

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

DETERMINACIÓN DE PLOMO EN MUESTRAS AMBIENTALES Y BIOLÓGICAS CON EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA Y DETECCIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA

Beltrán Piña Blanca Gladiana¹, Leal Quezada Luz Olivia¹
Ferrer Trovato Laura Daniela², Cerdà Martín Víctor³

¹Departamento de Energías Renovables y Protección del Medio Ambiente, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). Miguel de Cervantes 120, 31109, Chihuahua, Chih., México.

²Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, Cra. Valldemossa Km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, España.

luz.leal@cimav.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta un novedoso método para la determinación de plomo a niveles traza en muestras ambientales y biológicas. El sistema está basado en el uso de una técnica en flujo (Lab-On-Valve, LOV), para la extracción y pre-concentración de plomo. Se realizó una extracción en fase sólida (SPE) usando la resina Pb-resin, que se renueva de forma automática. La detección se llevó a cabo mediante un espectrómetro de fluorescencia atómica (AFS). El límite de detección fue de $0.0043 \mu\text{g L}^{-1}$. La repetitividad (Desviación Estándar Relativa, RSD) fue de 2.4%. El rango lineal de trabajo fue de $0.014\text{-}20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. La metodología fue validada mediante el análisis de muestras de referencia certificadas: SRM-1400 (cenizas de hueso), BCR-610 (agua de pozo) y SRM-2976 (tejido de almeja). Se analizaron muestras de agua, de pescado y de dientes humanos, alcanzando recuperaciones entre 90-110%.

Palabras clave: Plomo, extracción en fase sólida (SPE), Pb-resin, Lab-On-Valve (LOV)

ABSTRACT

A novel method for lead determination at trace levels in environmental and biological samples is presented. The system is based on the use of the Lab-On-Valve (LOV) flow technique, which allows the extraction and pre-concentration of lead by means of a solid phase extraction (Pb-resin), which is renewed automatically. An Atomic Fluorescence Spectrometer (AFS) was used for lead measuring. A detection limit of $0.0043 \mu\text{g L}^{-1}$ was reached. The repeatability (Relative Standard Deviation, RSD) was 2.4 %. The linear working range was $0.014\text{-}20 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb. The methodology was validated by analyzing certified reference samples: SRM-1400 (bone ash), BCR-610 (ground water) and SRM-2976 (mussel tissue). Lead determination was also carried out in samples of water, fish and human teeth, reaching recoveries between 90-110 %.

Keywords: Lead, Solid phase extraction (SPE), Pb-resin, Lab-On-Valve (LOV)

INTRODUCCIÓN

La presencia de plomo en el medioambiente se debe no solo a sus fuentes naturales, sino también a su amplio uso industrial, lo que conlleva a que este elemento entre dentro de la llamada *cadena biológica*, representando un serio problema a la salud humana debido a su alta toxicidad aún a concentraciones traza. Dentro de los innumerables problemas de salud que ocasiona este elemento se encuentran la anemia, el daño a riñones, daño al sistema nervioso central y al cerebro, así como la afectación en tejidos de hueso, debido a la afinidad del Pb en hueso (por su similitud química con el calcio), lo que ocasiona su acumulación (Sabarudin *et al.*, 2006).

En general la concentración de plomo en muestras de tipo ambiental (v.g. agua, alimentos) y biológicas (v.g. tejido de hueso, dientes) es baja. Esto hace que se requiera una etapa de pre-concentración del analito antes de su detección. La extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) es una técnica que provee de dos ventajas: la pre-concentración del analito y la eliminación de interferencias que causan otros metales presentes en las muestras, o incluso interferencias ocasionadas por la misma matriz de la muestra (Mohammadhosseini y Saber, 2006).

