

On-line Gaseous Phase Generation - Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. A New and Powerful Analytical Technique

Máximo Gallignani*, Maribel Valero, Maria del Rosario Brunetto y Carlos Ayala

*Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Espectroscopia Molecular (LEM). Apartado postal 440, Mérida 5101-A, Mérida, Venezuela. *E-mail: maximo@ula.ve*

Abstract

In this work; a critical review about on-line gaseous phases generation with Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry detection is presented. In this sense, different experimental approaches for the determination of ethanol and carbonates in different samples, and for the simultaneous determination of benzene, toluene and methyl tert-butyl ether in gasoline; and butyl acetate, toluene and methyl ethyl ketone in commercial paint solvents has been examined. In all these methods, the figures of merit are adequate for the proposed applications, and the results are in good agreement with those obtained by diverse reference procedures. Also, it is presented the recent development of the flow analysis-hydride generation-FTIR coupling for the individual and simultaneous determination of antimony, arsenic and tin, as well as some applications proposed for this technique. All this procedures are focused to demonstrate the real analytic potentiality depicted by the on line gaseous phase generation-FTIR spectrometry technique for the analysis of real samples.

Key words: Gaseous phase, infrared, FTIR, flow injection analysis, FIA, hydride generation, HG.

La generación de fases gaseosas en línea con detección por espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (IR-IF). Una nueva y poderosa técnica analítica

Resumen

En el presente trabajo se hace una revisión crítica de los trabajos que han aparecido en la literatura especializada sobre la generación de fases gaseosas en línea, y su determinación vía espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (IR-TF). Se examinan diversos procedimientos analíticos desarrollados para la determinación de alcoholes y carbonatos en varias matrices, mezclas de tolueno, benceno y metil, tert-butil éter en gasolinas, y acetato de butilo, tolueno y metil etil cetona en solventes comerciales para pintura; cuyas Figuras de mérito son adecuadas para las aplicaciones propuestas. En todos los casos, los resultados reportados en los trabajos revisados muestran una buena coincidencia con aquellos obtenidos mediante métodos de referencia. También se presenta el desarrollo reciente del acoplamiento del análisis en flujo con generación de hidruros y detección por IR-TF para la determinación individual y simultánea de antimonio, arsénico y estaño, así como algunas aplicaciones propuestas para esta técnica. Todo esto con la finalidad de mostrar la real potencialidad analítica que presenta la técnica de generación de fases gaseosas con detección por espectrometría IR-TF en el análisis de muestras reales.

Palabras clave: Fase gaseosa, infrarrojo, IR-TF, análisis por inyección en flujo, AIF, generación de hidruros, GH.

Introducción

La espectroscopia de absorción infrarroja en la modalidad de transmisión, tuvo su gran auge y desarrollo en el ámbito del análisis químico cualitativo y particularmente bajo la óptica de los químicos orgánicos. Es una técnica instrumental que se caracteriza por ser una poderosa herramienta para la identificación de grupos funcionales, y en general, para la elucidación de estructuras moleculares [1]. Sin embargo, existen al menos 4 factores que han abierto las puertas de la espectrometría infrarroja al campo del análisis químico cuantitativo: i) la aparición en el mercado de los espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier (IR-TF), que incorporan las conocidas ventajas de Connes, Fellgett y Jacquinet [2-4], ii) la aparición en el mercado de nuevos materiales transparentes a la radiación infrarroja totalmente inertes al agua, iii) la comercialización de nuevas celdas, incluyendo celdas para ser utilizadas en sistemas de flujo, así como celdas de múltiples reflexiones, las cuales permiten trabajar con grandes pasos ópticos en fase gaseosa y iv) la incorporación de esta técnica instrumental por parte de los químicos analíticos. Como consecuencia de esto, a partir de los años 90, se ha visto un crecimiento importante en el número de trabajos publicados en las revistas más relevantes de la química analítica, en los que está involucrada la instrumentación IR-TF [5-7].

La espectrometría IR-TF es una técnica analítica simple y rápida, la cual proporciona valiosa información cuantitativa acerca de la composición de las muestras y de los efluentes cromatográficos [8]. En general la espectrometría infrarroja se puede utilizar en muestras líquidas, sólidas y gaseosas. Sin embargo, el uso del IR-TF dentro del análisis cuantitativo presenta diversos inconvenientes. El análisis de líquidos o de muestras disueltas requiere la utilización de celdas con un paso óptico conocido, generalmente muy pequeño, y la selección previa de un solvente adecuado. Por lo general las limitaciones que imponen los solventes, los pasos ópticos utilizados, así como la transparencia e inercia química de los materiales de las ventanas de las celdas limita la aplicación de esta técnica dentro del análisis cuantitativo. Esta situación es particularmente crítica cuando se trabaja en sistemas acuosos, en donde las zonas de transparencia

son limitadas y los pasos ópticos requeridos inferiores en muchos casos a 0,05 mm [8-10]. En fase sólida, el uso y preparación de las pastillas con haluros alcalinos es laborioso y consume un tiempo importante. Además, se requiere la incorporación de un estándar interno para lograr que las medidas obtenidas sean independientes del paso óptico. En contraste, la fase gaseosa es muy adecuada para realizar determinaciones por espectrometría infrarroja, debido a varios factores, entre ellos: i) la transparencia de los gases (los gases monoatómicos, así como los diatómicos homonucleares son inactivos en el IR), ii) la señal de fondo (*background*) de estos sistemas es muy baja, y iii) las celdas gaseosas de reflexiones múltiples, ofrecen la posibilidad de trabajar con largos pasos ópticos (varios metros), los cuales proporcionan buenas sensibilidades [8]. Por estas razones, la espectrometría IR ha sido muy utilizada como forma de detección en cromatografía de gases [8, 11, 12] y también para el análisis de muestras pirolizadas [8, 13, 14].

En los últimos años han aparecido en la literatura una serie de trabajos en los cuales se volatiliza en forma selectiva al analito, o los analitos presentes en la muestra, y la fase gaseosa generada se analiza por espectrometría IR-TF. Todos estos trabajos utilizan sistemas de análisis por inyección en flujo, en los cuales la fase gaseosa se genera en línea. Esta metodología ha sido aplicada a la determinación de etanol en muestras de cloroformo estabilizadas con el alcohol [8], en bebidas alcohólicas [15] y en sangre [16]; a la resolución de mezclas de alcoholes (etanol y metanol) en bebidas alcohólicas y productos cosméticos [17, 18], al análisis simultáneo de benceno, tolueno y metil, tert-butil éter en gasolinas [19] y de acetato de etilo, tolueno y metil-etil cetona en solventes comerciales de pinturas [20]. También ha sido utilizada para la determinación de carbonatos en aguas [21, 22], sedimentos y apatitas carbonatadas [23, 24]. En estos trabajos, las prestaciones analíticas de las metodologías propuestas compiten abiertamente con las correspondientes a los diversos métodos de referencia utilizados.

Recientemente, Galignani y colaboradores desarrollaron el acoplamiento del análisis en flujo con la generación de hidruros, utilizando la espectrometría IR-TF como forma de detección [25,

26]. En este trabajo preliminar, se describe la determinación individual y simultánea del antimonio, arsénico y estaño, mediante la generación de la estibina (SbH_3), la arsina (AsH_3) y el estannano (SnH_4). Estos investigadores, también realizaron un desarrollo metodológico basado en el acoplamiento mencionado, para la determinación de antimonio en muestras farmacéuticas (*glucantime*), obteniendo resultados precisos y exactos [25, 27].

El principal objetivo del presente trabajo es hacer una revisión crítica de las diversas aplicaciones que han aparecido en la literatura especializada en los últimos años sobre la generación de fases gaseosas y su detección vía IR-TF, y mostrar con ello el estado del arte de esta poderosa e interesante técnica analítica, así como la potencialidad que tiene para el análisis directo de muestras complejas.

Consideraciones generales-Precedentes

En el año 1995, el grupo de Miguel de la Guardia, Salvador Garrigues y colaboradores, de la Universidad de Valencia, España, publicó un trabajo titulado "Vapour generation Fourier transform infrared spectrometry. A new analytical technique" [8]. En este trabajo se propone una nueva técnica para la introducción directa de las muestras en el análisis espectrométrico por IR-TF. La técnica se fundamenta en la introducción de un volumen discreto de muestra dentro de un reactor de volatilización calentado eléctricamente, en donde se volatilizan los compuestos que se desean analizar. El montaje experimental utilizado (Figura 1) consiste en un sistema simple de análisis por

inyección en flujo (AIF) de un solo canal, en el cual se genera en línea una fase gaseosa; y que utiliza a la espectrometría IR-TF como forma de detección (AIF-GFG-IRTF). El sistema utiliza un canal con un portador gaseoso (N_2), e incorpora un reactor de volatilización de vidrio pyrex con un volumen interno de 2,5 mL, dentro del cual se inyectan volúmenes discretos (25 μL) de las muestras (estándares) mediante una jeringa a través de un septum. La temperatura dentro del reactor se controla mediante una termocupla, y todo el sistema de calentamiento se opera mediante un controlador de calentamiento eléctrico externo. La fase gaseosa que se genera, se transporta mediante un gas de arrastre dentro de una celda de gases IR, en donde se registran los espectros IR-TF ($2000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) como una función del tiempo. En este trabajo se utilizó una celda de gases de reflexiones múltiples Wilmad, Modelo 3.2, equipada con ventanas de KBr, la cual está alineada en forma permanente. La celda presenta un volumen interno de 100 mL y un paso óptico de 3,2 metros. La metodología propuesta se utilizó inicialmente para la determinación de etanol en muestras comerciales de cloroformo estabilizadas con este alcohol.

La Figura 2A muestra los espectros IR-TF en fase gaseosa del cloroformo y el etanol puros (Figura 2 A-a), así como el correspondiente a una solución de CHCl_3 , estabilizada con el alcohol (Figura 2A-b). Las bandas analíticas seleccionadas para el etanol y el CHCl_3 fueron las de 1066 cm^{-1} y 931 cm^{-1} , respectivamente. El criterio de medida utilizado fue el cociente entre las absorbancias de las bandas de 1066 cm^{-1} y 931 cm^{-1} , corregidas ambas por la absorbancia a 835 cm^{-1} . También se estudió como criterio de medida el uso del cociente entre los valores de la primera derivada de los espectros en

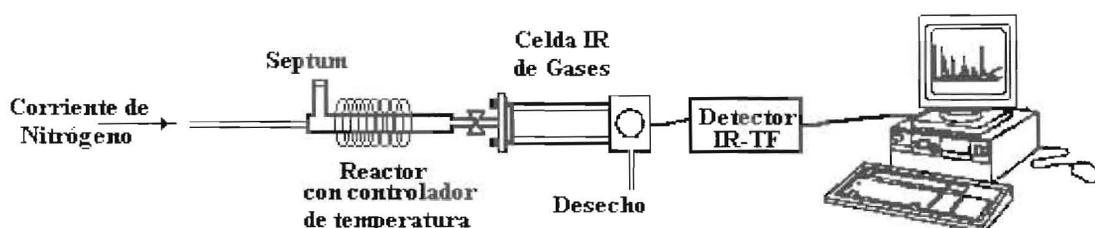


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema propuesto de análisis por inyección en flujo-generación de fase gaseosa y espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (AIF-GFG-IR-TF) para la determinación de etanol en diversas matrices, mezcla de benceno, tolueno y MTBE en gasolinas, y mezcla de tolueno, acetato de butilo, y metil etil cetona en solventes para pinturas [8].

