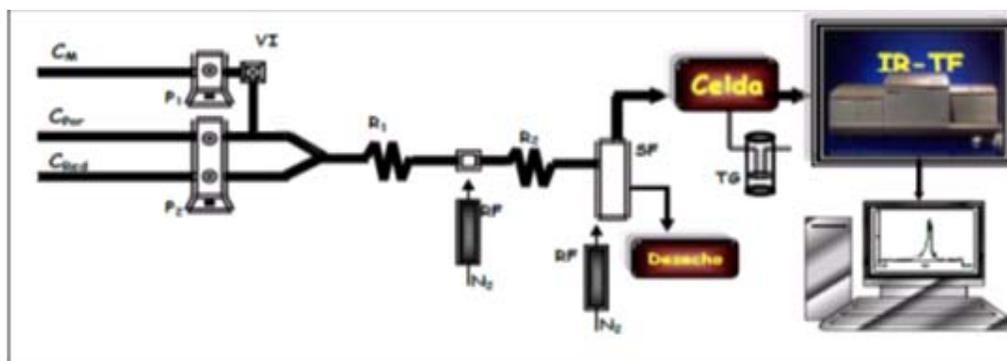


Fig. 1: Diagrama esquemático del montaje de Análisis Inyección en flujo-generación de hidruros-IRTF utilizado para la determinación simultánea de Sn, Pb y Sb. P_1 , P_2 : bombas peristálticas, R_1 , R_2 : serpentines de reacción y liberación, C_M : muestra (estándar), C_{Por} : portador C_{Red} : reductor (NaBH_4), SF: separador de fases, RF: regulador de flujo, TG: trampa de gases.

Tabla 1: Condiciones de operación del sistema AIF-GH-IRTF propuesto.

Parámetros instrumentales		Valores
IRTF:	Fuente de radiación	Fuente Perkin Elmer MID-IR
	Detector	MCT
	Beam splitter	KBr extendido
	Intervalo espectral	$4500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ($1920\text{ - }1860\text{ cm}^{-1}$)
	Bandas analíticas	$1893, 1904$ y 1821 cm^{-1}
	Resolución nominal	4 cm^{-1}
	Celda de gases estándar	Celda comercial "Wilmad" de 10 cm de paso óptico Volumen interno $\cong 50\text{ mL}$ Ventanas circulares de ZnSe de 32 mm de diámetro y 2 mm de espesor
AIF-GH:	Volumen de Inyección	1 mL
	Composición del portador (agente oxidante) (C_1)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,25 % p/v en HCl 0,06 M
	Flujo del portador (C_1)	3 mL min^{-1}
	Estándares	$0\text{ - }10\text{ mg Sb l}^{-1}$; $0\text{ - }50\text{ mg Sn l}^{-1}$; $0\text{ - }50\text{ mg Pb l}^{-1}$.
	Serpentín de reacción (R_1)	PTFE (30 cm, 0,8 mmd. i.)
	Serpentín de reacción (R_2)	PTFE (30 cm, 0,8 mm d. i.)
	Concentración de NaBH_4	0,5 % (p/v) en NaOH 0,1 M
	Flujo del canal de NaBH_4	1 mL min^{-1}
	Flujo de N_2 (liberación)	45 mL min^{-1}
	Flujo del N_2 (arrastre)	45 mL min^{-1}
Solución de trampa de gases	AgNO_3 0.25 M	

Adicionalmente, para la generación del plumbano, se necesita un sistema de Análisis por Inyección en Flujo, ya que si se utiliza un sistema de Análisis en flujo Continuo (AFC) similar al utilizado para los otros hidruros^{11,15}, el PbH_4 se genera en forma continua, y el choque entre las mismas moléculas de los compuestos provocan su descomposición en las tuberías^{5,14}; y no llega hasta la celda IR para ser detectado. Utilizando un sistema de inyección en flujo, solo se introduce un pequeño bolo de la solución contentiva del analito, y así solo se forma una cantidad limitada del hidruro, que si llega a la celda de gases y puede ser detectada. Asimismo, vale destacar que las tuberías utilizadas para la conexión entre el sistema en flujo y la celda IR, debe ser de la menor longitud posible. Debido a que longitudes extensas de estas, aumentan el