Las técnicas de análisis en flujo han sido utilizadas ampliamente para automatizar las etapas de pre-tratamiento de muestras (Cerdà *et al.*, 2014). La técnica Lab-On-Valve (LOV), empleada en este trabajo, funciona automáticamente, inyectando de modo secuencial, volúmenes del orden de microlitros. El dispositivo de impulsión es una jeringa (bomba tipo pistón) y la pieza que conforma el LOV se monta sobre una válvula de selección. Otra de sus características es que puede utilizarse en modo de “bead Injection” (BI), que involucra el uso de resinas suspendidas en el flujo y utilizadas como sistemas de extracción/pre-concentración. Una de las cualidades más notorias de este sistema es que permite la renovación automática de la resina (Ruzicka, 2000).

La Pb-resin es un material cromatográfico cuyas estructuras son éteres corona que tienen gran afinidad por el plomo. Además, este material ha demostrado ser estable y permite pre-concentrar grandes volúmenes.

Las técnicas de detección más comúnmente empleadas para el análisis de plomo son la espectrometría de absorción atómica, AAS (Tatsuya *et al.*, 2000); la espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado, ICP-MS (Tatsuya *et al.*, 2002); la espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado, ICP-AES (Sabarudin *et al.*, 2006); la voltamperometría (Wang *et al.*, 2009) y la espectrometría de fluorescencia atómica con generación de hidruros, HG-AFS (Tan y Huang, 2009).

Entre ellas, espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) ha sido ampliamente utilizada para el análisis de trazas de metales en agua de mar, sustancias biológicas y muestras agrícolas (Di Nezio *et al.*, 2004). Su acoplamiento con la generación de hidruros (HG), permite mejorar la sensibilidad de las técnicas analíticas, ya que la HG separa el analito de interés de la matriz, formando un hidruro. El hidruro de plomo, llamado plumbano (H_4Pb) es generado cuando la muestra en medio ácido se hace reaccionar con tetraborohidruro de potasio (Elçi *et al.*, 2009).

Así, el objetivo principal de este trabajo es desarrollar un método selectivo y sensible para la determinación de ultra-trazas de plomo por fluorescencia atómica en muestras ambientales y biológicas, utilizando extracción en fase sólida.

2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se utilizó agua desionizada lo largo de todos los experimentos realizados. Las soluciones estándar de plomo fueron preparadas a partir de un patrón madre de 1000 mg L^{-1} .

En la SPE se utilizó como eluyente una solución 1.3 mol L^{-1} de glicina (J.T. Baker), la cual se obtuvo pesando 9.75 g en 100 mL de agua desionizada. Para el acondicionamiento de la resina se utilizó HNO_3 1 mol L^{-1} (J.T. Baker INSTRA 99.9%). La concentración de ácido en las muestras se ajustó a esta molaridad.

Para la detección de Pb mediante AFS se prepararon los siguientes reactivos: se pesaron 5 g de tetraborohidruro de potasio (KBH_4 , Aldrich 98%), 1 g de KOH (J.T. Baker) y 7.5 g de ferricianuro de potasio (K_3FeCN_6 , J.T. Baker). Todos estos reactivos se diluyeron a un volumen de 500 mL de agua destilada. Como portador se utilizó HCl 0.18 mol L^{-1} (J.T. Baker INSTRA 36-38%). Ácido fluorhídrico (HF, EMSURE 48%) y HNO_3 fueron empleados en la digestión por microondas.

2.2 Preparación de muestras

Tres materiales de referencia fueron analizados: cenizas de hueso, SRM-1400 (Standard Reference Material of National Institute of Standards and Technology); agua de pozo, BCR-610 (Community Bureau of Reference of the European Commission) y tejido de almeja, SRM-2976 (NIST).

El BCR-610 fue introducido directamente en el sistema LOV-AFS sin ningún tratamiento de digestión, únicamente se ajustó la concentración a 1 mol L^{-1} de HNO_3 . Las muestras de agua, de pozo, potable y de presa, fueron preparadas de la misma manera.