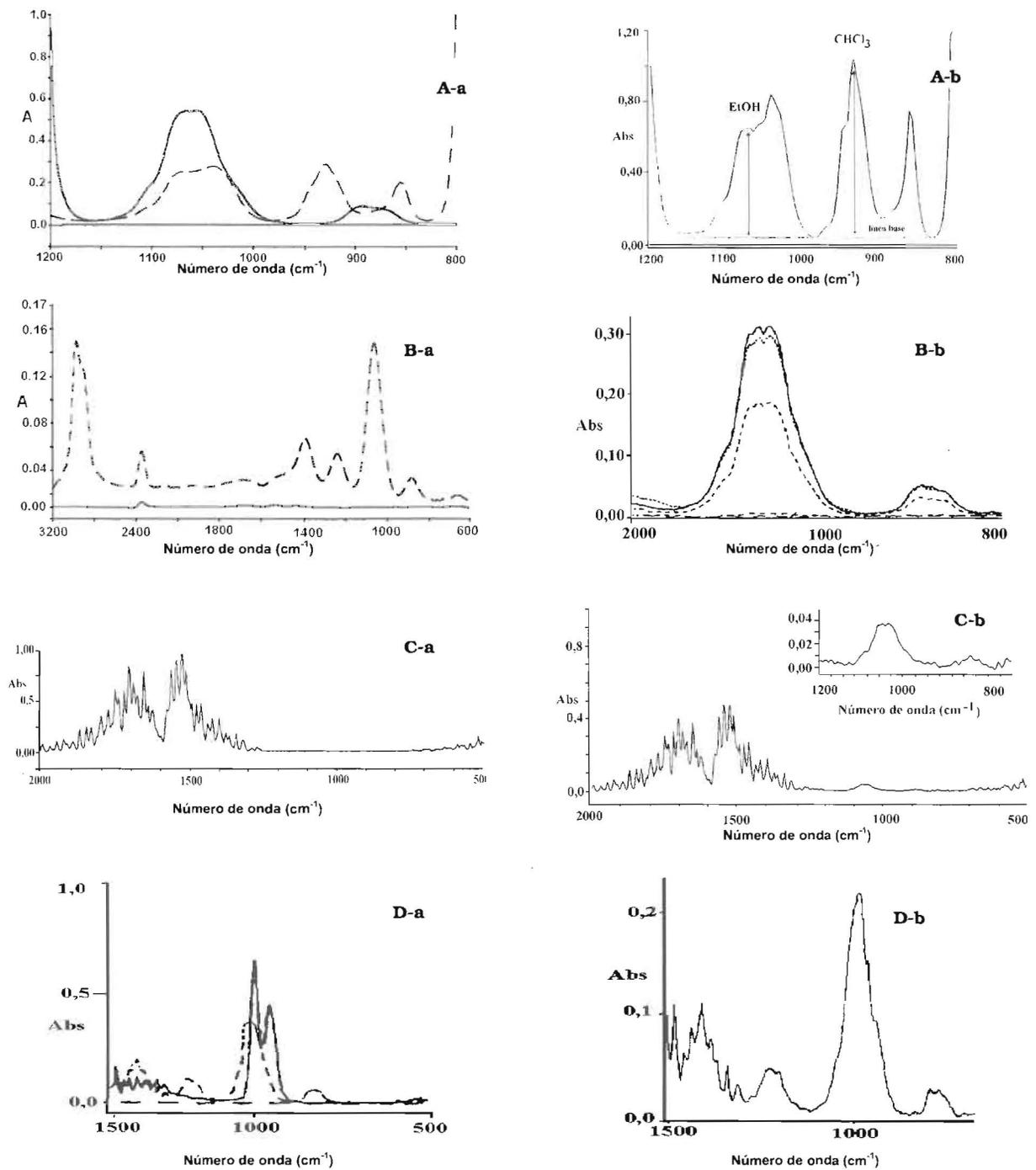


Figura 2. Espectros IR-TF en fase gaseosa de etanol en diversas matrices. (A) Etanol en cloroformo: (a) etanol puro (----) y cloroformo puro (—) (b) solución 1 % (v/v) de etanol en cloroformo. (B) Etanol en bebidas alcohólicas, (a) agua (—) y solución de etanol al 10 % (v/v) en agua (—), (b) expansión de la banda de 1050 cm^{-1} correspondiente a una solución acuosa de etanol al 10 % (v/v) (—), vino (---), y cerveza (.....). (C) Etanol en sangre: (a) sangre libre de etanol, (b) muestra de sangre fortalecida con $1,2 \text{ g L}^{-1}$ de etanol. (D) Mezcla de etanol y metanol: (a) etanol (—) y metanol (—) puros, (b) solución acuosa de etanol 5% (v/v) y metanol 1% (v/v). Las condiciones experimentales se indican en el texto y en las tablas 1A y 1B [8,15-17].

las bandas mencionadas. Los autores indican que el uso del cociente entre las absorbancias del etanol y el cloroformo como forma de calibración, proporciona mejores resultados -en términos de precisión y exactitud- que la calibración clásica simple con la absorbancia del etanol a 1066 cm^{-1} . El trabajo presenta un estudio sistemático del efecto de diversos parámetros experimentales como son la temperatura del reactor, el volumen de inyección, la resolución y el flujo de nitrógeno sobre la sensibilidad y precisión de las medidas analíticas. Las características analíticas del sistema propuesto, obtenidas bajo las condiciones óptimas de trabajo indicadas, resultan adecuadas para la aplicación propuesta (Tabla 1A). El método propuesto se utilizó para el análisis de cinco muestras comerciales de CHCl_3 estabilizadas con etanol con una concentración cercana al 1 % (v/v), y los resultados encontrados no difieren significativamente con aquellos obtenidos mediante un procedimiento de referencia (AIF-NIR).

A partir de este trabajo preliminar, el grupo de Valencia ha realizado nuevas contribuciones, aplicando la metodología propuesta a diversas matrices. En este punto, es importante destacar que en los sistemas AIF que se van a discutir a lo largo del presente trabajo, se requiere la utilización de un software adecuado -de tipo cromatográfico-, que permita la adquisición -y tratamiento- de los espectros como una función del tiempo. En el presente trabajo no se discute acerca de éste; sino que se hace hincapié en el criterio de medida instrumental seleccionado (la absorbancia a cierto número de onda, la absorbancia del máximo con corrección por línea de base, el área integrada en cierto intervalo espectral, etc).

La determinación de alcoholes (Etanol y Metanol)

En esta sección se describirán algunos trabajos en los que se aborda la determinación de etanol en muestras como bebidas alcohólicas y sangre. De igual forma se estudia la determinación simultánea de mezcla de alcoholes (etanol y metanol) en matrices como bebidas alcohólicas y productos cosméticos. Las Tablas 1A y 1B presentan en forma comparativa las Figuras de mérito, así como las condiciones experimentales utilizadas en cada una de estas aplicaciones.

Amparo Pérez-Ponce y colaboradores [15], proponen un procedimiento simple para la determinación de etanol en bebidas alcohólicas en un montaje similar al descrito en la sección anterior (Figura 1). El método se basa en la inyección de un volumen discreto de muestra ($1\ \mu\text{L}$) dentro del reactor, bajo las condiciones que se indican en la Tabla 1A. La celda de gases es la misma descrita en la sección anterior, pero en esta ocasión equipada con ventanas de ZnSe. La Figura 2B-a presenta en forma comparativa los espectros IR-TF en fase gaseosa obtenidos en el sistema propuesto del agua y una solución acuosa de etanol. El etanol muestra una serie de bandas potencialmente útiles, entre las cuales los autores seleccionaron con fines analíticos la de 1050 cm^{-1} . Por su parte, la Figura 2B-b muestra el comportamiento de esta banda en una solución acuosa de etanol al 10 % (v/v), así como en muestras de vino y cerveza. La medida instrumental que se utilizó fue la absorbancia integrada entre 1150 y 950 cm^{-1} . El método descrito está libre de interferencias por parte del vapor de agua y de los azúcares presentes en las muestras. La metodología propuesta se utilizó para determinar el contenido de etanol en muestras de ron, whisky, vinos, sidra, cervezas convencionales, cervezas con bajo contenido alcohólico y cervezas sin alcohol; y los resultados obtenidos presentan una buena concordancia con los obtenidos por diversos métodos de referencia establecidos (NIR-IR y procedimientos picnométricos).

El mismo diseño experimental fue utilizado para la determinación de etanol en sangre completa y en suero sanguíneo [16]. La Figura 2C presenta los espectros IR-TF obtenidos a partir de sangre completa en ausencia (Figura 2C-a) y presencia (Figura 2C-b) del alcohol. En esta última se observa con claridad la aparición de la banda característica de etanol en 1050 cm^{-1} . El método se probó en muestras reales de sangre completa -naturales y fortalecidas con etanol- con un contenido del alcohol comprendido entre 0 y $1,2\text{ g L}^{-1}$. La exactitud de los resultados obtenidos no fue evaluada.

Garrigues y col. [17] proponen un método, utilizando el montaje previamente descrito, para la determinación simultánea de etanol y metanol en muestras de bebidas alcohólicas y productos cosméticos (Tabla 1B). En este caso, el espectro

Tabla 1
Determinación de etanol en diversas matrices

| A: etanol en solventes (cloroformo), bebidas alcohólicas y sangre | | | | | | | | | |
|---|--------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--|------------------|------------------------------|--|--|
| Matriz ^(a) Etanol en: | V _{Iny} (μL) | T _{Iny} (°C) | Flujo N ₂ (mL min ⁻¹) | Rango % (v/v) | Ecuación ^(b) en % (v/v) | R ^(c) | LD ^(d) % (v/v) | F ^(e) (h ⁻¹) | Precisión ^(f) (%) |
| Cloroformo ^[8] | 25 | 90 | 410 | - | A _{EI} /A _{CHCl₃} = 0,023 + 0,858 C D _{EI} /D _{CHCl₃} = 0,020 + 0,436 C | 0,9993 0,9993 | 0,02 0,02 | - | DER: 3,7-4,6 % (n = 5, 1% v/v) ^(x) DER: 6,5-8,3 % (n = 5, 1% v/v) ^(x) |
| Bebidas ^[15] | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Alcohólicos | | | 300 300 | 20 - 50,0 1 - 12,5 | A _c = -2,30 + 0,894C A _c = -0,09 + 1,064C | | | | |
| -Cervezas | 1 | 80 | 300 | 1 - 12,5 | A _c = 0,095 + 0,7077C | 0,9997 | 0,06 | 15 | s: 0,40 % (n = 5, 30 % v/v) |
| -Cervezas | 1 | 80 | 300 | 1 - 20,0 | A _c = 0,059 + 0,7500C | 0,9998 | 0,02 | 15 | s: 0,13 % (n = 5, 5,0 % v/v) |
| -Vinos | 1 1 | 100 100 | | | | 0,9990 0,9999 | 0,06 0,06 | 15 15 | s: 0,14 % (n = 5, 5,0 % v/v) s: 0,06 % (n = 6, 10 % v/v) |
| Sangre ^[16] | 10 | 90 | 400 | 0-2 (g L ⁻¹) | A = 0,130 + 0,905C (g L ⁻¹) | 0,995 | 0,02 (g L ⁻¹) | 40 | DER: 1,1 % (n = 4, 0,8 g L ⁻¹) |

Tabla 1
(Continuación)

B: Mezclas de etanol y metanol en bebidas alcohólicas y productos cosméticos

| Matriz | Alcohol | Intervalo de Integración | Intervalo de Trabajo % (v/v) | Ecuación de la curva de calibrado ^(a) | LD ^(c) % (v/v) | F ^(d) (h ⁻¹) | Precisión ^(e) (n, C) |
|--|---------|--------------------------|------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| Mezclas Sintéticas ^[17] | Etanol | 950-820 cm ⁻¹ | 2,5 – 32,5 | A=[0,025 ± 0,016] + [0,0844 ± 0,0008].C _{Et} | 0,3 | 69 | 0,0019 (4, 12,5) |
| | Etanol | 1025-950 " | 2,5 – 32,5 | A=[0,021 ± 0,011] + [0,0938 ± 0,0005].C _{Et} | 0,3 | 69 | 0,0010 (4, 12,5) |
| | Metanol | 1025-950 " | 0,5 – 3,5 | A=[0,024 ± 0,014] + [0,453 ± 0,0007].C _{Mt} | 0,05 | 69 | 0,014 (4, 1,50) |
| Eau-de cologne fortalecida con metanol ^[17] | Etanol | 950-820 cm ⁻¹ | 30 – 80 | A=[-0,76 ± 0,11] + [0,115 ± 0,002].C _{Et} | 0,4 | 69 | 0,03 (5, 50) |
| | Etanol | 1025-950 " | 30 – 80 | A=[-0,33 ± 0,23] + [0,119 ± 0,004].C _{Et} | 0,5 | 69 | 0,07 (5, 50) |
| | Metanol | 1025-950 " | 0,5 – 3,5 | A=[-0,02 ± 0,03] + [0,445 ± 0,013].C _{Mt} | 0,04 | 69 | 0,012 (5, 2,0) |
| Bebidas (Tequila) fortalecidas con metanol ^[17] | Etanol | 950-820 cm ⁻¹ | 20 – 50 | A=[-0,03 ± 0,009] + [0,092 ± 0,003].C _{Et} | 0,24 | 69 | 0,023 (6, 30) |
| | Etanol | 1025-950 " | 20 – 50 | A=[-0,05 ± 0,110] + [0,103 ± 0,003].C _{Et} | 0,21 | 69 | 0,04 (6, 30) |
| | Metanol | 1025-950 " | 0,5 – 3,5 | A=[0,05 ± 0,030] + [0,442 ± 0,014].C _{Mt} | 0,13 | 69 | 0,016 (6, 2,0) |

^(a) Cita bibliográfica. ^(b) La señal instrumental que se utiliza en cada aplicación se detalla en el texto. ^(b) (r): Coeficiente de correlación, ^(c) LD: Límite de detección (3σ), ^(d) F: Frecuencia de análisis (muestras por hora), ^(e) La precisión de estos sistemas se expresa mediante la desviación estándar (s) o la desviación estándar relativa (DER), que se obtienen a partir de n determinaciones de una solución de concentración C. ^(f) Las figuras de mérito descritas en la Tabla 1B se obtuvieron bajo las siguientes condiciones experimentales: V_{Iny} = 1 μL, T_{Reactor} = 80°C, Flujo N₂ = 300 mL min⁻¹, Resolución = 8 cm⁻¹.

