

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Área de Química

AVANCES EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA, 2014



Trabajos en extenso

24 al 26 de septiembre
Ciudad de México, D.F.

INTERNATIONAL YEAR OF CRYSTALLOGRAPHY



COMITÉ EDITORIAL

Elaboración: María Teresa Castañeda Briones
Margarita Chávez Martínez
Erasmus Flores Valverde
Teresa Merchand Hernández
María Rita Valladares Rodríguez

Diseño: David Cruz Peralta

Asesores Técnicos: Juan Manuel Galindo Medina
Azalea Idalid Martínez Pérez

ISBN: En trámite

Año: 2014

La realización fue en las oficinas del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

La edición estuvo a cargo del Comité Editorial del V Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química con una producción de 200 ejemplares en formato digital.

La responsabilidad del contenido de cada trabajo en extenso es de los autores.

CONTENIDO

Directorio.....	I
INSTITUCIONES ORGANIZADORAS	II
PATROCINADORES.....	III
COMITÉ ORGANIZADOR.....	IV
PRÓLOGO	V
EDITORIAL	VI
SEMBLANZAS DE LOS CONFERENCISTAS	VII
COMITÉ DE ARBITRAJE.....	XII
ACTIVIDADES PRECONGRESO	XX
CONFERENCIAS MAGISTRALES.....	XXII
PROGRAMA.....	XXIII
MAPA DE LA UAM-AZCAPOTZALCO.....	LV
TRABAJOS EN EXTENSO POR TEMÁTICA.....	1
EDUCACIÓN QUÍMICA	2
QUÍMICA AMBIENTAL.....	157
Química del agua	158
Química ambiental.....	216
Química analítica	414
Química de suelos.....	524
QUÍMICA DE MATERIALES Y CIENCIAS AFINES	540
Ciencias afines	541
Catálisis	547
Cerámicos	625
Cristaloquímica	669
Electroquímica	681
Fisicoquímica	728
Ingeniería química	744
Metaloquímica	783
Minerales	790
Nanoquímica	802
Polímeros	838
Química inorgánica	872

Química orgánica	896
Química de superficies	948
Química teórica	956
QUÍMICA DE LA VIDA	983
Bioquímica	984
Biotecnología	1026
Microbiología	1086
Química de alimentos	1161
Química de medicamentos y salud	1231
Química de productos naturales	1263

AUTOMATIZACIÓN DE UN MÉTODO CINÉTICO-CATALÍTICO CON DETECCIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA LA DETERMINACIÓN DE Mn^{2+} EN AGUA

Chaparro Carrillo Laura Lizeth^{1,2}, Ferrer Trovato Laura Daniela²,
Leal Quezada Luz Olivia¹, Cerdà Martín Víctor²

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV).
Av. Miguel de Cervantes No.120, CP 31109, Chihuahua, Chih., México.

²Universidad de las Islas Baleares, Departamento de Química.
Carretera Valldemossa km 7.5. CP 07122, Palma de Mallorca, España.

luz.leal@cimav.edu.mx

RESUMEN

Se presenta un nuevo método totalmente automatizado para la medición de manganeso en muestras de agua. La metodología se fundamenta en el efecto catalítico de Mn^{2+} sobre la oxidación de tirón con peróxido de hidrógeno en presencia de Pb^{2+} como activador. Las técnicas de análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA) y Lab-On-Valve (LOV) permiten la completa automatización del método. El sistema MSFIA-LOV está acoplado a una celda de flujo de largo paso óptico (LWCC), que a su vez está conectada a un detector UV-Vis, para la medición de Mn^{2+} a 445 nm. El límite de detección alcanzado fue de $0.01 \mu g L^{-1}$. El rango lineal de trabajo fue $0.03-30 \mu g L^{-1}$ y la repetitividad (Desviación Estándar Relativa, RSD) de 1.4%. El método fue validado a través del análisis de una muestra de referencia certificada de agua de mar, CASS-4. Además, se aplicó satisfactoriamente para la determinación de Mn^{2+} en muestras ambientales de agua de mar, de grifo y mineral.