Tres réplicas de 0.5 g del SRM-2976 fueron digeridas con 1.2 mL de HNO_3 concentrado y 3.8 mL de agua desionizada. El tiempo de digestión fue de 25 minutos. La preparación del SRM-1400, se llevó a cabo pesando 0.5 g de muestra por réplica ($n = 3$), seguida de la adición de 9 mL de ácido nítrico concentrado y 1 mL de ácido fluorhídrico. El tiempo de digestión fue de 15 minutos (método 3052 de la EPA, US Agency of Environmental Protection). Al término de cada digestión las muestras fueron filtradas y aforadas a un volumen de 10 y 25 veces su volumen inicial para el SRM-2976 y SRM-1400, respectivamente. Considerando el ajuste de la concentración a 1 mol L^{-1} de HNO_3 en cada muestra.

Las muestras de dientes tuvieron un tamaño de 3–5 mm de diámetro y un peso entre 0.09–0.2014 g. Fueron procesadas de igual forma que el SRM-1400. Por otra parte, 10 mL de HNO_3 fueron adicionados a las muestras de pescado antes de su digestión por microondas.

2.3 Construcción del sistema y acoplamiento de instrumentos

El sistema de impulsión es una jeringa de 10 mL (S1) (Hamilton, Switzerland), la cual se conecta mediante un bucle de carga (HC) de 11 mL (1.5 mm de diámetro interior (d.i.) y 6.3 m de longitud) al puerto central del LOV (Sciware Systems, Palma de Mallorca, España). El LOV es una estructura de metacrilato montada sobre una válvula de selección de ocho puertos laterales. Los microcanales del LOV tienen una dimensión de 1.5 mm d.i. y 20 mm de longitud, excepto la microcolumna la cual tiene 2.4 mm d.i. y 20 mm de longitud. El puerto central del sistema LOV se conecta con los puertos periféricos (1–8) de la unidad y aspira secuencialmente tanto los reactivos como la resina mediante el bucle de carga. A la salida de la microcolumna se colocó una válvula solenoide adicional, para direccionar los líquidos hacia el recolector de eluatos o hacia el desecho.

La resina es renovada automáticamente. Para evitar el escape de las perlas de la misma, se colocó un prefiltro de fibra de vidrio (Millipore) al final de la columna. Una válvula solenoide (VSo) (Crison Instruments) es utilizada a la salida de la columna para dirigir los reactivos hacia el desecho o hacia la recolección del eluato. La configuración de los puertos periféricos del LOV fue la siguiente: puerto 4 (desecho), puerto 5 (columna SPE), puerto 2 (muestra en 1 mol L⁻¹ de HNO₃), puerto 7 (solución eluyente y enjuague, glicina 1.3 mol L⁻¹), puerto 8 (solución para acondicionar la Pb-resin, 1 mol L⁻¹ de HNO₃), puerto 1 (reservorio de la Pb-resin). El sistema de tuberías o manifold fue construido con tubos PTFE de 1.5 mm de d.i. Todos los equipos son dirigidos y controlados automáticamente por el software *Autonalysis 5.0* (Sciware Systems). La Figura 1 muestra el esquema de los componentes utilizados para el acoplamiento de los instrumentos y el manifold del sistema LOV-AFS, los puertos utilizados y reactivos empleados.