IR-TF se registra en el intervalo comprendido entre 2000 y 700 cm^{-1} . El espectro del etanol y metanol puros, así como de una solución acuosa de ambos (Figuras 2D-a,b) muestra dos absorciones características del etanol en 1050 y 880 cm^{-1} , y una absorción simple del metanol a 1030 cm^{-1} . El criterio de medida seleccionado fue la absorbancia integrada en los intervalos de 1025 - 950 cm^{-1} y 950-820 cm^{-1} . La primera corresponde a la contribución de ambos alcoholes, mientras que la segunda se correlaciona estrictamente con la concentración de etanol. Por lo tanto, la resolución del sistema requiere el uso de ecuaciones, las cuales se resumen en la Tabla 1B. La acetona, el 1-propanol, el 2-propanol y el acetato de etilo, no interfieren en la determinación en concentraciones equivalentes a la del metanol. El método propuesto fue utilizado para la determinación de etanol y metanol en muestras de tequila y agua de colonia (eau du cologne) fortalecidas con metanol. Estas muestras presentaron un contenido de etanol cercano al 49 y 38 % (v/v), respectivamente. Por su parte, el nivel de metanol añadido en ambos casos se varió entre 0,35 y 3,38 % (v/v), siendo su evaluación en todos los casos satisfactorios. Los resultados encontrados para el etanol presentaron una buena coincidencia con los obtenidos mediante procedimientos de referencia, mientras que la exactitud en los valores del metanol se evaluó mediante estudios de recuperación. Por su parte Amparo Pérez-Ponce y colaboradores [18] realizaron el mismo estudio pero utilizando un software para análisis multiparmétrico (PLS -Partial Least Squares- IR-TF) para el análisis de la fase gaseosa generada. Se utilizaron diversos conjuntos de estándares e intervalos de números de onda para la calibración. Los mejores resultados (el menor error de predicción) se obtuvo a partir de un conjunto de estándares constituido por soluciones acuosas de etanol (2,5-22,5 % (v/v)) y de metanol (0,5-3,5 % (v/v)).

El análisis de solventes de pinturas y gasolinas

López-Anreus y col. [19] sobre la base de experiencias previas de ese grupo en la determinación de benceno, tolueno y metil-tert-butil eter (MTBE) en gasolinas [28-31] desarrollaron un método para la determinación simultánea de es-

tos componentes en gasolina utilizando la metodología descrita. Para esta aplicación utilizan un volumen de inyección de 1 μL , una temperatura del reactor de 90°C, un flujo de nitrógeno de 400 mL min^{-1} , una resolución nominal de 8 cm^{-1} ; y en esta ocasión utilizan la acumulación de 2 barridos para la adquisición de cada espectro.

El espectro de referencia se obtiene para el flujo de N_2 indicado, mediante la acumulación de 10 barridos. El espectro IR-TF se registra en función del tiempo en la región espectral comprendida entre 1600 y 500 cm^{-1} , y se utilizan las bandas de 673 cm^{-1} (671-675), 729 cm^{-1} (727-731) y 1212 cm^{-1} (1210-1214) para la cuantificación del benceno, tolueno y MTBE, respectivamente. Esto se ilustra en la Figura 3, en donde se presentan los espectros obtenidos a partir de estándares de benceno, tolueno y MTBE preparados en hexano, así como de muestras comerciales de gasolina.

En el trabajo los autores discuten en forma crítica la utilización de diversos criterios de medida, así como diferentes líneas de base para la corrección de la absorbancia en los máximos de absorción. Los límites de detección así como la precisión varían con el criterio de medida considerado. De esta forma los límites de detección reportados varían entre 0,2 y 0,5 % (v/v) para el tolueno, 0,02 y 0,08 % (v/v) para el benceno y 0,05-0,06 % (v/v) para el MTBE. Por su parte, la precisión (DER, $n=5$) varía entre 0,5-1,9 %, 0,6-1,8 % y 0,8-1,8 % para la determinación en una muestra con un contenido de benceno, tolueno y MTBE de 3 % (v/v), 9 % (v/v) y 4 % (v/v) respectivamente. Los resultados obtenidos para muestras comerciales de gasolina con diversos contenidos de benceno (2-3 % v/v), tolueno (7-13 % v/v) y MTBE (1-7 % v/v), muestran una buena concordancia con los obtenidos mediante procedimientos cromatográficos y por IR-TF en fase líquida.

En una aplicación muy particular Gomez-Carracolo y col. [32, 33] realizaron la predicción de algunos parámetros de calidad y de seguridad (densidad, punto de fusión, punto de ignición, punto de ebullición inicial y final, contenido de aromáticos y viscosidad) en combustibles de aviación (kerosenos), generando la fase gaseosa a partir del combustible y analizándola vía PLS-IR-TF, con excelentes resultados. Esta propuesta metodológica es, en rigor, una adaptación al trabajo en fase ga-

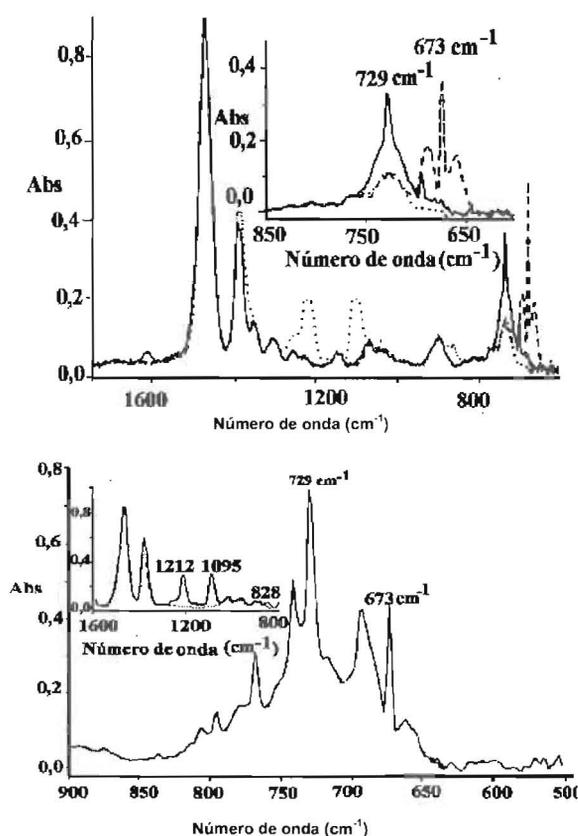


Figura 3. Espectros IR-TF en fase gaseosa de la gasolina. (A): Componentes de la gasolina en hexano: (a) (---) benceno 5% (v/v) en hexano, (b) (—) tolueno 5% (v/v) en hexano, (c) (.....) MTBE 5% (v/v) en hexano. Inserto: ampliación de la región espectral comprendida entre 850 y 600 cm^{-1} . (—) solución de benceno 5% (v/v) en hexano, (---) solución de tolueno 5% (v/v) en hexano, (.....) hexano puro. (B) Espectros de gasolinas comerciales. Inserto: (—) gasolina sin plomo (con MTBE), (---) gasolina con plomo (sin MTBE). Las condiciones experimentales se indican en el texto [19].

seosa de la propuesta realizada por Garrigues y col. en el año 1998, la cual se desarrolló por IR-TF en fase líquida [34]. Recientemente, esta propuesta de trabajo se adaptó para realizar el análisis mediante espectroscopia Raman-FT, utilizando calibraciones multivariadas [35].

En una nueva aplicación López-Anreus y col. [20] utilizaron el montaje experimental y procedimiento general esbozado con anterioridad en el análisis de gasolinas, para la determinación si-

multánea de acetato de butilo, tolueno y metil-etil-cetona (MEC) en solventes de pinturas. Los espectros IR-TF se tomaron en el intervalo comprendido entre 2000 y 500 cm^{-1} , acumulando dos barridos por cada espectro. Para este análisis se seleccionaron las bandas de 1072 cm^{-1} , 729 cm^{-1} y 1172 cm^{-1} , para la determinación de acetato de butilo, tolueno y MEC, respectivamente (Figura 4). Los autores proponen dos procedimientos para la resolución de esta mezcla. El primero se fundamenta en la regresión univariada, preparando curvas de calibración simples para cada uno de los componentes. El criterio de medida utilizado fue: (i) para el acetato de butilo se usó el área integrada entre 1074 y 1070 cm^{-1} , con una corrección por la línea de base establecida entre 1135 y 785 cm^{-1} , (ii) para el tolueno la integración se realizó entre 731 y 727 cm^{-1} y la línea de base de corrección entre 800 y 650 cm^{-1} , y (iii) para la MEC se trabajó con la integración entre 1174 y 1170 cm^{-1} , con corrección por la línea de base entre 1658 y 1135 cm^{-1} . Las curvas de calibración se realizaron inyectando diferentes volúmenes (0 – 0,4 mL) de cada uno de los componentes puros y los valores obtenidos en las muestras fueron interpolados en cada uno de los calibrados individuales. Las Figuras de mérito para cada una de las calibraciones se presentan en la Tabla 2. En el segundo procedimiento, la calibración se realizó por PLS. En este caso se utilizaron datos de absorbancia en el intervalo comprendido entre 2033 y 644 cm^{-1} (360 puntos). Para la calibración se utilizó un grupo de 7 estándares preparados por mezcla de los tres componentes a diversas concentraciones. La metodología propuesta se utilizó para el análisis de muestras reales (solventes de pinturas) y cinco (5) muestras sintéticas con contenidos diversos de acetato de butilo, tolueno y MEC, utilizando ambas formas de calibración, obteniéndose en todos los casos resultados satisfactorios.

La determinación de aniones por espectrometría IR-TF

Existen algunos precedentes bibliográficos sobre la determinación de ciertos aniones como fosfatos (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$) [36, 37] y carbonatos (CO_3^{2-} , HCO_3^{-}) por espectrometría IR-FT a partir de soluciones acuosas, utilizando celdas de transmisión para el trabajo en fase líquida. Sin

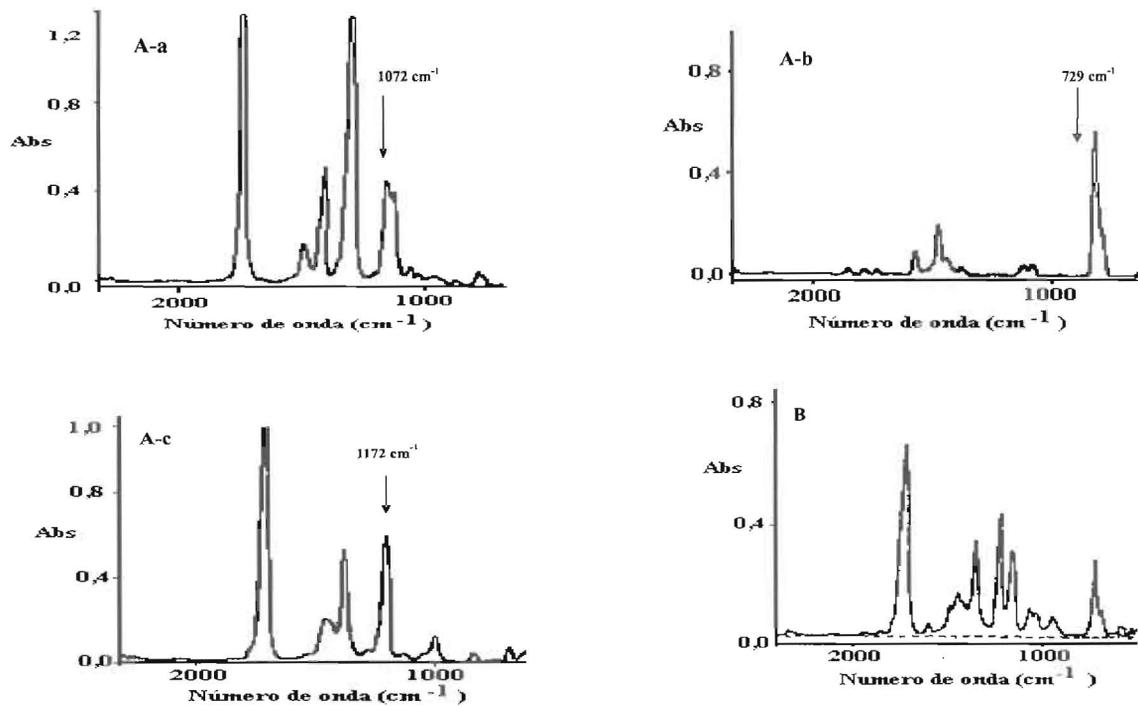


Figura 4. Espectros IR-TF en fase gaseosa de una muestra comercial de un solvente de pinturas y de solventes puros. (A) Solventes puros: (a) acetato de butilo, (b) tolueno, y (c) MEC. (B) Espectro de un solvente comercial para pinturas con un contenido en acetato de etilo, tolueno y MEK de 28,2 : 32,5 : 39,3 % (v/v). Las condiciones experimentales se indican en la Tabla 2 y en el texto [20].

embargo, en los últimos años han sido descritos una serie de procedimientos para la determinación de carbonatos y nitritos que se basan en la generación de fases gaseosas en línea, que por su simplicidad y potencialidad, merecen ser discutidos en detalle.