camino del hidruro hacia el sistema de detección, y puede suceder pérdida del analito por descomposición del mismo. Además, es importante indicar, que las condiciones experimentales adecuadas para la generación del estannano y el plumbano; son un poco similares, necesitan de un medio ácido bastante suave (0,5 -1,0 M), en comparación con el medio necesario para la generación de la estibina (5,0 M). Asimismo, tenemos que el Sb es un excelente formador de hidruros y en presencia de cualquier medio ácido -y del agente reductor (NaBH_4)- se genera la estibina (SbH_3) rápidamente. Tomando en consideración lo antes expuesto; y que las condiciones de generación del hidruro de plomo, deben ser muy controladas, por las razones ya mencionadas. En este trabajo se propone una metodología para la determinación simultánea de

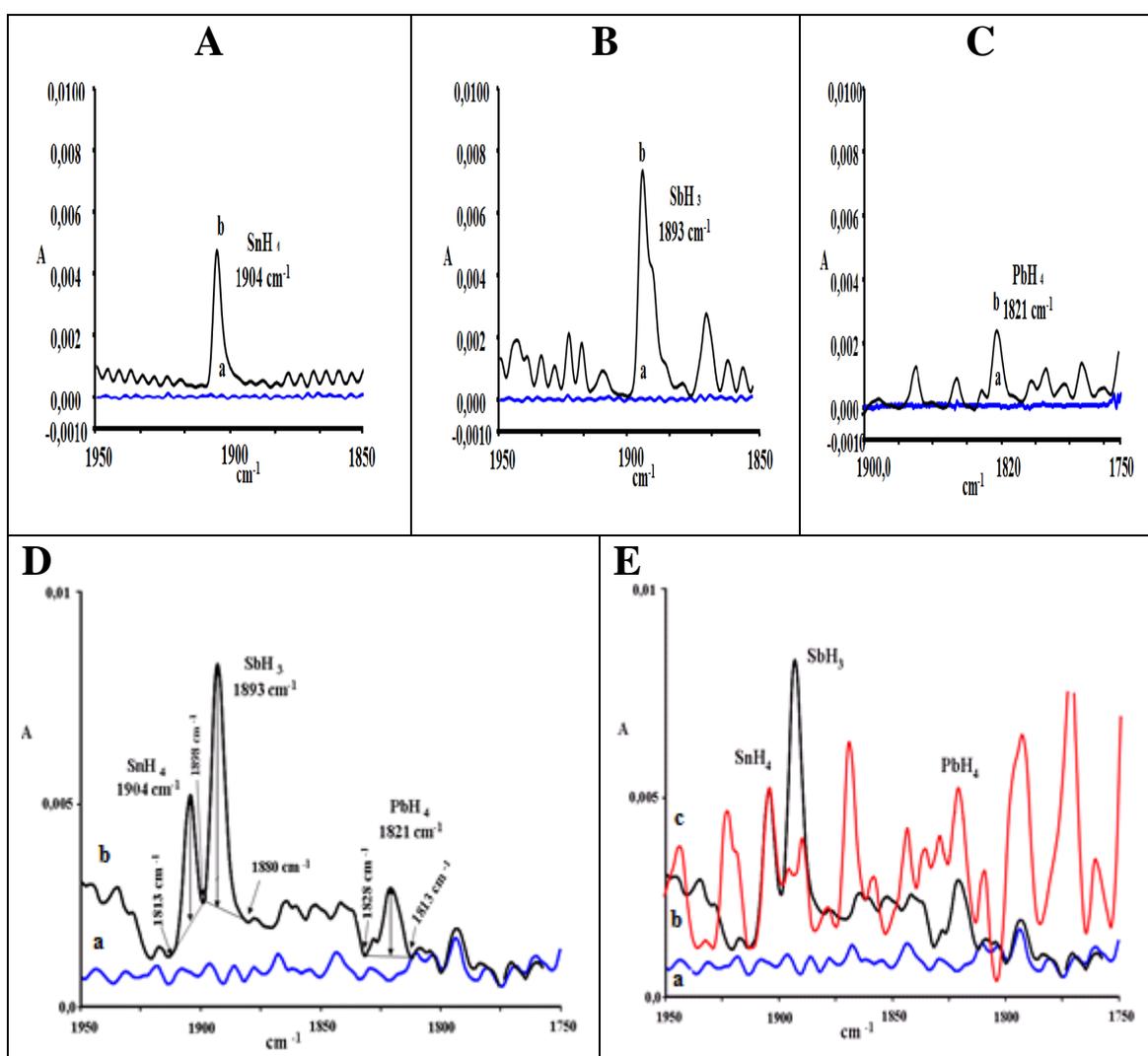


Fig. 2: Espectros IRTF individuales: A) Estannano, $\text{SnH}_{4(g)}$; B) Estibina, $\text{SbH}_{3(g)}$; C) Plumbano $\text{PbH}_{4(g)}$, obtenidos a partir de: a) blanco del sistema; b) una solución con un contenido de 10 mg L^{-1} del respectivo elemento; D) Espectros IRTF simultáneos en fase gaseosa de los hidruros bajo estudio, obtenidos a partir de: a) blanco del sistema; b) una solución con un contenido de 10 mg L^{-1} de los tres elementos. E) Espectros IRTF simultáneos en fase gaseosa de los respectivos hidruros obtenidos a partir de: a) blanco del sistema; b) una solución con un contenido de 10 mg L^{-1} de los tres elementos; y c) una solución de una muestra de alambre de estaño de concentración similar. Todos los espectros fueron adquiridos bajo las condiciones de la tabla 1.