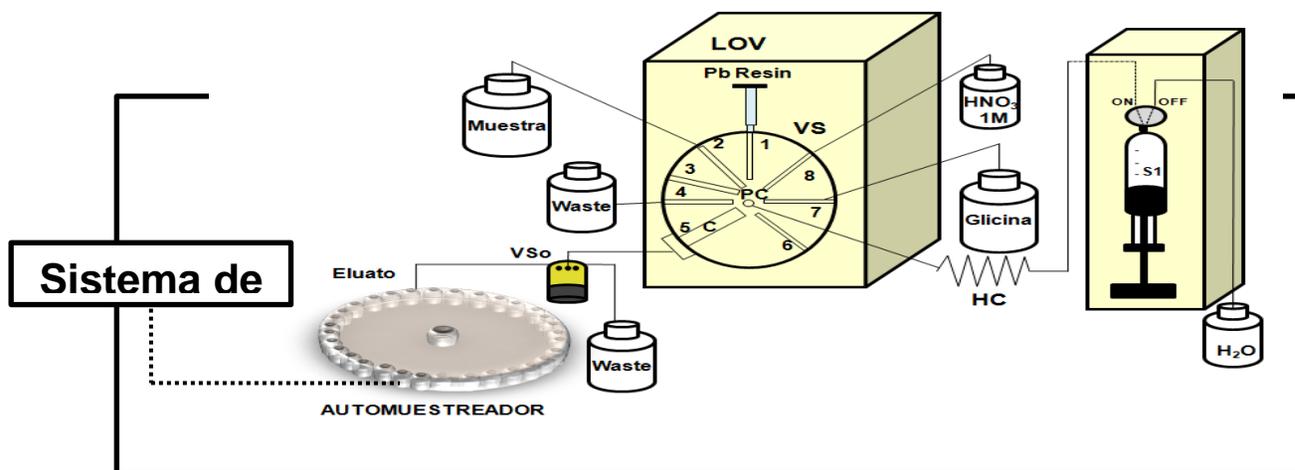


Figura 1. Esquema del sistema LOV-AFS para la determinación de plomo: (PC) puerto central; (C) columna; (VS) válvula de selección; (VSo) válvula solenoide; (HC) bucle de carga; (S1) jeringa 1

2.4 Equipo de fluorescencia atómica

Se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia atómica (AFS-610, Beijing Raileigh Analytic Instrument Corporation) para la medición de plomo. Este instrumento cuenta con un separador gas-líquido, que permite la separación del plumbano de la matriz acuosa de la muestra. Los parámetros de operación del AFS-610 se encuentran resumidos en la Tabla 1. Una súper-lámpara de cátodo hueco fue utilizada como fuente de radiación ($\lambda=283$ nm). En las mediciones, la bomba peristáltica impulsa la solución reductora (KBH₄) dentro del módulo de mezclado. La corriente del portador también es impulsada por la bomba peristáltica y entra dentro del bucle de almacenamiento. La corriente del portador empuja la muestra dentro del módulo o bucle de reacción, donde la generación del hidruro se lleva a cabo. Durante este proceso, el hidruro volátil del plomo (plumbano) y el gas hidrógeno generado en la reacción entran dentro del tubo del atomizador y esta mezcla es atomizada. La lámpara de alta intensidad emite su radiación sobre los átomos de plomo en estado fundamental y se emite la señal de fluorescencia, conocida como intensidad de fluorescencia, que es cuantificada en un tubo fotomultiplicador (detector). El equipo AFS cuenta con su propio software de fábrica.

2.5 Procedimiento

El procedimiento del método comienza cuando la resina Pb-resin, almacenada en un reservorio ubicado en la posición 1 del LOV, se carga en la micro-columna (puerto 5). La cantidad de resina utilizada para empaquetar la columna es de 0.604 g. Luego, 3 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} (puerto 8) son aspirados y dispensados en el puerto 5 para acondicionar la resina y así asegurar la retención del plomo en la misma. Posteriormente, se carga un volumen de muestra que variará en función del contenido de plomo de la misma (puerto 2) en el bucle de almacenamiento y se dispensa en la columna. Para llevar a cabo la optimización del método se cargó 1 mL de patrón en cada ensayo. Si el volumen de muestra es mayor que el volumen de elución, además de la extracción del analito se realizará una pre-concentración del mismo.