La determinación de carbonatos, bajo la forma de CO_2

En esta sección se analizan algunos trabajos en los que se plantea la determinación de carbonatos en muestras de aguas [21, 22], sedimentos [23] y apatitas carbonatadas [24]. En este punto es importante comenzar describiendo las formas químicas en que puede estar presente el carbonato en las muestras bajo estudio, así como el comportamiento de absorción de las mismas en el IR. La Figura 5, presenta los espectros IR-TF en fase sólida (pastillas de KBr) de (a) NaHCO_3 , (b) Na_2CO_3 , (c) MgCO_3 y (d) CaCO_3 , (e) un estándar de CaCO_3 preparado en NaCl, (f) un estándar de

CaCO_3 preparado en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (g) una muestra de apatita carbonatada, y (h) una muestra de sedimento. El carbonato presenta dos bandas bien definidas que corresponden a la vibración C-O. La primera de ellas, muy intensa, centrada en 1400 cm^{-1} ; y la segunda de mediana intensidad en 870 cm^{-1} . Ambas bandas sufren pequeños desplazamientos, dependiendo del catión presente en la sal, especialmente si el espectro se toma en fase sólida (Figura 5-b, c, d). Por otra parte se observan variaciones cuando el ión CO_3^{2-} cambia a la forma HCO_3^- (Figura 5A-a, b) desplazándose la banda de absorción hacia números de onda inferiores [23].

En lo concerniente a las muestras sólidas, las apatitas carbonatadas son apatitas $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ en las cuales algunos grupos fosfatos u hidroxilos han sido sustituidos por carbonatos. El espectro IR de este tipo de apatitas, como el que se presenta en la Figura 5A-g, muestra una absorción entre 1427 y 1454 cm^{-1} , característica del estiramiento asimétrico del carbonato-

Tabla 2
Características analíticas del sistema AIF-GFG-IRTF propuesto para la determinación de acetato de butilo, tolueno y metil-etil cetona en solventes de pinturas.

| Compuesto ^(a) | Intervalo de trabajo (µL) | Ecuación ^(b) | r ^(c) | LD ^(d) | Precisión ^(e) DER (n, C) | F ^(f) (h ⁻¹) |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------|--|--|
| Acetato de Butilo [20] | 0,05 - 0,35 | H = [0,05 ± 0,02] + [6,69 ± 0,09].V | 0,9999 | 1,4 µg | 0,5 % (n= 5) | 71 |
| Tolueno [20] | 0,05 - 0,35 | H = [0,33 ± 0,03] + [16,7 ± 0,10]. V | 0,9998 | 3 µg | 0,7 % (n= 5) | 71 |
| Metil-etil Cetona [20] | 0,05 - 0,35 | H = [0,04 ± 0,02] + [6,16 ± 0,09]. V | 0,9997 | 2 µg | 1,0 % (n= 5) | 71 |

(a) Cita bibliográfica. (b) La respuesta instrumental (H) utilizada para cada componente se describe en el texto, mientras que V corresponde al volumen de inyección, expresado en µL. (c) r: Coeficiente de regresión. (d) Límite de detección, definido como 3σ la desviación estándar del blanco. (e) La precisión del sistema se define por la desviación estándar relativa obtenida a partir de 5 medidas independientes de cada componente puro (Vi = 0,2 µL). (f) F: Frecuencia de análisis (muestras por hora). Condiciones experimentales: Vi= 0,2 µL, TReactor= 80°C, F N2= 415 mL min⁻¹, R= 8 cm⁻¹.

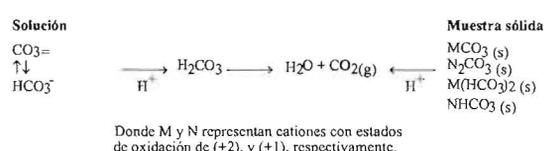
to [24]. Por otra parte, los suelos y sedimentos naturales contienen una mezcla de carbonatos y carbonatos ácidos con diferentes cationes. Adicionalmente es importante destacar que en este tipo de muestras (Figura 5A-h) pueden estar presentes algunos aniones inorgánicos como el silicato, que presentan absorción en la misma región espectral que los carbonatos [23]. Por su parte, la Figura 6A muestra los espectros IR-TF obtenidos a partir de soluciones acuosas de: (a) Na₂CO₃ con una concentración equivalente en HCO₃⁻ de 1000 mg L⁻¹, (b) NaHCO₃ de la misma concentración, (c) una mezcla de CO₃⁼ y HCO₃⁻ con una concentración total como HCO₃⁻ de 1000 mg L⁻¹.

Es evidente que en la última solución se encuentran los dos iones en equilibrio (CO₃⁼ / HCO₃⁻), el cual depende en última instancia del pH de la solución. Al igual que en el espectro en fase sólida, el carbonato muestra su absorción característica centrada en 1400 cm⁻¹; la cual sufre de un desplazamiento hipocrómico e hipsocrómico hasta 1350 cm⁻¹ al disminuir el pH de la solución (ver Figura 6A-a,b), debido a la protonación del ión carbonato [21,22]. En consecuencia, en soluciones en las que se encuentren presentes ambos aniones, se observará una banda cuya posición dependerá de la contribución de ambas especies, como se puede observar en la Figura 6A-c.

En este punto, es importante destacar que el trabajo en sistemas acuosos requiere de la acumulación de un gran número de barridos para po-

der disponer de un blanco de calidad (Figura 6A-d).

Por todo lo antes expuesto, es evidente que la determinación directa de carbonatos en muestras sólidas y líquidas vía IR-FT, presenta serios inconvenientes experimentales. Por otra parte, cuando estas muestras se tratan con suficiente ácido (HCl, HNO₃, etc.), todo el CO₃⁼ y el HCO₃⁻ presente en la muestra se convierte a la forma de CO₂, cuyo espectro IR-TF se caracteriza por presentar un doblete intenso entre 2400 y 2300 cm⁻¹ que corresponde a la extensión asimétrica del CO₂, como se puede observar en la Figuras 5-i y 6B. En este punto, es importante destacar que el vapor de agua presenta una absorción muy pobre en esa región espectral; lo cual facilita la propuesta de trabajo.



Sobre la base de lo antes expuesto, se puede concluir que la espectrometría IR-TF en fase gaseosa proporciona una interesante alternativa instrumental, sensible y selectiva, para la determinación del contenido de carbonatos (totales) bajo la forma química de CO₂(g) en muestras líquidas y sólidas. A continuación se van a discutir una serie de trabajos cuyo objetivo es la determi-

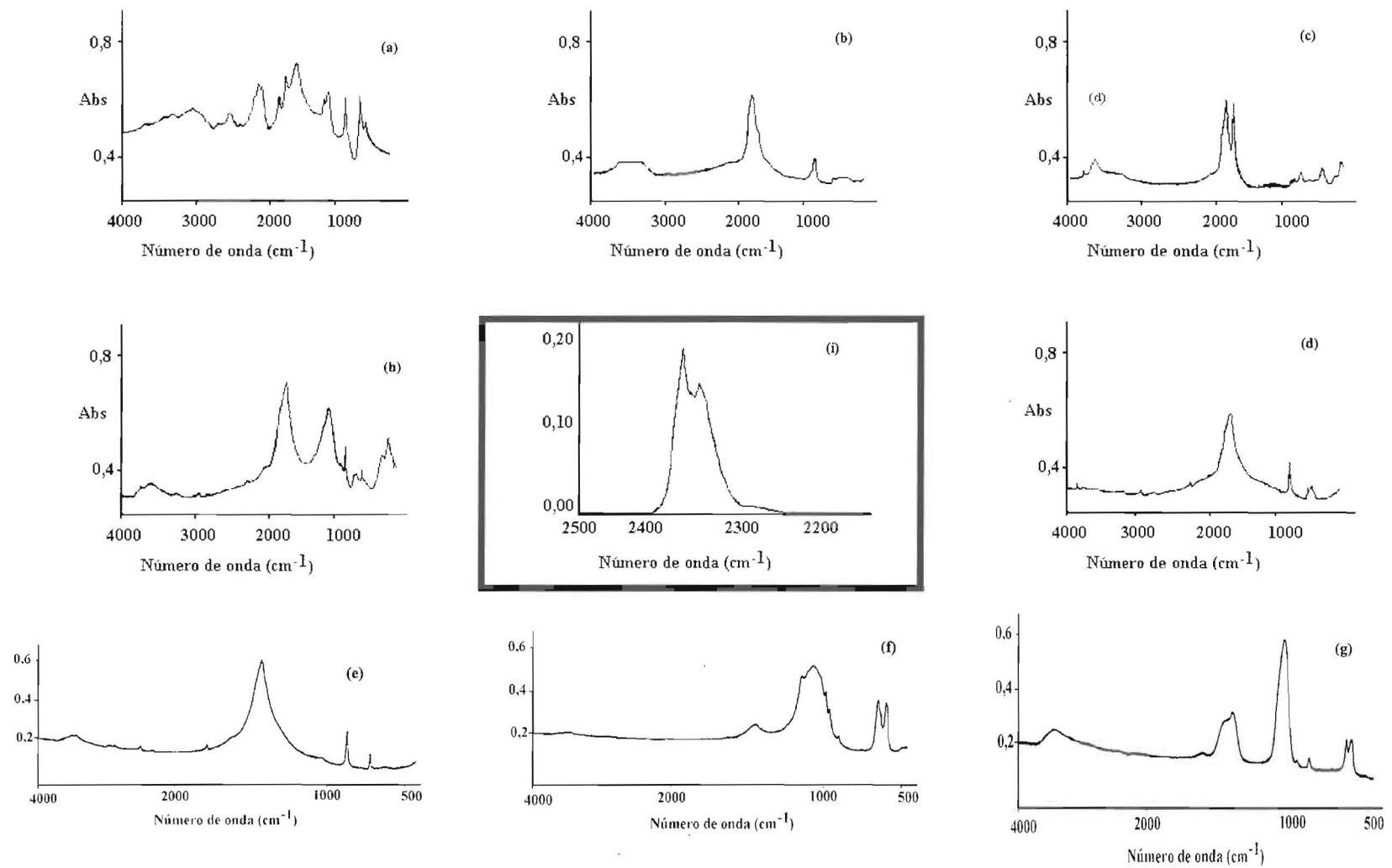


Figura 5. Espectros IR-FT en fase sólida y gaseosa de carbonatos. Espectros en fase sólida (pastillas en KBr) de (a) NaHCO_3 , (b) Na_2CO_3 , (c) MgCO_3 y (d) CaCO_3 , (e) CaCO_3 en NaCl , (f) CaCO_3 en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (g) una muestra de apatita carbonatada, y (h) una muestra de sedimento. Centro: (i) Espectro IR-TF en fase gaseosa del CO_2 . [23, 24].

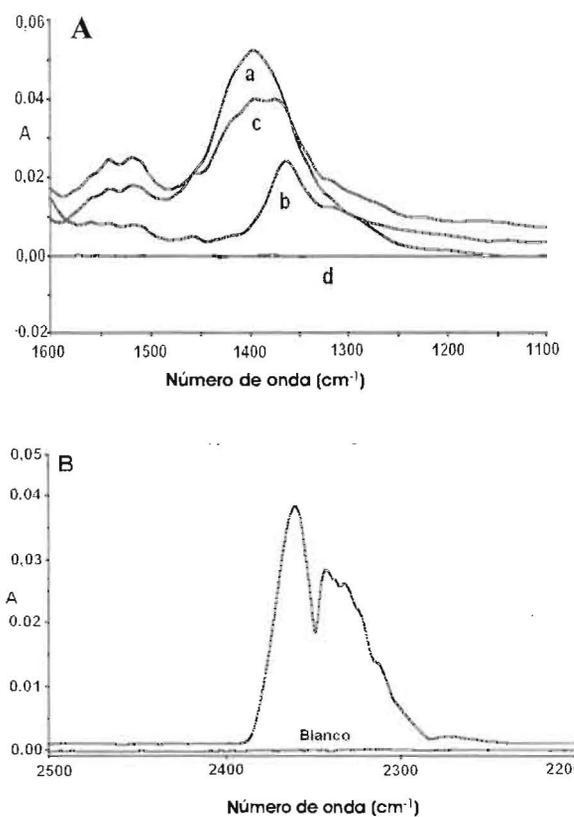


Figura 6. Espectros IR-TF en fase líquida y gaseosa de carbonatos. (A) Espectros en fase líquida obtenidos a partir de soluciones de: (a) Na_2CO_3 con una concentración equivalente en HCO_3^- de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, (b) NaHCO_3 de la misma concentración, (c) una mezcla de CO_3^{2-} y HCO_3^- , con una concentración total, como HCO_3^- , de 1000 mg L^{-1} , y (d) blanco (agua destilada), (B) Espectro en fase gaseosa del $\text{CO}_2(\text{g})$. Los espectros en fase líquida se obtuvieron acumulando 50 barridos, en una celda de transmisión con un paso óptico de $0,046 \text{ mm}$, equipada con ventanas de ZnSe , y utilizando agua como referencia. Los espectros en fase gaseosa se obtuvieron acumulando 3 barridos, con una celda de gases de 100 mL de volumen interno, y $3,2 \text{ metros}$ de paso óptico equipada con celdas de ZnSe , utilizando N_2 como referencia. Otras condiciones experimentales se indican en el texto [21, 22].

nación de carbonatos (totales) en muestras sólidas (sedimentos y apatitas carbonatadas) y en aguas. Nuevamente, en estos desarrollos metodo-

lógicos se utilizan acoplamientos de sistemas de inyección en flujo muy simples con generación de una fase gaseosa y detección por IR-TF. En todos los casos que se discutirán, se trabajó adquiriendo el espectro IR-TF entre 3000 y 1000 cm^{-1} ; y el criterio de medida seleccionado fue la absorbancia integrada entre 2500 y 2150 cm^{-1} . En la Tabla 3 se resumen las características analíticas de estos métodos.