Palabras clave: Manganeso, cinético-catalítico, tirón, MSFIA-LOV

ABSTRACT

A new fully automated method for measurement of manganese in water samples is presented. The methodology is based on the catalytic effect of Mn^{2+} on the oxidation of tiron with hydrogen peroxide in presence of Pb^{2+} as an activator. The flow analysis techniques multisyringe flow injection analysis (MSFIA) and lab on valve (LOV) allow full automation of the method. The MSFIA-LOV system is coupled to a flow cell optical of long path length (LWCC), which in turn is connected to a UV-Vis detector measuring at 445 nm. The detection limit was reached $0.01 \mu g L^{-1}$. The linear range was $0.03-30 \mu g L^{-1}$ and a repeatability of 1.4% RSD (Relative Standard Deviation). The method was validated by analyzing a certified reference sample of seawater CASS-4. Moreover, the proposed method was applied successfully for the determination of Mn^{2+} on environmental samples of seawater, tap water and mineral water.

Keywords: Manganese, kinetic- catalytic, tiron, MSFIA-LOV

INTRODUCCIÓN

El manganeso es uno de los oligoelementos más estudiados en el medio marino. Se considera que es el 12° elemento más abundante en la biosfera. La concentración de manganeso en la corteza del océano es aproximadamente 60% mayor que en territorio continental (Marbaniang, 2012). En aguas naturales varía de 0.1 hasta 130 $\mu\text{g L}^{-1}$, en aguas marinas de 0.03 a 0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ y en agua de grifo hasta 1 mg L^{-1} (Pearson et al., 2005). La presencia de manganeso disuelto en los océanos se debe a causas como: sedimentos de plataforma continental, sistemas hidrotermales, escorrentía continental, disoluciones de las partículas eólicas en aguas superficiales (p.ej. pesticidas), etc. Altas concentraciones en el agua de mar, pueden interferir en una amplia variedad de procesos bioquímicos (Soto-Neira et al., 2011). Su comportamiento es similar al del hierro y por lo general, en el agua es más difícil de controlar el manganeso que el hierro. Además, se ve implicado en reacciones de transferencia electrónica en las que el oxígeno está presente y puede llevar a la formación de oxi-radicales tóxicos. Por lo tanto, el análisis de trazas de Mn es de gran importancia tomando en cuenta lo tóxico que puede ser cuando la ingesta dietética es significativamente mayor (Colombini y Fuoco, 1983; Aguilar-Islas et al., 2006; Soto-Neira et al., 2011).

Los métodos cinéticos catalíticos son de los más atractivos para el análisis de trazas de metales, ya que ofrecen una alta sensibilidad y simplicidad. La determinación analítica de iones metálicos a niveles ultra traza, cuando éstos actúan como un catalizador puede ser llevada a cabo con una instrumentación sencilla. Las técnicas de análisis en flujo, utilizadas como sistemas de introducción y pre-tratamiento de muestra, permiten la total automatización de los métodos analíticos y presentan ventajas tales como la minimización de los volúmenes de muestra y de reactivos, la disminución de los tiempos de análisis y sus costos, un aumento de la reproducibilidad y una disminución de la manipulación de muestras y reactivos, aumentando así la seguridad del analista. El análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA) combina la ventaja de emplear el modo multicanal de las bombas peristálticas con el pulso constante y la entrega de volúmenes exactos propios de las bombas tipo pistón. El elemento básico del MSFIA es una bureta multijeringa que permite el movimiento simultáneo de cuatro jeringas, que están conectadas en bloque, lo que hace que se muevan simultáneamente. Cada jeringa cuenta con una válvula solenoide de tres vías colocada en la cabeza de la misma, lo que permite direccionar el flujo en 2 direcciones: ON y OFF. Esto aumenta la versatilidad de la técnica y reduce el consumo de reactivos (Cerdà et al., 2014).

El sistema Lab on valve (LOV) es una pieza con un canal central que conecta con canales laterales, montada encima de una válvula de selección, que facilita la manipulación de micro-volúmenes de muestra y reactivos (Ruzicka y Hansen, 2008). Por otra parte, las técnicas MSFIA y LOV son especialmente adecuadas para la minimización del consumo de reactivos (y por lo tanto de residuos, cumpliendo con los principios de la química verde), debido a que los reactivos son impulsados al sistema solo cuando son necesarios, y permitiendo el desarrollo de sistemas totalmente automatizados con una alta frecuencia de análisis.