antimonio, estaño y plomo vía la generación de los respectivos hidruros, utilizando un sistema de análisis inyección en flujo potenciando la IRFT como forma de detección. Para ello, se decidió utilizar las condiciones óptimas para la generación del plumbano, con el fin de garantizar la formación de este hidruro; además por experiencias previas se conoce que en estas condiciones experimentales los hidruros de antimonio y estaño se generan. La decisión fue tomada basándose en un sacrificio de sensibilidad de los hidruros de antimonio y estaño y, la factibilidad de la generación del hidruro de plomo. Por otro lado, es importante señalar que los espectros IRTF de los respectivos hidruros bajo estudio presentan bandas de absorción de interés analítico a diferentes números de ondas (estibina 1893 cm^{-1} , estannano 1904 cm^{-1} y plumbano 1821 cm^{-1}) como se puede observar en las figuras 2A-C. Asimismo, vale destacar que las bandas mencionadas no se encuentran correlacionadas entre sí, lo que sería el panorama adecuado para una calibración utilizando el modelo de regresión lineal múltiple (ver figura 2D).

Viabilidad de la propuesta metodológica

Para estudiar la viabilidad del sistema se propuso una experiencia que consistía en la evaluación de forma comparativa las bandas de absorción, de los diferentes hidruros obtenidas a partir de: a) una solución estándar de 10 mg l^{-1} de los tres elementos, b) una solución de una muestra de alambre de estaño de concentración similar (ver figura 2E). En ella se observa el crecimiento centrado y sin ningún tipo de distorsión de las bandas de absorción (estibina 1893 cm^{-1} , estannano 1904 cm^{-1} y plumbano 1821 cm^{-1}). Esto demuestra, en principio, la viabilidad de este sistema para la determinación de estos elementos en este tipo de muestras y, la potencialidad de la técnica de detección para el análisis simultáneo. Es importante destacar, en el espectro c de la figura 2E, no se observa que la banda de la estibina, esto es debido a que no todas las muestras contienen este elemento. Y en las muestras que lo contienen, el antimonio se encuentra en muy poca cantidad.

Tabla 2: Análisis de regresión.