La determinación de carbonatos en aguas

Pérez Ponce y col. desarrollaron un método para la determinación de la concentración total de carbonatos en aguas [21]. El método se basa en la inyección simultánea de $100 \mu\text{L}$ de muestra (sin ningún tratamiento previo) y $100 \mu\text{L}$ de HNO_3 $0,025 \text{ M}$ en un montaje de dos canales propulsados por una bomba peristáltica, que transportan agua como portador a un caudal de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$. Las soluciones introducidas se mezclan mediante una Y en un serpentín de teflón de 37 cm de longitud y pasan a través de una unidad de permeación de gases (GPU) calentada eléctricamente a 90°C . La GPU consiste de un tubo poroso de silicio rugoso (60 cm de longitud, $1,6 \text{ mm}$ d.e y $0,8 \text{ mm}$ de d.i.) localizado dentro de un cilindro de vidrio (Figura 7A). La unidad se mantiene a la temperatura indicada con el fin de asegurar la adecuada difusión del CO_2 a través del tubo de silicio. La fase gaseosa que se genera ($\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) es arrastrada mediante un flujo de N_2 de 300 mL min^{-1} a la celda de gases. Por otra parte, en el sistema utilizado, la permeabilidad del vapor de agua a través de la GPU es muy baja. Esto hace que la mayoría de la fase acuosa termine en el drenaje, y de esta forma se reducen los problemas asociados con la potencial condensación del vapor de agua dentro de la celda de gases. Los espectros se obtuvieron acumulando tres barridos a una resolución de 16 cm^{-1} , y se trabajó con el criterio de medida indicado con anterioridad. La calibración del sistema se llevó a cabo con estándares acuosos de Na_2CO_3 tratados de la misma forma que las muestras. La absorbancia integrada de cada muestra y estándar se corrigió con el área correspondiente a la absorbancia integrada obtenida por la inyección de agua destilada en el mismo sistema. Las características analíticas del procedimiento propuesto, bajo las condiciones

Tabla 3
Características analíticas de los métodos propuestos para la determinación de carbonatos.

| Matriz ^(a) | Intervalo de trabajo ^(b) | Ecuación ^(c) | r ^(d) | LD ^(e) | Precisión ^(f) DER (n, C) | F ^(g) (h ⁻¹) |
|----------------------------|--|-------------------------|------------------|---|--|--|
| Aguas ^[21] | 0-300 mg HCO ₃ ⁻ L ⁻¹ V _{Inyección} = 100 μL | A=0,06 + 0,0132C | 0,9990 | 4,6 mg HCO ₃ ⁻ L ⁻¹ | 1,3% (6, 150) | 30 |
| Aguas ^[22] | 0-1000 mg HCO ₃ ⁻ L ⁻¹ V _{Inyección} = 100 μL | A=0,19 + 0,0170C | 0,9998 | 26 mg HCO ₃ ⁻ L ⁻¹ | 1,3% (5, 500) | 15 |
| Aguas ^[22] | 0-300 mg HCO ₃ ⁻ L ⁻¹ V _{Inyección} = 100 μL | A=0,12 + 0,0160C | 0,9980 | 15 mg HCO ₃ ⁻ L ⁻¹ | 2,4% (6, 200) | 15 |
| Sedimentos ^[23] | 0-16 mg CaCO ₃ m _{Reactor} = 20 mg | A= -0,14 + 5,95 m | 0,9960 | 0,2 mg CaCO ₃ | < 2% (3,muestras) | 15 |
| Apatitas ^[24] | 0-15% CaCO ₃ (p/p) M _{Reactor} = 50 mg | A= -0,02 + 6,5 C | 0,9980 | 0,2 %CaCO ₃ | < 3% (3,muestras) | 8 |

(a) Cita bibliográfica (b) Se incluye la información referente al volumen de inyección (V_{Inyección}) o de la masa introducida al reactor (m_{Reactor}). (c) La respuesta instrumental en todos los casos es la absorbancia integrada entre 2500 y 2150 cm⁻¹. (d) r: Coeficiente de regresión. (e) Límite de detección, definido como 3σ la desviación estándar del blanco. (f) La precisión del sistema se define por la desviación estándar relativa de n medidas independientes de una solución de concentración C, o de las muestras. (g) F: Frecuencia de análisis (muestras por hora). Las condiciones experimentales se indican en el texto.

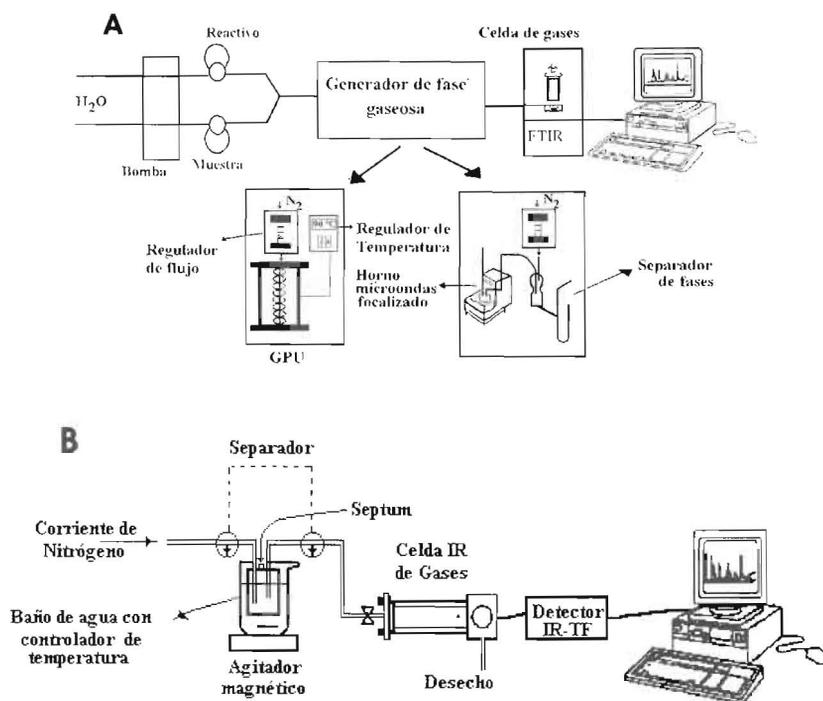


Figura 7. Diagrama esquemático del montaje de Análisis por inyección en flujo-generación de fases gaseosas-IR-TF utilizado para la determinación de carbonatos en: (A) aguas, y (B) muestras sólidas [23, 24].

óptimas de trabajo descritas, son adecuadas para la aplicación propuesta (Tabla 3). El método se aplicó para el análisis de muestras de aguas minerales, aguas de superficie, aguas de mar y aguas de lago; siendo los resultados obtenidos concordantes con los encontrados mediante métodos estándar volumétricos. Estos autores abordan el mismo tema, pero en esta ocasión proponen el uso de un serpentín de reacción inmerso en un horno de microondas focalizado y un separador de fases en sustitución de la unidad de permeación de gases (Figura 7A) para la generación y separación del CO_2 a partir de la muestra acidificada [19]. El método se basa en la inyección simultánea de 100 μL de muestra y 300 μL de HNO_3 0,1M en un montaje similar al descrito con anterioridad, que utiliza un caudal del portador (agua) de 0,6 mL min^{-1} . En este diseño, la solución resultante se introduce en un serpentín de reacción de teflón de 88 cm (0,8 mm d.i.), y a continuación pasa a través de un serpentín de calentamiento de teflón de 100 cm (0,8 mm d.i.) localizado dentro de la cavidad de un horno de microondas focalizado que trabaja en forma continua a una potencia de 100 W (50 % de la potencia total de salida). La fase gaseosa que se genera pasa a través de un separador gas-líquido y se transporta al interior de la celda de gases con la ayuda de un flujo de nitrógeno de 200 mL min^{-1} . Los autores reportan dos calibraciones para el sistema, dependiendo de la concentración de las muestras (Tabla 3). La metodología propuesta fue utilizada para el análisis de aguas superficiales, aguas de desechos, aguas minerales y aguas de lago, siendo los resultados encontrados consistentes con los obtenidos mediante métodos de referencia.

La determinación de carbonatos en muestras sólidas

Pérez Ponce y col. [23] desarrollaron un método para la determinación del contenido de carbonatos (totales) en muestras de sedimentos. El diagrama esquemático del sistema utilizado en este trabajo se presenta en la Figura 7B, el cual consiste en un montaje simple de un solo canal, que utiliza un portador gaseoso de N_2 , un reactor de vidrio removible para contener a la muestra, una celda de gases y un espectrómetro IR-TF. El reactor está sumergido en un baño de agua cuya

temperatura se mantiene en 40°C. El sistema incorpora una válvula de tres vías para dirigir el flujo de N_2 , de forma que el portador gaseoso pase en todos los momentos del análisis a través de la celda de gases. Los envases de vidrio utilizados (el reactor) para contener a las muestras son viales comerciales con un volumen interno de aproximadamente 13 mL, a los que se ha incorporado una entrada de gas, una salida de gas y un septum a través del cual se introduce la solución de ácido; mientras que la celda IR de gases utilizada fue de fabricación casera. Esta consiste en un bloque cilíndrico hueco de teflón con ventanas de ZnSe, con un volumen interno de 490 μL y un paso óptico de 39 mm. El método desarrollado consiste en la inyección de 1 mL de HCl (0,25 M) dentro del reactor; que contiene a la muestra de sedimento (20 mg, exactamente pesados). El CO_2 que se genera bajo esas condiciones, se transporta a la celda de gases mediante un flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} , donde se adquiere el espectro IR-FT como función del tiempo bajo las condiciones experimentales descritas. El background del sistema se obtiene previamente colocando el envase de muestra vacío, a través del cual se hace pasar en forma continua el flujo de nitrógeno. El método se utilizó para el análisis de 6 muestras de sedimentos naturales y dos muestras de sedimentos marinos, y los resultados obtenidos fueron consistentes con los obtenidos por métodos de referencia volumétricos.

Casella y col. [24] desarrollaron una metodología para la determinación de carbonatos en apatitas carbonatadas, utilizando básicamente el diseño experimental, y el procedimiento descrito en el trabajo anterior. En este caso la temperatura del gas de arrastre se controla eléctricamente a 70°C para evitar la posible condensación del vapor de agua; se utilizan 50 mg de muestra (apatitas carbonatadas), se inyectan 2,0 mL de HCl 0,5 M y el flujo del gas de arrastre es de 60 mL min^{-1} . Para la calibración del sistema se prepararon estándares de CaCO_3 en NaCl . Para ello las diversas mezclas $\text{CaCO}_3/\text{NaCl}$ fueron molidas y homogeneizadas en un mortero de ágata durante 15 minutos. La metodología descrita se utilizó para el análisis de cuatro (4) muestras de apatitas carbonatadas sintéticas con contenidos de carbonatos entre $0,68 \pm 0,04$ % (p/p) y $14,2 \pm 0,3$ % (p/p). En esta ocasión, los resultados obtenidos por la in-

terpolación en la curva de calibración simple mostraron diferencias significativas con respecto a los encontrados mediante un método de referencia (un sistema comercial para la determinación de CO_2). Sin embargo, se encontraron resultados satisfactorios realizando la calibración y el análisis por adición de estándar.

La determinación de nitritos

Recientemente Gallignani y col. [38] describieron la determinación de nitritos a partir de soluciones acuosas mediante la generación en línea del óxido nítrico. La metodología propuesta es muy simple y se basa en la conversión en línea del nitrito a la forma gaseosa $\text{NO}_{(g)}$ mediante su reducción por acción del ioduro de potasio o del ácido ascórbico, utilizando un montaje de análisis en flujo simple -de dos canales- para el transporte de la muestra y el reductor (Figura 8). El criterio de medida utilizado fue la absorbancia del $\text{NO}_{(g)}$ a 1876 cm^{-1} corregida mediante una línea de base establecida entre 1872 y 1879 cm^{-1} . Esta propuesta metodológica fue aplicada a la determinación de nitritos en productos cárnicos como salchichas [39].

La determinación de otros iones

Ciertos iones y formas químicas derivadas como el S^{2-} (HS^- , H_2S , SO_2), CN^- , (HCN), F^- (HF), etc., pueden -deben- ser activos en el IR [3, 40-42]. Sin embargo, hasta el momento -en la literatura especializada- no existen reportes bibliográficos sobre su determinación vía GFG-IR-TF.