La celda de flujo de largo paso óptico (LWCC) irradia la muestra axialmente a través de tubería de fibra óptica conectada a una fuente de luz y a un detector. Esto permite mejorar la sensibilidad y los límites de detección (Gimbert y Worsfold, 2007).

El objetivo de este trabajo es desarrollar un sistema totalmente automatizado basado en una reacción cinético-catalítica para la determinación de manganeso en agua con detección espectrofotométrica.

METODOLOGÍA

Este método se basa en el efecto catalítico del Mn^{2+} sobre la oxidación del tirón con peróxido de hidrogeno en presencia de Pb^{2+} como activador. El sistema cuenta con una resina Dowex, que tiene afinidad por el manganeso, para eliminar efectos de matriz y posibles interferentes. La reacción es colorimétrica a un pH básico.

Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Las soluciones acuosas se prepararon utilizando agua Millipore. Las soluciones estándar de Mn^{2+} y Pb^{2+} se prepararon diariamente por dilución de una solución madre de $1000 \mu g L^{-1}$ (Scharlau) en $0.01 mol L^{-1}$ de ácido nítrico (HNO_3 , Scharlau). El reactivo tampón fue preparado con bórax ($B_2Na_2O_7 \cdot 10H_2O$) (Acros) ajustándose el pH a 10 con amonio (28%, Scharlau) y en mezcla con el 2,2-bipiridil (Fluka) en una sola solución. 4,5-dihidroxi-1-3 bencenodisulfónico ácido monohidratado de sal disódica o Tirón (Fluka) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (30%, Scharlau) se prepararon diariamente. La resina Dowex 50 WX8 se renovó cada 30 inyecciones de muestra. El estudio de interferencias fue realizado con soluciones estándar de $1000 mg L^{-1}$ (Scharlau) de: Ca^{2+} , Mo^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , preparadas a partir de sales de: $Ca(NO_3)_2$, $Mo(NO_3)_2$, Na_2Fe , $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $AlN_3O_9 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$. La cristalería utilizada para la preparación de muestras y reactivos se colocó en ácido nítrico al 10% durante al menos 24 h y se enjuagó con agua Millipore antes de su uso.