Variable dependiente (Antimonio 1893 cm^{-1})				
Parámetro	Estimado	Error	Estadístico (t)	p (valor)
Constante	-0,223241	0,0825615	-2,70394	0,0078
Abs Antimonio	4200,0	6,29497	667,199	0,0000
Abs Estaño	-1,09864	3,13973	-0,349914	0,7270
Abs Plomo	-0,908332	11,335	-0,080135	0,9363
$R^2 = 99,9728\%$; R^2 (ajustado) = 99,9722 %. Error estándar del estimado (SEE)= 0,2389.				
Variable dependiente (Estaño 1904 cm^{-1})				
Parámetro	Estimado	Error	Estadístico (t)	p (valor)
Constante	-1,58327	0,207732	-7,62169	0,0000
Abs Antimonio	-3,39357	16,0004	-0,212092	0,8324
Abs Estaño	2074,43	7,92582	261,731	0,0000
Abs Plomo	10,5856	28,7858	0,367739	0,7137
$R^2 = 99,8243\%$; R^2 (ajustado) = 99,8194 %. Error estándar del estimado (SEE)= 0,4360.				
Variable dependiente (Plomo 1821 cm^{-1})				
Parámetro	Estimado	Error	Estadístico (t)	p (valor)
Constante	0,113067	0,0301493	3,75022	0,0003
Abs Antimonio	-2,59693	2,32223	-1,11829	0,2657
Abs Estaño	0,209918	1,15032	0,182486	0,8555
Abs Plomo	1513,38	4,17784	362,24	0,0000
$R^2 = 99,9079\%$; R^2 (ajustado) = 99,9057 %. Error estándar del estimado (SEE)= 0,0880.				
Ecuaciones de la Regresión Lineal Múltiple.				
[Sb(III)] = -0,223241 + 4200,0 Abs Sb + - 1,09864 Abs Sn - 0,908332 Abs Pb				
[Sn(IV)] = -1,58327 - 3,39357 Abs Sb + 2074,43 Abs Sn + 10,5856 Abs Pb				
[Pb(IV)] = 0,113067 - 2,59693 Abs Sb + 0,209918 Abs Sn + 1513,38 Abs Pb				

Criterio de medida

El intervalo espectral de trabajo se fijó entre 4500 y 600 cm^{-1} , aunque la data espectral que se estudia se restringe a la región comprendida entre 1950 y 1750 cm^{-1} . Con respecto al criterio de medida utilizado en este trabajo, se seleccionó para todas las bandas, la absorbancia en el máximo de absorción (1904, 1893 y 1821 cm^{-1} , respectivamente) con corrección mediante una línea de base apropiada, como se muestra en la figura 2D.

Validación del método propuesto AIF-GH-IRTF

Para establecer la veracidad y confiabilidad de la propuesta metodológica, se procedió a validar el método de análisis. Para ello se realizaron experiencias dirigidas a caracterizar analíticamente el sistema, a estudiar posibles efectos interferentes por parte de la matriz y a evaluar la exactitud del método.

Características analíticas del método propuesto

En principio, bajo las condiciones experimentales de trabajo seleccionadas para la caracterización analítica del sistema propuesto, se utilizó un modelo de regresión lineal múltiple que permitió calibrar la data espectral en conjunto. Esto representa una ventaja, debido a que por regresión lineal simple, se tendría que realizar una curva de calibración para cada analito. Y evaluar cada una de las muestras en las diferentes curvas. En la tabla 2, se muestran el análisis de regresión obtenido para el modelo propuesto. De este análisis se puede indicar que para los tres analitos se observa un comportamiento similar, los valores término constante y los otros tres valores de coeficientes en las diferentes ecuaciones de regresión obtenidas, arrojan valores de t significativos, (P -valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,05), entre las variables en el nivel de confianza 95,0%, esto hace sugerir que los valores de absorbancias se deben incluir en las respectivas ecuaciones de regresión. Asimismo, vale destacar que los R^2 ajustados y los SEE obtenidos para las diferentes regresiones son adecuados para abordar el proceso de predicción. Los resultados obtenidos muestran que el modelo seleccionado puede ser adecuado para la cuantificación y predicción de los analitos bajo estudio.

Finalmente, si se observan los valores de probabilidad (p), para cada uno de los analitos en sus respectivas tablas de regresión, se puede ver que en cada estudio solo ese elemento es significativo en el análisis, lo que es indicativo que no existe correlación entre los analitos estudiados. Adicionalmente, se valoraron las características analíticas más relevantes de la metodología propuesta como: precisión, ésta se evaluó mediante 5 réplicas de soluciones contentivas de los 3 analitos con una concentración de 10 mg l^{-1} (Sn (IV); Sb (III); Pb (IV)) y una solución-muestra de concentración equivalente. La desviación estándar relativa (DER) obtenida fue de 1,6 %; 1,8% y 1,5% respectivamente. Con respecto a los límites de detección (3σ) y cuantificación (10σ), fueron de