Otras aplicaciones

La generación de fases gaseosas ya sea por volatilización de la muestra o mediante una reacción química representa un campo de investigación totalmente abierto, y que puede tener aplicación en cualquier tipo de muestras. Por ejemplo, Perez Ponce y col. [43] propusieron un método simple, directo y rápido para la determinación de SO_2 en muestras de mostos y vinos. El método se basa en la evolución del SO_2 que se genera tras la adición de H_2SO_4 a las muestras previamente alcalinizadas con solución de KOH 1M. La señal del SO_2 se registra entre 1429 y 1300 cm^{-1} . Por su parte, K. Kargosha y col. [44] propusieron un método simple para la determinación de tioúrea me-

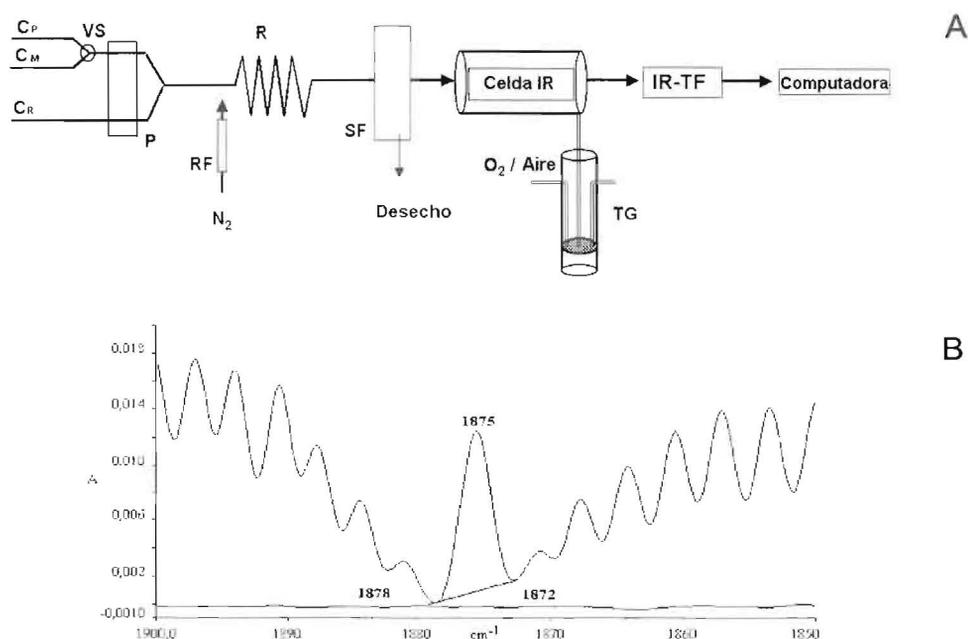


Figura 8. (A) Diagrama esquemático del sistema AF-GFG-IR-TF usado para la determinación de nitritos mediante la generación de $\text{NO}_{(g)}$. C_p : portador (agua), C_m : muestra (estándar), C_r : reductor (Ac. Ascórbico); R: serpentín de reacción; SF: separador de fases; R_f : regulador de flujo; TG: trampa de gases. (B) Espectro IR-TF del óxido nítrico [36, 37].

dante la generación de dióxido de carbono. El procedimiento se basa en la introducción en forma manual de un volumen establecido de una solución de yodo dentro de un reactor al que previamente se habían introducido una alícuota de la muestra (estándar) y de bicarbonato de sodio. Al cabo de 200 s tiempo suficiente para el desarrollo de la reacción- se transporta el CO_2 generado a la celda de gases mediante un flujo de nitrógeno, donde se monitorea en forma continua su espectro de absorción en la región comprendida entre 2500 y 2200 cm^{-1} . El criterio de medida utilizado fue la absorbancia a 2350 cm^{-1} corregida mediante una línea de base establecida entre 2399 y 2284 cm^{-1} .

Casella y col. [45] utilizaron esta técnica para la determinación de ziram, un pesticida de tipo ditiocarbamato. El método se basa en la adición de ácido sulfúrico a la muestra previamente disuelta en solución de NaOH (Figura 9). La señal instrumental del CS_2 que se produce en la reacción se monitorea en la región comprendida entre 1600 y 1450 cm^{-1} . El montaje experimental utilizado es similar al que se describe en la Figura 7B.

La Espectrometría IR-TF como detector para los elementos formadores de hidruros. Una nueva alternativa instrumental

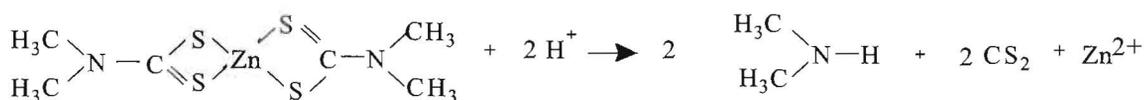
La generación de hidruros (GH) es una técnica que permite la conversión de analitos como el selenio, telurio, bismuto, arsénico, antimonio, estaño, germanio, cadmio y plomo a su correspondiente hidruro covalente gaseoso. La GH ha sido acoplada con todas las técnicas de espectroscopía atómicas (absorción, emisión y fluorescencia), especialmente a la espectroscopia de absorción atómica; aunque también ha sido acoplada, aunque en una proporción muy inferior, a sistemas espectrofotométricos [46-48]. Existen diver-

sos artículos de revisión en la literatura especializada en donde se resumen las múltiples aplicaciones que ha tenido la GH en muestras y matrices tan diversas como: medio ambiente, alimentos, agricultura, materiales geológicos, metalúrgicos y biológicos; plásticos, muestras clínicas, etc. [49-52].

La espectrometría IR-FT se presenta como un detector -potencialmente útil y alternativo- para la determinación de los elementos formadores de hidruros; ya que algunos de ellos desde el punto de vista teórico (estudios relativísticos y de los elementos de simetría de las moléculas [26, 53]) deben presentar actividad en la región espectral del infrarrojo [25, 26].

Krivtum y col. propusieron un sistema muy particular de análisis en flujo con detección por IR-TF para la generación del PbH_4 y la adquisición del espectro correspondiente IR-TF. El sistema de flujo incluye dos buretas para la introducción de la muestra y de la solución de NaBH_4 , en el cual la propulsión de las soluciones se logra mediante la introducción de argón, como se muestra en la Figura 9A. El sistema propuesto incluye diversos componentes refrigerados con una mezcla de nitrógeno líquido-benceno, con el objeto de compensar la inestabilidad cinética y termodinámica del PbH_4 . El plumbano presenta una banda con potencial utilidad analítica en 1950 cm^{-1} (Figura 9B) [54]. En este trabajo no se reporta ningún tipo de cuantificación, ni de caracterización analítica del sistema.

En el año 2002, Gallignani y col. [26, 27] desarrollaron el acoplamiento del análisis en flujo con la generación de hidruros, utilizando a la espectrometría infrarroja de transformada de Fourier como forma de detección para la determinación de algunos elementos formadores de hidruros. En este acoplamiento se potencian las ventajas inherentes a la instrumentación IR-TF, así como aquellas correspondientes a las diversas



Ziram (Ditiocarbamato)

Figura 9. Estructura del ziram (ditiocarbamato) y posible mecanismo de reacción en el que se genera el disulfuro de carbono gaseoso (CS_2 (g)).

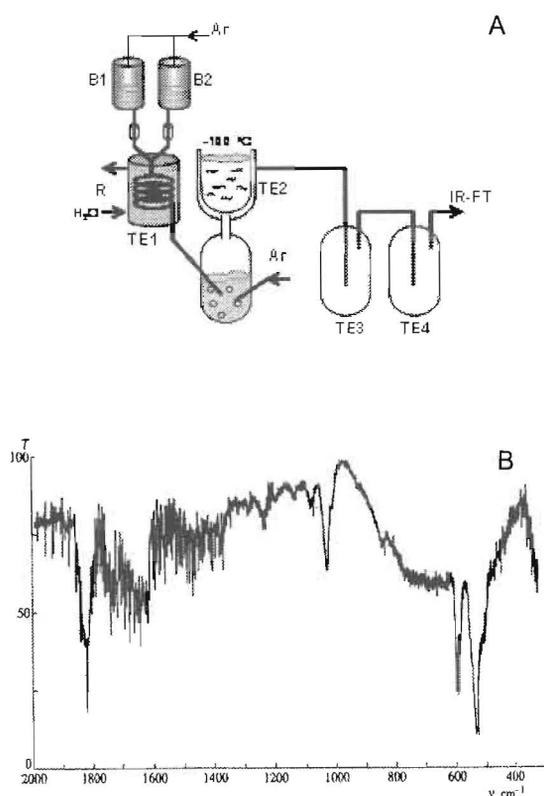


Figura 10. (A): Diagrama esquemático utilizado para la generación del plumbano. B₁ y B₂: buretas para la introducción de la muestra y el borohidruro de sodio; R: serpentín de reacción; TE₁₋₄: trampas de enfriamiento. (B) Espectro IR-TF del plumbano (PbH₄) [54].

técnicas involucradas: el IR-TF en fase gaseosa, el análisis en flujo y la GH. El acoplamiento fue puesto a punto para la determinación individual y simultánea de arsénico, antimonio y estaño. La Figura 11A muestra el diagrama esquemático del montaje instrumental utilizado. Este consiste de tres bombas peristálticas (P₁-P₃), un serpentín de reacción (R₁), dos entradas de N₂, un separador de fases, una celda de gases IR, un detector IR-TF y una trampa con solución de AgNO₃ 0,25 M para atrapar a los hidruros a su salida de la celda de gases. Las bombas P₁ y P₂ están sincronizadas en el tiempo para introducir al sistema en forma secuencial y automatizada a la solución portadora (agua) y la muestra (estándar). Por su parte la bomba P₃ propulsa en forma continua a las soluciones correspondientes al canal ácido (HCl) y el

reductor (NaBH₄). En este trabajo se utiliza una celda de gases convencional de 10 cm de paso óptico (Wilmad) equipada con ventanas circulares (32x2 mm) de ZnSe, así como una celda de múltiples reflexiones (Cristal Lanoratory), con un paso óptico de 7,25 metros, también equipada con ventanas circulares de ZnSe de 25x2 mm. La muestra (C_M) en su trayectoria se acidifica con la solución de HCl (C_{HCl}), y la solución resultante reacciona con la solución de NaBH₄ (C_{BH4}) en el serpentín de reacción R₁, en donde se genera el hidruro volátil del analito. Una entrada de N₂ ayuda a la separación de las fases líquidas y gaseosas, la cual se completa en el separador de fases gas-líquido (SF). En ese punto, una segunda entrada de N₂ transporta a la fase gaseosa al interior de la celda de gases en donde se adquiere el espectro IR-TF del hidruro (4000 – 500 cm⁻¹), tras la acumulación de tres barridos. La Figura 12 muestra los espectros IR-TF obtenidos en el sistema descrito de los hidruros de antimonio (A: estibina, SbH₃), estaño (B: estannano, SnH₄) y arsénico (C: arsina, AsH₃), obtenidos a partir de soluciones estándar con 10 mg L⁻¹ de cada uno de ellos. Se observan las bandas de absorción características de los hidruros en cuestión: 1893, 831 y 781 cm⁻¹ para la estibina; 1904, 695 y 677 cm⁻¹ para el estannano; 2125 y 2115 cm⁻¹ para la arsina. Adicionalmente, en la Figura 12 D se presenta el espectro obtenido a partir de una solución con un contenido de 10 mg L⁻¹ de antimonio, estaño y arsénico, en donde aparecen claramente definidas las bandas de 1893, 1904 y 2125 cm⁻¹ del Sb, Sn y As, respectivamente. La capacidad del sistema propuesto para el análisis simultáneo real, es sin lugar a dudas, una de las grandes ventajas que ofrece. Los investigadores presentan un estudio sistemático de los diversos parámetros involucrados en el sistema (acumulación de espectros, resolución nominal, concentración de reactivos, flujo del gas de arrastre, etc.) sobre la calidad analítica de los resultados. En la Tabla 4 se presentan las características analíticas de los calibrados obtenidas bajo las condiciones óptimas de trabajo, para la determinación de arsénico, antimonio y estaño, utilizando la celda estándar de 10 cm. Adicionalmente, los autores presentan una evaluación crítica sobre las verdaderas potencialidades que ofrece la metodología propuesta.