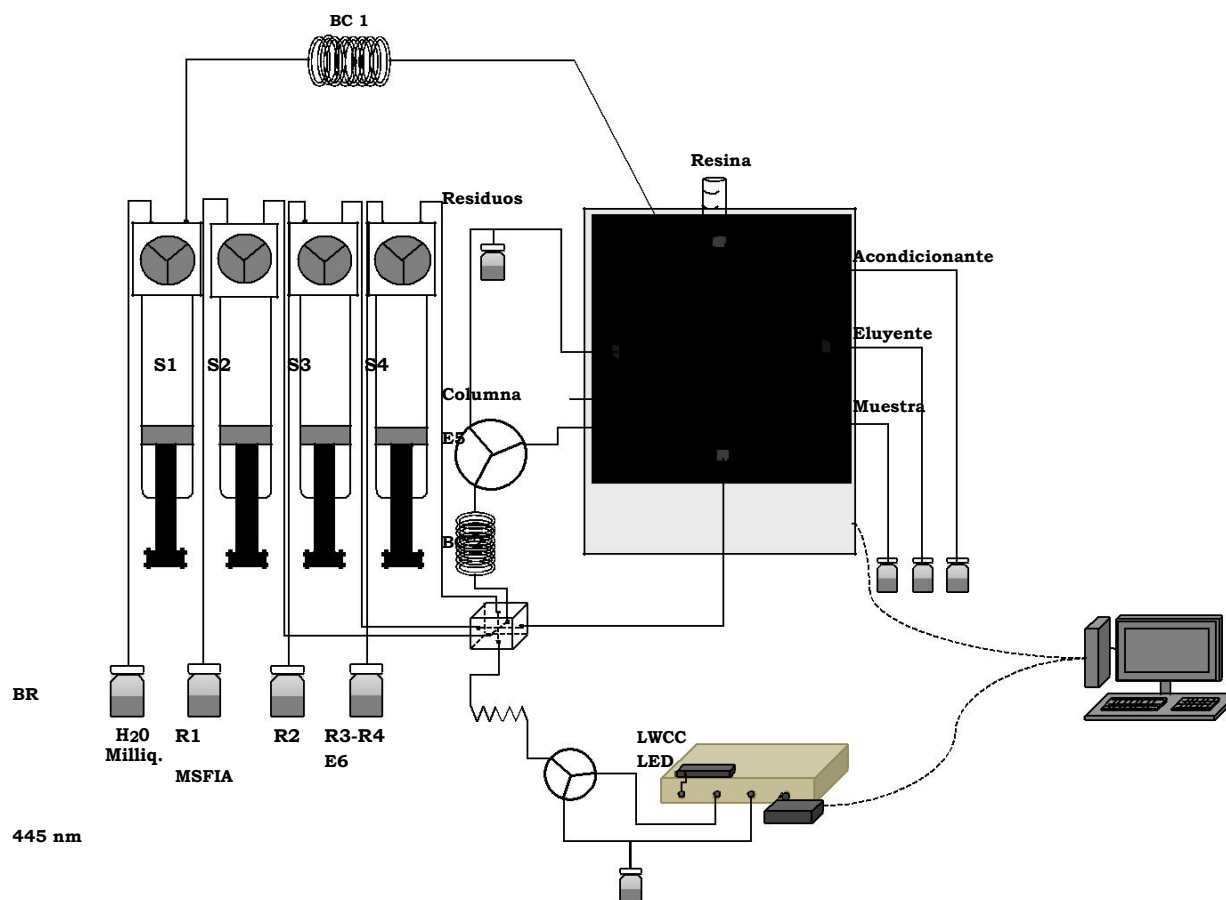
Muestras

El método propuesto fue aplicado a muestras de agua de mar, de grifo y mineral. Las muestras de agua de mar fueron filtradas y acidificadas con HNO_3 $0.01 mol L^{-1}$ previo a su inyección al sistema, mientras que las de grifo y mineral sólo se acidificaron.

El material de referencia certificado, agua de mar, CASS-4 (Consejo Nacional de Investigación de Canadá), se inyectó directamente debido a que ya está acidificada.

Procedimiento

El esquema del sistema MSFIA-LOV-UV-Vis se muestra en la Figura1. El procedimiento para la determinación de manganeso puede resumirse de la siguiente manera: la aspiración e inyección de los reactivos se realiza mediante la jeringa 1 (S1), la cual está conectada al puerto central del dispositivo LOV mediante un bucle de carga (BC). Como primer paso, se rellena la columna con la resina (puerto 8), luego ésta es acondicionada; el reactivo acondicionante ($0.001 mol L^{-1} HNO_3$) es aspirado del puerto 4 e inyectado a través de la resina, y direccionado al puerto de residuos a través de la válvula de conmutación E5 localizada a la salida de la columna. Luego la muestra es aspirada desde el puerto 2 e inyectada a través de la columna y direccionada al depósito de residuos. Desde el puerto 3, se aspira $2.74 mol L^{-1} HNO_3$ que es inyectado a través de la columna para la elución del manganeso, y almacenarlo en el bucle de carga 2 (BC2). Posteriormente es realizada una inyección simultánea de los reactivos que se encuentran en las jeringas S2-S4 (S2- H_2O_2 ; S3-tirón; S4-buffer/bipiridil) y el eluyente, todos inyectados a través del conector de seis vías para su mezcla dentro del bucle de reacción (BR). Una vez mezclados, el bolo de muestra y reactivos es impulsado a través del puerto 1 con agua Millipore para su paso a través de la celda LWCC y su subsecuente detección a 445 nm.



Residuos

Figura 1. Sistema automatizado MSFIA-LOV-UV-Vis para la determinación de Mn^{2+} . BC: bucle de carga; BR: bucle de reacción; Sx: jeringas; Ex: válvulas solenoides; R1: H_2O_2 ; R2: tirón; R3: buffer-bipiridil

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Respuesta analítica

Basándose en trabajos previos (Gómez et al., 1991), la absorbancia neta fue obtenida con la absorbancia del blanco (reacción sin manganeso y con Pb^{2+}) menos la absorbancia del Mn^{2+} (muestra/estándar), usando como señal analítica la altura de pico. La prueba anterior se llevó a cabo para establecer la función del plomo en la reacción. Como primera prueba se realizó la reacción del tirón y el peróxido de hidrógeno en presencia de Pb^{2+} sin manganeso. La acción de esta reacción no procede para una medición a 445 nm. Como segundo paso se midió el efecto de la oxidación del peróxido de hidrógeno y el tirón pero solo en presencia del Mn^{2+} como catalizador, lo cual resultó una reacción de cinética lenta. Finalmente, se midió el efecto de oxidación de la misma en presencia de Mn^{2+} y Pb^{2+} , dándose una señal analítica de respuesta rápida y con más sensibilidad.