0,25 y 0,75 mg.l^{-1} (p/v) para el Sn (IV); 0,25 y 0,75 mg.l^{-1} para el Sb (III); 1,5 y 5 mg.l^{-1} para el Pb (IV). La frecuencia de análisis, sin tomar en cuenta la etapa de preparación de las muestras, es de aproximadamente 30 inyecciones h^{-1} . Finalmente se realizó un estudio de Robustez del método, que consistió en la medición de las soluciones patrones y muestras en el tiempo, encontrándose estabilidad de las soluciones hasta por 15 días y arrojando una precisión entre días de 3,1 %; 3,5% y 2,8, para el Estaño, Antimonio y Plomo, respectivamente.

Efecto de matriz

Quizás, la principal ventaja que proporciona la técnica de Generación de Hidruros, es la separación de los analitos de la matriz, lo que nos permite eliminar de entrada posibles agentes interferentes. Sin embargo, para estudiar posibles efectos de matriz en la determinación de estos metales, se realizaron estudios de adición de estándar en la modalidad de volumen de muestra constante, volumen de estándar variable y volumen final constante. Se procedió a realizar la cuantificación por el modelo seleccionado. Los resultados obtenidos fueron evaluados con un 95% de confianza, los cuales fueron satisfactorios. Esto nos indica que el método propuesto está libre de interferencias de tipo físico y químico por parte de la matriz.

Exactitud preliminar del método propuesto

Para obtener una estimación preliminar de la exactitud del método desarrollado, todas las experiencias previamente descritas sobre adición de estándar, fueron re-evaluadas bajo la óptica de estudios de recuperación. Los resultados obtenidos evidencian, en todos los casos y para los tres analitos, una recuperación cuantitativa que oscila entre 97,2 % y 102,0 %, lo que demuestra -en principio- la exactitud del método propuesto.

Análisis de muestras reales

La viabilidad de la propuesta metodológica se probó con 10 muestras de diferentes lotes de aleaciones para soldadura blandas utilizadas en los componentes electrónicos. Estas muestras están conformadas por una aleación de plomo-estaño, que se encuentran disponibles en el mercado nacional. Es importante indicar, que la muestra A, contienen pequeñas cantidades de Sb (2 %). No obstante, los niveles de este elemento en la muestra se encuentran por debajo de los límites de cuantificación. Se propuso, introducir una cantidad mayor de muestra, pero estos estudios arrojaron resultados poco satisfactorios. Debido a que se perdía la señal del hidruro de plomo. Y esto puede deberse a descomposición del mismo. En la tabla 3, se muestran los resultados obtenidos para las muestras estudiadas, se puede observar una concordancia entre los valores reportados en las etiquetas del producto comercial y los resultados obtenidos en este trabajo.

Tabla 3: Análisis de muestras reales. Evaluación del contenido de estaño y plomo en muestras de alecciones para soldaduras blandas.

MUESTRAS	% Sn/Pb tabulado	% Sn/Pb (muestra certificada) SRM 127b	% Sn ± DER AIF-GH IRTF	% Pb ± DER AIF-GH IRTF
A1	40/60	39,30/60,16	38,5 ± 1,5	60,5 ± 1,4
A2	40/60	39,30/60,16	40,7 ± 1,5	59,5 ± 1,5
A3	40/60	39,30/60,16	38,5 ± 1,5	60,3 ± 1,4
A4	40/60	39,30/60,16	40,7 ± 1,5	59,5 ± 1,5
B1	60/40	--	57,5 ± 1,6	39,5 ± 1,5
B2	60/40	--	58,8 ± 1,2	41,0 ± 1,3
B3	60/40	--	57,5 ± 1,6	39,5 ± 1,5
C1	63/37	--	62,8 ± 1,2	37,0 ± 1,3
C2	63/37	--	62,5 ± 1,6	36,5 ± 1,5
C3	63/37	--	61,8 ± 1,2	36,0 ± 1,3

DER: Desviación estándar relativa para n= 5

Asimismo, se puede indicar que se validó la metodología propuesta mediante el uso de una muestra certificada de una aleación de Estaño-Plomo (Solder Sn-Pb SRM 127b). Encontrándose buena correlación entre los valores reportados sobre la muestra y los obtenidos en el laboratorio. Lo expuesto anteriormente corrobora la exactitud del método propuesto y avalan la validez del mismo para abordar este tipo de análisis.