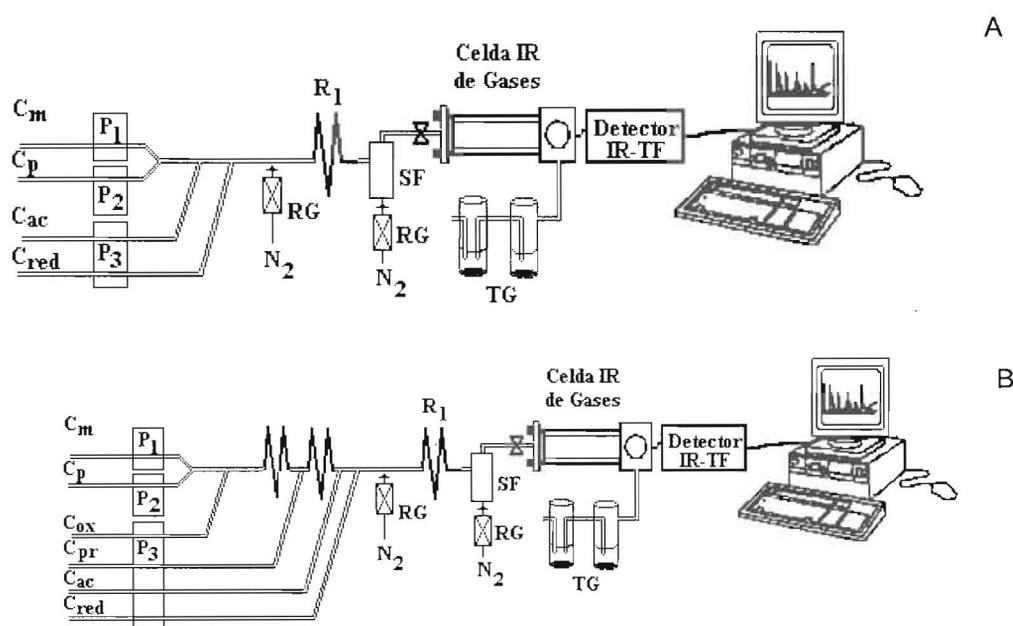


Figura 11. Diagrama esquemático del montaje de Análisis en flujo-generación de hidruros-IRTF utilizado para: (A) muestra sintética de Sb, Sn y As, (B) la determinación de Sb en productos farmacéuticos. P₁, P₂, P₃: bombas peristálticas, R₁, R₂, R₃: serpentines de reacción, C_p: portador, C_m: muestra (estándar), C_{ac}: HCl, C_r: reductor (NaBH₄), C_{pr}: pre-reductor (KI), C_{ox}: oxidante (K₂S₂O₈), SF: separador de fases, RG: regulador de flujo, TG: trampa de gases [26, 27].

Estos investigadores adaptaron el acoplamiento desarrollado para la determinación de antimonio en productos farmacéuticos antimoniales como el *glucantime* [27]. Para esta aplicación, utilizan un montaje de seis canales (Figura 11B). En este sistema, la muestra (previamente diluida fuera de línea) es oxidada/mineralizada y pre-reducida a Sb(III) antes de la reacción propia de la generación del SbH₃, por tratamiento en línea con soluciones de K₂S₂O₈ y KI respectivamente. Todo el procedimiento se desarrolla en línea, en un sistema totalmente automatizado. La automatización del sistema propuesto, así como las características analíticas del sistema [27], son realmente adecuadas para esta aplicación. El método desarrollado se utilizó para analizar varias muestras de productos farmacéuticos antimoniales como *glucantime*, *pentostan*, etc., y los resultados encontrados no difieren significativamente con los reportados por el productor y con los obtenidos por métodos de referencia. La propuesta representa una metodología alternativa interesante y

válida para el control de calidad en este tipo de formulaciones farmacéuticas.

Evaluación crítica de la técnica: "GFG-IRTF"

En el presente trabajo se presenta un artículo de revisión y actualización con los trabajos que han aparecido en la literatura especializada en los últimos años sobre la generación de fases gaseosas, utilizando la espectrometría IR-TF como forma de detección. En líneas generales los montajes utilizados son muy sencillos y la instrumentación IR-TF, así como las celdas de gases utilizadas son convencionales; por lo cual estos métodos pueden ser adoptados en cualquier laboratorio. Las Figuras de mérito de los diversos procedimientos analíticos desarrollados son totalmente apropiados para las aplicaciones descritas.

Las fases gaseosas resultan ideales para utilizar la detección por IR-TF debido a: i) la transparencia de los gases de arrastre, ii) la señal de los

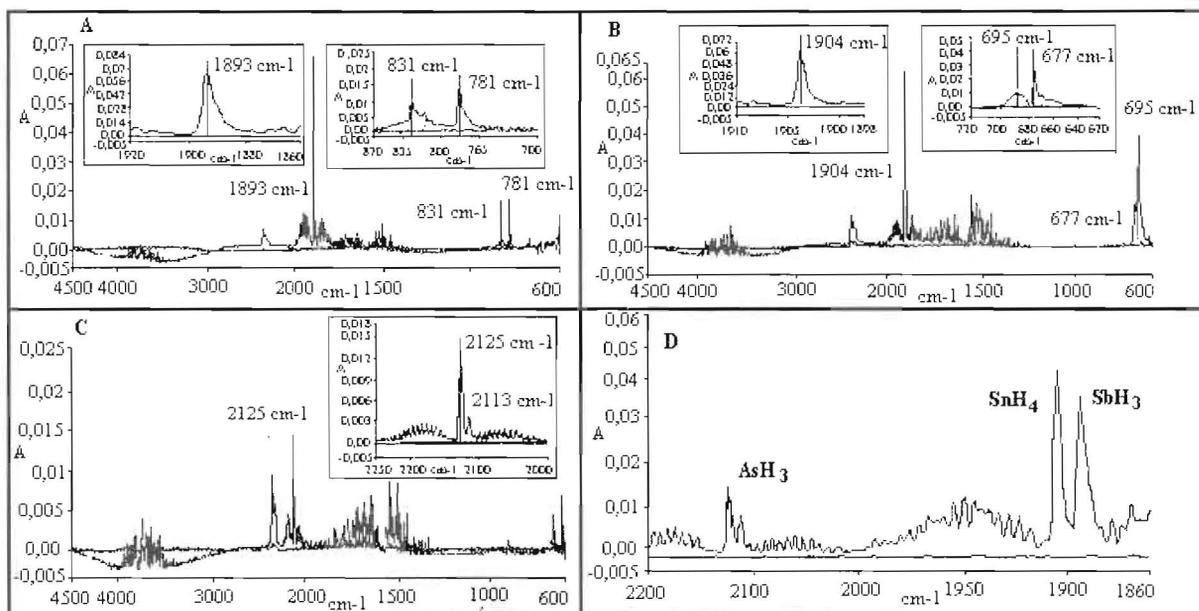


Figura 12. Espectros IR-TF en fase gaseosa de: (A) Estibina, SbH_3 (g), (B) Estannano, SnH_4 (g), (C) Arsina, AsH_3 (g), y (D) SbH_3 (g) + SnH_4 (g) + AsH_3 (g). Los espectros (A, B y C) fueron obtenidos a partir de soluciones de 10 mg L^{-1} de c/u de los elementos, mientras que el (D) se obtuvo a partir de una solución con un contenido de 10 mg L^{-1} de los tres elementos [26].

blancos es muy limpia, y iii) la posibilidad de utilizar celdas con grandes pasos ópticos, que se traduce en una mejora importante en la sensibilidad del sistema.

La generación de fases gaseosas en línea con detección vía IR-TF, en la actualidad es un campo de investigación abierto con enorme potencialidad. En ese punto recuerda el auge que tuvo el acoplamiento de la GH con las diversas técnicas de espectroscopía atómicas. En este caso particular, el éxito se debe a que la conversión del analito a una forma gaseosa permite -entre otras cosas- evitar la etapa de la nebulización neumática (el talón de Aquiles de las técnicas de espectroscopía atómicas con llama), con las pérdidas correspondientes del analito [49,52]. En el caso de la detección por IR-TF las razones ya han sido ampliamente expuestas.

A lo largo de este artículo, se han descrito diversas estrategias que han utilizado los investigadores para la conversión del analito a formas volátiles. Estos trabajos pueden ser agrupados bajo tres filosofías distintas, a saber:

a) Volatilización del analito mediante una etapa de calentamiento.

En este caso se plantea la volatilización del analito así como la volatilización total o parcial de la matriz.

Volatilización completa de la muestra: En esta estrategia, la etapa de calentamiento conlleva la volatilización total y completa de la muestra (analito y matriz). La determinación de etanol en cloroformo [8], el análisis de benceno, tolueno y MTBE en gasolinas [19], así como el análisis de los solventes de pinturas [20], representan buenos ejemplos de esta estrategia.

Volatilización parcial de la muestra: En este caso el procedimiento involucra la volatilización completa del analito, y solo parcial de la matriz. La determinación de etanol en bebidas alcohólicas [15] representa un excelente ejemplo de esta estrategia. En este caso, bajo las condiciones experimentales de trabajo -en particular la temperatura del reactor- el analito (etanol) se volatiliza en forma completa, pero la matriz lo hace solo de forma parcial. De esta forma, los azúcares -que presentan un serio efecto interferente en la deter-

Tabla 4
Características analíticas de línea de determinación de Sb, Sn y As utilizando el acoplamiento AF-GH-IRTF

| Calibration simple (individual) ^a | | | | | | | |
|--|--|----------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Elemento | Ecuación ^c | r ^d | Rango lineal (mg L ⁻¹) | LD ^e (mg L ⁻¹) | LQ ^f (mg L ⁻¹) | DER ^g (%) | DER ^h (%) |
| Sb | $[dA/dv]_{1893} = 1.8 \times 10^{-5} + 0.00385 [Sb]$ | 0.9998 | 0 - 125 | 0.25 | 0.8 | 0.2 | 1 |
| As | $[dA/dv]_{2125} = 2.5 \times 10^{-5} + 0.00085 [As]$ | 0.9993 | 0 - 600 | 1.2 | 4 | 0.3 | 2.5 |
| Sn | $[dA/dv]_{1904} = 5.0 \times 10^{-5} + 0.00355 [Sn]$ | 0.9999 | 0 - 150 | 0.3 | 1 | 0.2 | 1.2 |
| Calibración multielemental ^b | | | | | | | |
| Elemento | Ecuación ^c | r ^d | Rango lineal (mg L ⁻¹) | LD ^e (mg L ⁻¹) | LQ ^f (mg L ⁻¹) | DER ^g (%) | DER ^h (%) |
| Sb | $[dA/dv]_{1893} = 5 \times 10^{-5} + 0.00320 [Sb]$ | 0.9998 | 0 - 200 | 0.3 | 1 | 0.15 | 1.3 |
| As | $[dA/dv]_{2125} = 2 \times 10^{-5} + 0.00082 [As]$ | 0.9995 | 0 - 750 | 1.2 | 4 | 0.35 | 2.2 |
| Sn | $[dA/dv]_{1904} = 8 \times 10^{-5} + 0.00355 [Sn]$ | 0.9997 | 0 - 150 | 0.3 | 1 | 0.2 | 0.8 |

^a Soluciones estándar individuales para cada elemento. ^b Soluciones estándar preparadas con los tres elementos. ^c $[dA/dv]$ representa la medida pico-valle de la derivada de primer orden de la banda analítica, y C representa la concentración expresada en mg L⁻¹. ^d r: coeficiente de correlación. ^e LD: límite de detección (3 σ). ^f LQ: límite de cuantificación (10 σ). ^{g, h} Desviación estándar relativa calculada para 5 medidas independientes de una solución de 50 y 10 mg L⁻¹, respectivamente.

minación del etanol por IR-TF. no pasan a la fase gaseosa. En el caso de la sangre completa [17], sucede un fenómeno similar, permitiendo la separación del etanol de las proteínas y muchos otros componentes de la matriz.

b) Generación en línea de una fase gaseosa mediante una reacción química.

Esta estrategia permite, en principio, la separación del analito de la matriz. Los problemas relacionados a esta estrategia, se relacionan básicamente con la reacción química involucrada (problemas termodinámicos y cinéticos); y a la solubilidad del producto gaseoso en la solución. La determinación de carbonatos vía su conversión a dióxido de carbono [21-24], así como la determinación de nitritos mediante su conversión a óxido

nitrico, son ejemplos representativos de esta estrategia [38, 39].

c) La generación de hidruros como una vía para la generación de fases gaseosas en línea.

Esta propuesta permite, en principio, una vía alternativa para la determinación de los elementos formadores de hidruros. En rigor, la generación de hidruros es -conceptualmente- un mecanismo para la conversión del analito a una forma gaseosa, mediante una reacción química. Sin embargo, dada la importancia de la técnica "Generación de Hidruros", es conveniente considerarla como una estrategia particular, y como tal se trató en el artículo.

El uso de la espectrometría IR-TF como un detector sensible, selectivo y simultáneo para los

elementos formadores de hidruros abre un fascinante abanico de posibilidades a esta poderosa técnica instrumental: "Generación de fases gaseosas-IR-TF". En este caso, más que establecer una comparación con otras técnicas de detección (Espectroscopia de fluorescencia, emisión y absorción atómicas; y espectrofotometría de absorción molecular en el ultravioleta), vale la pena resaltar sus enormes potencialidades que oferta, entre las que destacan: la posibilidad de un análisis simultáneo (no secuencial) en tiempo real, y la posibilidad simple y directa de visualizar a través del espectro de absorción la presencia de interferencias de tipo espectral.

En lo referente a la sensibilidad, la disponibilidad de celdas de reflexiones internas y el uso de etapas de preconcentración permiten sensibilidades y límites de detección comparables a las técnicas atómicas. Por otra parte, las limitaciones y problemas -además de su actividad en el IR- son las inherentes a la técnica de la generación de hidruros propiamente, las cuales están presentes y se manifiestan independientemente de la técnica de detección seleccionada.

La generación de fases gaseosas ya sea por volatilización de la muestra o mediante una reacción química representa un campo de investigación totalmente abierto, y que puede tener aplicación en cualquier tipo de muestras. Los ejemplos que han sido descritos a lo largo de este artículo, así lo demuestran.