Por lo tanto, las mediciones para el análisis de Mn^{2+} se realizaron en presencia de Pb^{2+} ya que éste no afecta el análisis de manganeso a la longitud de onda establecida pero ayuda a acelerar la reacción para una medición más sensible y rápida.

Optimización

Efecto de la concentración del bórax

Se probaron diferentes concentraciones de bórax, de 0.02 a 0.08 mol L⁻¹ ajustando el pH a 10, quedando como resultado la concentración de 0.05 mol L⁻¹ como se muestra en la Figura 2.

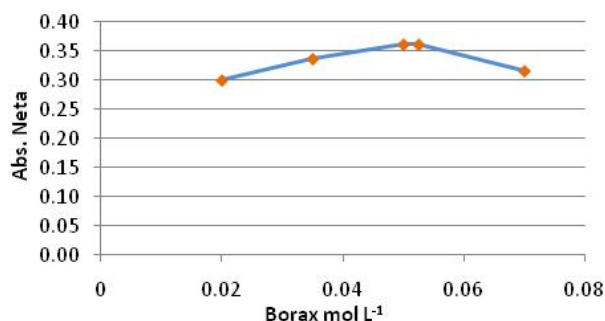


Figura 2. Efecto de la concentración de bórax en la señal analítica de Mn⁺²

Optimización de las concentraciones mediante diseño experimental

Para la optimización de las concentraciones de los reactivos restantes, se llevó a cabo un diseño experimental con ayuda del programa computacional *Statistica*. Primero se realizó un diseño factorial 2^k completo para un rango de estudio experimental de: biperidil (0.005-0.03 mol L⁻¹), peróxido de hidrogeno (0.02-0.4 mol L⁻¹), tirón (0.05-0.4 mol L⁻¹) y eluyente (0.7-3 mol L⁻¹ HNO₃). El diagrama Pareto (Figura 3) y la tabla ANOVA presentaron como resultados tres variables significativas, una interacción y la curvatura. En el caso del tirón, el efecto de la concentración no fue significativo dentro del dominio experimental estudiado, estableciendo su concentración en 0.005 mol L⁻¹.

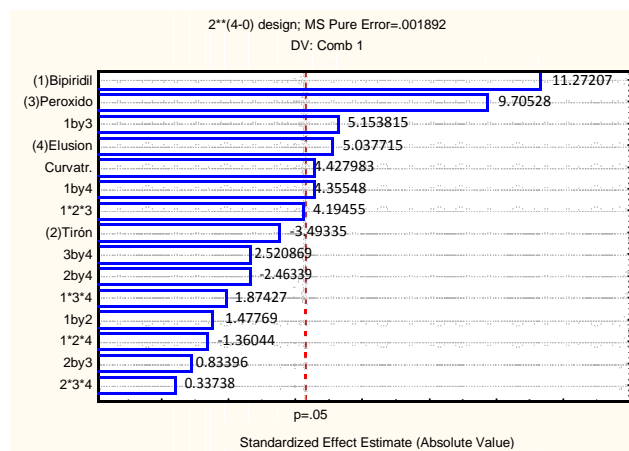


Figura 3. Diagrama de Pareto de efectos principales y de interacción entre las variables estudiadas

Luego un diseño de superficie de respuesta Central Compuesto fue realizado con las variables significativas. Los resultados se ajustaron a un modelo lineal/cuadrático con efectos + interacciones de segundo orden. Estos resultados se evaluaron mediante tabla de ANOVA, histograma de residuales y valores predichos vs observados. Los valores óptimos de las variables

se obtuvieron mediante un gráfico de deseabilidad para dos respuestas: la señal del blanco y la del estándar (Figura 4). Los valores críticos de las variables quedaron establecidos en: $0.0195 \text{ mol L}^{-1}$ para biperidil, 0.038 mol L^{-1} para H_2O_2 y 2.74 mol L^{-1} para el eluyente.