Conclusiones

- La metodología desarrollada de AIF-GH-IRTF en este trabajo nos proporciona una herramienta original, alternativa y viable para la determinación simultánea de elementos formadores de hidruros.

- El método propuesto resultó ser adecuado para las determinaciones de estaño y plomo en muestras de alambres utilizadas en las soldaduras de componentes eléctricos. No obstante, los niveles de antimonio se encuentran por debajo de los límites de detección obtenidos para la Estibina.

- El método de calibración Regresión Lineal Múltiple resultó ser adecuado para la cuantificación simultánea de los analitos en estudios. Asimismo, cabe destacar que la metodología propuesta arroja características óptimas para abordar este tipo de análisis.

- En la actualidad se está realizando estudios relacionados con el sistema propuesto y otros elementos, para ser aplicado en otro tipo de muestras como: farmacéuticas, ambientales, alimenticias, etc.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHTA-ULA) por el soporte económico otorgado a través del Proyecto C-1663-

09-08-B. De igual forma, se agradece al Fondo Nacional de Ciencia, Innovación y Tecnología (FONACIT) por el apoyo brindado a través de sus respectivos Programas.

Referencias

1. J Dedina, D Tsalev. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Editorial John Wiley & Sons: New York, 3-13 (1995).
2. FA Cotton, G Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry. 6ª ed. John Wiley & Sons. Nueva York (1999).
3. DA Skoog, FJ Holler, TA Nieman. Principios de Análisis Instrumental, 5ª edición, McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A.: España, 791-800 (2001).
4. M Gallignani, M Valero, C Ayala, MR Brunetto, A Sánchez, JL Burguera, M Burguera. Flow analysis-vapor generation-FTIR spectrometric determination of nitrite. **Talanta**, **64**, 1290-1298 (2004).
5. O Cankur, D Kormaz, OY Ataman. Flow injection-hydride generation-infrared spectrometric determination of Pb. **Talanta**, **66**, 789-793 (2005).
6. F Josep, G Ventura, M de la Guardia, S Garrigues. On-line sample treatment and FT-IR determination of doxylamine succinate in pharmaceuticals. **Talanta**, **70**, 1100-1106 (2006).
7. R Burakham, S Duangthong, L Patimapornlert, N Lenghor, S Kasiwad, L Srivichai, S Lapanantnoppakhun, J Jakmunne, K Grudpan. Flow-Injection and Sequential-Injection Determinations of Paracetamol in Pharmaceutical Preparations Using Nitrosation Reaction. **Anal. Sci.**, **20**, 837-840 (2004).
8. R Schindler, B Lendl. FTIR spectroscopy as detection principle in aqueous flow analysis. **Anal. Commun.**, **36**, 123-126 (1999).
9. M De la Guardia, S Garrigues, M Gallignani. FA-FT-IR, A synergistic combination. Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS), Book of Abstracts: P-0755, Manhattan, USA, May (1993).

10. M De la Guardia, M Galignani and S Garrigues. Flow-injection derivative Fourier transform infrared determination of methyl tert-butyl ether in gasolines **Anal. Chim. Acta**, **282**, 543-554 (1993).
11. M Galignani, C Ayala, MR Brunetto, JL Burguera, M Burguera. Flow analysis-Hydride generation-Fourier transform Infrared Spectrometry-A new analytical technique for the individual and simultaneous determination of Sb, As, and S. **Analyst**, **127(12)**, 1705-1712 (2002).
12. RG Brereton. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, **125**, 2125-2154 (2000).
13. JC Miller, JN Miller. Estadística para química analítica. Cuarta edición, Adison Wesley Interamericana: Estados Unidos, 221-244 (2002).
14. C Ayala. Diseño de nuevas estrategias para el análisis directo de muestras reales utilizando la Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) como forma de detección. Tesis de grado. Doctorado en Química Analítica. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela (2010).
15. M Galignani, C Ayala, MR Brunetto, JL Burguera, M Burguera. Flow analysis-Hydride generation Fourier transform Infrared Spectrometric determination of antimony in pharmaceuticals. **Talanta**, **59**, 923-934 (2003).