En la actualidad, existen muy pocos laboratorios en el mundo que utilizan esta fascinante técnica analítica (GFG-FT-IR) en sus propuestas y desarrollos metodológicos, muy probablemente por los mismos argumentos que inhibieron el desarrollo de la espectrometría infrarroja como técnica de cuantificación durante muchos años. Sin embargo, desde comienzos de la década de los 90, las aplicaciones analíticas cuantitativas de la espectrometría IR-TF en fase líquida han experimentado un crecimiento de tipo exponencial [5-7, 55]. La GFG. IR-TF es una técnica analítica joven, con menos de diez de historia. Sin embargo, en el panorama que se ha expuesto y debido a las grandes expectativas, posibilidades y potencialidades que ofrece, sin lugar a dudas veremos en los próximos años un crecimiento similar al que experimentó la espectrometría infrarroja en fase líquida.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT), por el soporte financiero brindado a través del proyecto S1-2000000815.

Referencias Bibliográficas

1. Skoog D.A., Leary J.L. "Análisis Instrumental", Mc Graw Hill-Interamericana de España, 4^{ta} Edición, Madrid (1994).
2. Coonley R.T. "Espectroscopia Infrarroja", Editorial Alambra, 1^{era} edición española, Madrid, España, (1979).
3. Ferraro J.R., Basile L.J. (Eds), "Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Application to Chemical Systems". Academic Press, New York, (1978).
4. de la Cruz C.I. "Principios operacionales y ventajas de IR-TF en Química Analítica". Revista de la Sociedad Venezolana de Química, Vol 24 No 1, (1990) 16-19.
5. Somsen G.W., Visser T. "Liquid Chromatography/Infrared Spectroscopy". Encyclopedia of Analytical Chemistry" (Ed.) R.A. Meyers, John Wiley & Sons, Chichester, pp. 1-20, 2000.
6. (http://deanet.it/vetrina_editori/Wiley%20Site/EAC/pdf/A5608-W.PDF)
7. Visser T. "Infrared Spectroscopy in Environmental Analysis". Encyclopedia of Analytical Chemistry" (Ed.) R.A. Meyers, John Wiley & Sons, Chichester, pp 1-22, (2000).
8. (http://deanet.it/vetrina_editori/Wiley%20Site/EAC/pdf/A0832-W.PDF)
9. Kölhead M., Lendl B., Karlberg B. "On-line detection in micro-volume systems". Analyst, Vol. 128 (2003) 2-6.
10. López-Anreus E., Garrigues S., de la Guardia M. "Vapour generation Fourier transform infrared spectrometry. A new analytical technique", Anal. Chim. Acta, Vol 308 (1995) 28-35.
11. Galignani M., Garrigues S., de la Guardia M. "Derivative Fourier Transform infrared spectrometric determination of ethanol in alcoholic beverages". Anal. Chim. Acta., Vol 287 (1994) 275-283.
12. Galignani M., Garrigues S., de la Guardia M. "Derivative Fourier Transform Infrared Spec-

- trometric determination of ethanol in beers". *Analyst*, Vol 119 (1994) 1773-1778.
13. Putzig C.I., Leugers M.A., McKelvy M.I., Mitchell G.E., Nyquist R.A., Papenfuss R.R., Yurga L., "Infrared Spectrometry". *Review. Anal. Chem.*, Vol 64 (1992) 270R-R302
 14. White R.L. "Gas Chromatography-Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Review. Appl. Spectrosc.*". *Review*, Vol 23 No 3-4 (1987) 165-245.
 15. Bacanu M., Dumitrescu P., Simu C. "Analysis of Gases (Molecular Hydrogen, Oxygen and Nitrogen) in Titanium Hydrides". *Review. Chim. (Bucarest)* Vol 40 (1989) 804-807.
 16. Price D., Horrocks A.R., Akalin M. "Use of Evolved gas Analysis to investigate the Gaseous Pirólisis Products from Flame Retarded Cotton and Polyester-Cotton Fabrics". *Anal. Proc.*, Vol 27 No 6 (1990) 148-150.
 17. Pérez-Ponce A., Garrigues S., de la Guardia M. Vapour generation-Fourier transform infrared direct determination of ethanol in alcoholic beverages, *Analyst*, Vol 121 (1996) 923-928.
 18. Pérez-Ponce A., Garrigues S., de la Guardia M. "Direct vapor generation Fourier transform infrared spectrometric determination of ethanol in blood", *Anal. Chim. Acta*, Vol 336, (1996) 123-129.
 19. Garrigues J.M., Pérez-Ponce A., Garrigues S., de la Guardia M. "Direct determination of ethanol and methanol in liquid samples by means of vapor phase-Fourier transform infrared spectrometry", *Vibr. Spectrosc.*, Vol 5 (1997) 219-228.
 20. Pérez Ponce A., Rambla F.J., Garrigues J.M., Garrigues S., de la Guardia M. "Partial least-squares-Fourier transform infrared spectrometric determination of metanol and ethanol by vapour-phase generation", *Analyst*, Vol 123 (1998) 1253-1258.
 21. López-Anreus E., Garrigues S., de la Guardia M. "Vapour generation-Fourier transform infrared spectrometric determination of benzene, toluene and methyl tert.-butyl ether in gasolines", *Anal. Chim. Acta*, Vol 333 (1996) 157-165.
 22. López-Anreus E., Garrigues S., de la Guardia M. "Simultaneous vapour phase Fourier transform infrared spectrometric determination of butyl acetate, toluene and methyl ethyl ketone in paint solvents", *Analyst*, Vol 123 (1998) 1247-1252.
 23. Pérez Ponce A., Garrigues S., de la Guardia M. "Determination of carbonates in waters by on-line vapor generation FTIR", *Vibr. Spectrosc.*, Vol 16 (1998) 61-67.
 24. Pérez Ponce A., Garrigues S., de la Guardia M., "Microwave-assisted vapour generation-Fourier transform infrared spectrometric determination of carbonates in waters", *Anal. Chim. Acta*, Vol 358 (1998) 235-243.
 25. Pérez Ponce A., Garrigues J.M., Garrigues S., de la Guardia M. "Vapour phase Fourier transform infrared spectrometric determination of carbonate in sediments", *Analyst*, Vol 123, (1998)1817-1821.
 26. Casella A.R., de Campos R.C., Garrigues S., de la Guardia M., Rossi A. "Fourier transform infrared determination of CO₂ evolved from carbonate in carbonated apatites", *Frezenius J. Anal. Chem.*, Vol 367 (2000) 556-561.
 27. Ayala C. "Acoplamiento de la generación de hidruros con la espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (IR-TF)". Tesis de Grado. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Mérida, Venezuela (2002).
 28. Galignani M., Ayala C., Brunetto M.R, Burguera J.L., Burguera M. "Flow analysis-Hydride generation-Fourier transform Infrared Spectrometry-A new analytical technique for the individual and simultaneous determination of Sb, As, and Sn ", *Analyst*, Vol 127 No 12 (2002)1705-1712.
 29. Galignani M., Ayala C., Brunetto M.R, Burguera M., Burguera J.L. "Flow analysis-Hydride generation-Fourier transform Infrared Spectrometric determination of antimony in pharmaceuticals", *Talanta*, Vol 59 (2002) 923-934.
 30. Galignani M., Garrigues S., de la Guardia M. "Direct determination of benzene in gasolines by flow injection Fourier transform infrared spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, Vol 274, (1993) 267-274.
 31. Galignani M., Garrigues S., de la Guardia M., Burguera M., Burguera J.L. "Comparative study of different approaches for the Flow Injection-Fourier Transform Infrared deter-

- mination of toluene in gasolines", *Talanta*, Vol 41 (1994) 739-745.
32. de la Guardia M., Galignani M., Garrigues S. "Flow Injection derivative Fourier Transform Infrared Determination of MTBE in gasoline", *Anal. Chim. Acta*, Vol 283, (1993) 543-550.
 33. Galignani M., Garrigues S., de la Guardia M. "Simultaneous Flow Analysis Fourier transform infrared determination of benzene, toluene and MTBE in petrol", *Analyst*, Vol 119 (1994) 653-657.
 34. Gómez-Carracedo M.P., Andrade J.M., Calviño M., Fernandez E., Prada D., Muniategui S. "Multivariate prediction of eight kerosene properties employing vapour-phase mid-infrared spectrometry". *Fuel* Vol 82 No 10 (2003) 1211-1218.
 35. Gómez-Carracedo M.P., Andrade J.M., Calviño M.A., Prada D., Fernandez E., Muniategui S. "Generation and MID-IR measurement of a gas-phase to predict security parameters of aviation jet fuel". *Talanta*, Vol 60 No 5 (2003) 1051-1062.
 36. Garrigues S., Andrade J.M., de la Guardia M., Prada D. "Multivariate calibrations in Fourier transform spectrometry for prediction of kerosene properties". *Anal. Chim. Acta*, Vol 317 (1995) 95-105.
 37. Andrade J.M., Garrigues S., de la Guardia M., Gómez-Carracedo M.P., Prada D. "Non-destructive and clean prediction of aviation fuel characteristics through Fourier transform-Raman spectroscopy and multivariate calibration". *Anal. Chim. Acta*, Vol 482 No 1 (2003) 115-128.
 38. B. Lendl, J. Frank, R. Schindler, A. Muller, M. Beck, J. Faist, *Anal. Chem.* Vol 72 (2000) 1645-1652.
 39. J. Max, M. Trudel, C. Chapados, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 226-232.
 40. Galignani M., Valero M., Sánchez A., Ayala C., Brunetto M., Burguera M., Burguera J.L. "Flow analysis-gaseous phase generation-Fourier transform Infrared Spectrometric determination of nitrite". 12th International Conference on Flow Injection Analysis (ICFIA-2003). December 2003, Mérida, Venezuela, Poster 1-4. Book of Abstract: Pg 78.
 41. Galignani M., Valero M., Ayala C., Brunetto M.R., Sanchez A., Burguesa J.L., Burguesa M., "Flow analysis-vapor phase generation-Fourier transform infrared spectrometric determination of nitrites". *Talanta* (2004) In press.
 42. Nakamoto K. "Infrared Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, (1986).
 43. Doring J.R. (Ed); *Analytical Applications of Fourier transform Infrared Spectroscopy to Molecular and Biological Systems*; Reidei, London, 1986.
 44. Galignani M. Resultados no publicados
 45. Pérez-Ponce A., Garrigues S., de la Guardia M. "Direct determination of SO₂ in must and wines by vapour phase Fourier transform infrared spectrometry". *Química Analítica*, Vol 19 No 3 (2000) 151-158.
 46. Kargosha K., Khanmohammadi M., Ghadiri M. "Vapour phase Fourier transform infrared spectrometric determination of thiourea". *Analyst* Vol 126 No 8 (2001) 1432-1435.
 47. Casella A.R., Garrigues S., de Campos R.C., de la Guardia M. "Fourier transform infrared spectrometric determination of ziram". *Talanta*, Vol 54 (2001) 1087-1094.
 48. Pinillos S.C., Sanz Asencio J., Galbán Bernal J. "Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium by gas phase-diode array molecular absorption spectrometry, after pre-concentration in a cryogenic trap". *Anal. Chim. Acta.*, Vol 300 (1995) 321-327.
 49. Cabredo S., Galbán J., Sanz J. "Simultaneous determination of arsenic, antimony, selenium and tin by gas phase molecular absorption spectrometry, after two step hydride generation and pre-concentration in a cold trap system". *Talanta*, Vol 46 (1998) 631-638.
 50. Sanz Asencio J., Martínez Soria M.T., Plaza Medina M., Pérez Clavijo M. "Simultaneous determination of organotin compounds by hydride generation-gas phase molecular absorption spectrometry". *Talanta* Vol 54 (2001) 953-962.
 51. Dedina J., Tsalev D.L. "Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", Wiley, Chichester, (1995), pp151-180.

52. Cámara C. "Cámara de grafito y Generación de Hidruros en Espectroscopia Atómica". Serie Química Analítica: "Espectroscopia Atómica Analítica", Capítulo 6. M. Blanco, V. Cerdà, y A. Sanz Medel Eds., Publicaciones de la Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, España, (1990). pp, 237-257.
53. Fang Z. "Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry". Cap. 6. John Willey & Sons, Chichester, England, (1995), pp. 106-130.
54. Didina J, "Flow methods in gas-liquid separations". In "Flow Analysis with Atomic Spectrometric detectors". Analytical Spectroscopy Library. Volume 8. A. Sanz Medel Eds. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (1999), Cap. 8, pp 237-273.
55. Aleksey A.B., Liebermann H.P., Lingott R.M.; Blusdsky O., Buenker R.S. "The spectrum of antimony hydride: An ab initio configuration interaction study employing a relativistic effective core potential". J. Chem. Phys., Vol 108 (1998) 7695-7706.
56. Krivtum V.M., Kuritsyn Y.A., Snegirev E.P. "Observation of IR spectra of the unstable PbH_4 molecule". Vol 2 (1999) 55-58.
57. Gallignani Máximo. "Flow analysis-Fourier transform Infrared Spectrometry (FIA-FTIR)". A powerful and interesting analytical technique". 12th International Conference on Flow Injection Analysis (ICFIA-2003). December 2003, Mérida, Venezuela. Plenary Lecture. PL-14. Book of Abstract: Pg 34.

Recibido el 12 de Enero de 2004

En forma revisada el 14 de Febrero de 2005