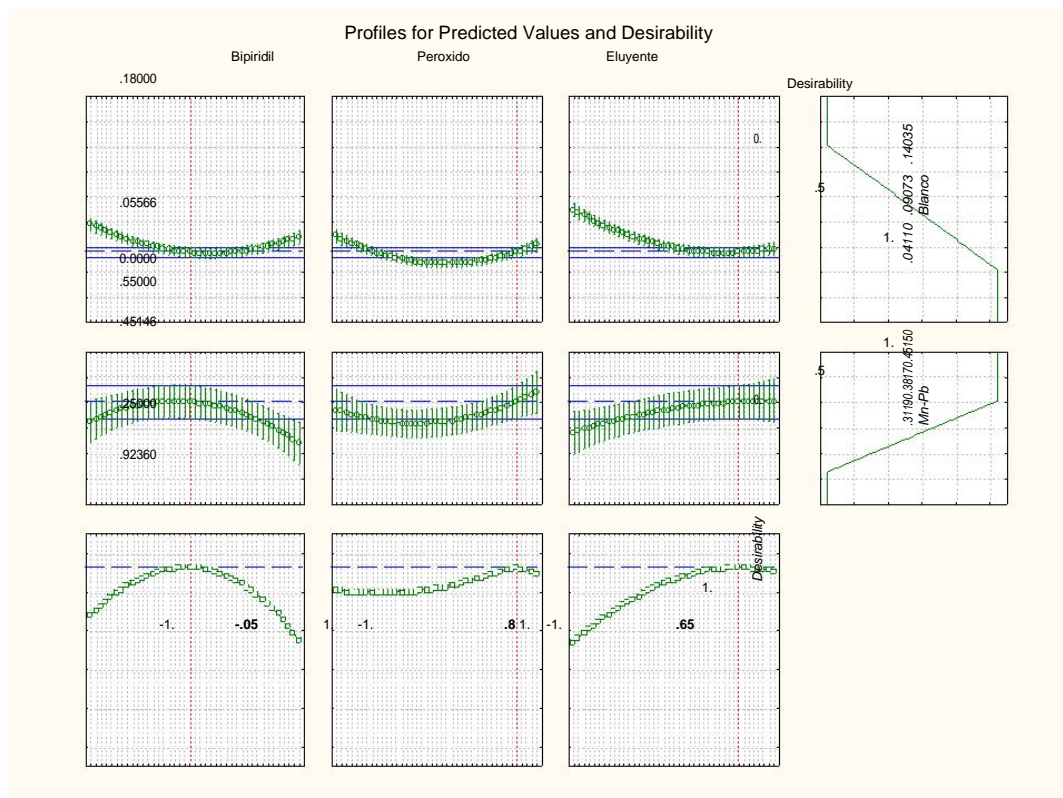


Figura 4. Gráfico de deseabilidad para cada una de las variables estudiadas

Optimización de volúmenes de reactivos y caudal de inyección

Los volúmenes experimentados para cada reactivo se probaron en un rango de 0.1 a 1.5 mL. Se inyectaron al sistema combinaciones de estos volúmenes para cada reactivo, teniendo como resultado los siguientes valores óptimos: 0.37 mL para tirón, 0.15 mL para el peróxido de hidrógeno y 0.75 mL para el buffer-bipiridil.

Para optimizar el volumen de elución, se estudiaron volúmenes de 1, 1.5, 1.75 y 2 mL. De acuerdo al porcentaje de recuperación del manganeso, el volumen óptimo del ácido eluyente fue de 1.5 ml de HNO₃ al 2.74 mol L⁻¹.

Para la optimización del caudal de inyección, considerando que los volúmenes son inyectados simultáneamente por el módulo MSFIA y no deben causar sobrepresión en el sistema, se probaron caudales de 1, 1.4, 1.7, 2 y 3 mL min⁻¹, siendo el óptimo de 2 mL min⁻¹. Las condiciones óptimas de operación se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones óptimas de operación del sistema

Flujo de muestra y reactivos	2 mL min ⁻¹
Tiempo de integración	8 ms
Bucle de muestra	600 cm (1.5 mm i.d.)
Bucle de muestra 2	21 cm (0.8 mm i.d.)
Bucle de reacción	600 cm (0.8 mm i.d.)
Volumen de muestra	1.5 mL
Volumen de acondicionante	2 mL
Volumen de elución	1.5 mL
Volumen del Tirón	0.37mL
Volumen H ₂ O ₂	0.15mL
Volumen Buffer-2,2-Bipiridil	0.75mL
Concentración Tirón	0.05 mol L ⁻¹
Concentración 2,2-Bipyridyl	0.0195 mol L ⁻¹
Concentración H ₂ O ₂	0.38 mol L ⁻¹
Concentración retención HNO ₃	0.01 mol L ⁻¹
Concentración elución HNO ₃	2.74 mol L ⁻¹
pH del búfer	10

Parámetros analíticos

Una vez establecidos los valores óptimos de las variables del sistema, se determinaron algunos parámetros analíticos. La curva de calibración para manganeso fue $y = 0.0013 + 0.014x$ como se muestra en la Figura 5. Se estableció el rango lineal de trabajo entre 0.033 y 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mn²⁺ alcanzándose un límite de detección (LD) de 0.010 $\mu\text{g L}^{-1}$. El LD fue calculado como $3 \sigma_b/S$, donde σ_b es la desviación estándar del blanco ($n=10$) y S es la pendiente de la curva. El límite de cuantificación (LC) obtenido es 0.033 $\mu\text{g L}^{-1}$ y fue calculado a partir de $10 \sigma_b/S$.

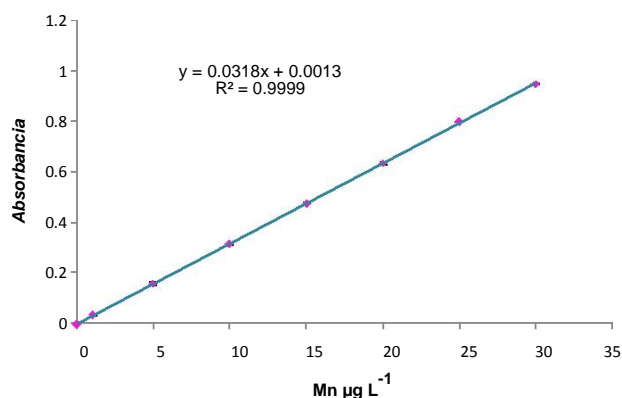


Figura 5. Curva de calibración para Mn²⁺

La repetibilidad y reproducibilidad (expresadas como desviación estándar relativa, RSD) fueron también calculadas. La repetibilidad se evaluó a partir de 10 inyecciones sucesivas de 15 µg L⁻¹ de manganeso, alcanzando una RSD de 1.4%, mientras que la reproducibilidad, calculada a partir de los resultados obtenidos en diferentes días de trabajo (n=5) fue de 1.4%, utilizando la misma solución estándar antes mencionada. La frecuencia de inyección calculada para el sistema propuesto es de 30 h⁻¹, los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros analíticos del método

PARÁMETRO	VALOR
Rango lineal	0.033-30 µg L ⁻¹
Límite de detección	0.010 µg L ⁻¹
Límite de Cuantificación	0.033 µg L ⁻¹
Frecuencia de Inyección	30 h ⁻¹
Reproducibilidad (%R.S.D.)	1.4
Repetibilidad (%R.S.D.)	1.4

Interferencias

Se realizó un estudio para evaluar el efecto de otros iones en la determinación de Mn²⁺ por el método propuesto. Se ha supuesto que un elemento no interfiere cuando la variación de absorbancia es inferior a ± 10%. Para este propósito, se prepararon una serie de soluciones que contenían 15 µg L⁻¹ de Mn²⁺, y se adicionaron diversos interferentes potenciales seleccionados principalmente por su presencia en el agua de mar. La Tabla 3 representa los resultados obtenidos de este estudio, mostrando que para los iones estudiados y dentro del rango de medición de manganeso, no hay interferencia de los mismos en la determinación analítica de manganeso mediante el sistema propuesto.

Tabla 3. Estudio de iones interferentes para Mn^{2+}

Iones adicionados	Límite de tolerancia ($\mu g L^{-1}$)
K^+ , Ca^{2+}	>10 000
Mg^{+2}	2 000
Cr^{3+}	1200
Mo^{4+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	1000
Cu^{2+}	700
Cd^{2+}	500
Zn^{2+}	400
Fe^{2+}	200

Validación del método propuesto

El método desarrollado fue validado a través del análisis de un material de referencia certificado (CASS-4, agua de mar). Los resultados obtenidos se compararon mediante una prueba de confiabilidad (prueba-T) con los valores de referencia y no se encontraron diferencias significativas para un nivel de confianza del 95%, tal como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Validación del método a través del análisis de una muestra certificada

Material de referencia certificado CASS-4 (agua de mar)	Valor certificado	Valor obtenido*
Manganeso ($\mu g L^{-1}$)	2.78 ± 0.19	$2.94 \pm 0.008(n=9)^a$

^aTres réplicas, y tres picos por cada réplica.

*Desviación estándar (DS), se calcula a partir del factor $k=2$ (intervalo de confianza 95%).

Análisis de muestras de agua

El método se aplicó con éxito en la determinación de Mn^{2+} en diferentes muestras de agua (de mar, de grifo y mineral) adicionando un estándar de concentración conocida. Se realizaron cuatro repeticiones para cada muestra, con y sin adición de estándar. Las recuperaciones obtenidas para el manganeso oscilaron entre 92 y 104%, como se muestra en la Tabla 4. No se presentaron efectos de matriz durante el análisis de las muestras.

Tabla 5. Aplicación del método a muestras de agua

Muestras	Mn ²⁺		
	Añadido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperación (%)
Agua de mar 1	0	1.51 \pm 0.0003	
	5	6.23 \pm 0.011	94
Agua de mar 2	0	0.80 \pm 0.0004	
	5	5.38 \pm 0.013	92
Agua de mar 3	0	0.92 \pm 0.0006	
	5	5.59 \pm 0.005	93
Agua de grifo	0	2.74 \pm 0.0004	
	5	7.91 \pm 0.007	104
Agua mineral	0	1.37 \pm 0.0006	
	1	6.22 \pm 0.0005	97

Los resultados se expresan como la media de cuatro determinaciones \pm desviación estándar

CONCLUSIONES

Se desarrolló un método totalmente automatizado, basado en el acoplamiento MSFIA-LOV, para la determinación de manganeso mediante una reacción cinético-catalítica. El uso de la celda de largo paso óptico coadyuvó a bajar el límite de detección. El método presentó ventajas tales como alta frecuencia de análisis y buena precisión en términos de repetitividad y reproducibilidad. El método propuesto se aplicó satisfactoriamente a muestras de agua, en las cuales las interferencias potenciales fueron eliminadas con el uso de la resina, que le aporta una alta selectividad. Este método es apto para su uso *in situ* en pruebas de campo, ya que además de ser automático, es compacto y puede ser portátil, lo que lo convierte en una herramienta útil para el monitoreo ambiental.

REFERENCIAS

- Aguilar-Islas A. M., Resing J. A., Bruland K. W. (2006). Catalytically enhanced spectrophotometric determination of manganese in seawater by flow-injection analysis with a commercially available resin for on-line preconcentration. *Luminol. Oceanogr.: Methods* 4: 106-113.
- Cerdà V., Ferrer L., Avivar J., Cerdà A. (2014). *Flow Analysis: A practical guide*, Elsevier (ed.), Amsterdam, p. 278.
- Colombini M. P. Fuoco R. (1983). Determination of manganese at ng mL levels in natural waters by differential pulse polarography. *Talanta* 30: 901-904.
- Gimbert L. J., Worsfold P. J. (2007). Environmental applications of liquid waveguide capillary cells coupled with spectroscopy detection. *Trends In Anal. Chem.* 26: 914-930.
- Gómez E., Estela J. M., Cerda V. (1991). Kinetic thermometric determination of traces of manganese by its catalytic effect on the reaction between tiron and hydrogen peroxide. *Journal of Therm. Ana.* 37: 195-202.

Marbaniang D.G. (2012). Spectrometric determination of manganese in ground water in shilling city using bismuthate oxidation method. *International Journal of Environ. Protect.* 2: 22-26.

Pearson G. F., Greenway G. M. (2005). Recent developments in manganese speciation. *Trends In Anal. Chem.* 24: 803-809.

Soto-Neira J., Zhu Q., Aller R. C. (2011). A new spectrophotometric method to quantify dissolved manganese in marine pore waters. *Marine Chem.* 127:56-63.

Ruzicka J., Hansen E. H. (2008). Retro-review of flow injection analysis. *Trends in Anal. Chem.* 27: 390-393.