Durante la ejecución de estos pasos, la válvula solenoide (VSo) se encuentra en posición OFF, dirigiendo los reactivos hacia el desecho. Una vez que el Pb ha sido retenido en la resina, se procede a su elución aspirando 3 mL de una solución 1.3 mol L^{-1} de glicina (puerto 7). En este momento la válvula solenoide se conmuta a posición ON y el eluyente que pasó a través de la columna es dispensado hacia el recolector de fracciones. Así, el eluato es recolectado en tubos de polipropileno ubicados en un automuestreador (Figura 1). Finalmente, las muestras se llevan al equipo AFS para el análisis de Pb. Después de cada elución 1 mL de solución de enjuague (puerto 7) es cargado y dispensado en la columna con el objetivo de eliminar posibles residuos. Todas las mediciones de plomo fueron llevadas a cabo de forma Off-line.

2.6 Optimización de las condiciones experimentales

El diseño de experimentos es un método ampliamente utilizado para establecer los valores óptimos de las variables que afectan a un sistema (Bezerra *et al.*, 2008). El programa *Statistica 6.0* se utilizó para establecer el diseño de los ensayos y evaluar sus resultados. El equipo de fluorescencia atómica se usó como detector en cada experimento.

En este trabajo primero se llevó a cabo un screening mediante un diseño “full factorial design^k”, para seleccionar las variables que afectan significativamente al método, evaluando sus efectos más importantes e interacciones. Las variables que se consideran más importantes en la SPE fueron las siguientes: volumen de eluyente (rango de estudio: 3–4.5 mL), concentración de eluyente (rango de estudio: 0.1–1 mol L^{-1}), y caudal de retención (0.6–2 mL min^{-1}). Estos rangos fueron seleccionados de acuerdo a experimentos previos. La molaridad de retención se fijó desde un principio en 1 mol L^{-1} de HNO_3 como lo indican las especificaciones técnicas de la resina y en base a trabajos en donde la resina Pb-resin ha sido utilizada. Un total de 11 experimentos fueron llevados a cabo, incluyendo tres puntos centrales para estimar el error.

Una vez evaluados los resultados del screening, se llevó a cabo un diseño de superficie de respuesta para encontrar los valores críticos de cada variable. Así, se aplicó un diseño central compuesto (CCD) para dos de las variables estudiadas. Los resultados fueron evaluados mediante una tabla de ANOVA (significancia de cada variable, pérdida de ajuste, error puro), valores predichos vs. observados e histograma de residuales.

Tabla 1. Parámetros de operación del AFS-610

Parámetros	
AFS	
Temperatura del atomizador (°C)	Roomtemp.
Corriente de gas argón (mL min^{-1})	400
Tiempo para comenzar la lectura (s)	4
Tiempo de lectura (s)	22

Sistema FI	
Tiempo de carga de muestra (s)	8
Volumen de muestra (mL)	1.3
Caudal de carga de muestra (mL min ⁻¹)	8
Condiciones químicas	
KBH ₄ %(m/v)	1
HCl %(v/v)	1.5
K ₃ [Fe(CN) ₆] %(m/v)	1.5

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Condiciones óptimas de trabajo

Los resultados de screening (diagrama de *Pareto*, la tabla de ANOVA y el valor *p* de probabilidad) mostraron que todos los efectos de las variables fueron significativos dentro del dominio experimental estudiado, presentando una curvatura significativa. Sin embargo, el volumen de eluyente se fijó en 3 mL para futuros experimentos ya que quedó condicionado por los parámetros de operación del equipo de fluorescencia atómica.

Así, dos variables fueron optimizadas mediante superficie de respuesta (CCD): el caudal de retención (0.6–2 mL min⁻¹), y la concentración de eluyente (0.5–1.5 mol L⁻¹). Los resultados se ajustaron a un modelo de un polinomio lineal cuadrático con interacciones de tercer orden, con un ajuste de $r^2 = 0.9990$.

Finalmente, a un caudal de retención de 0.7 mL min⁻¹ y con una concentración de glicina de 1.3 mol L⁻¹, se obtuvo la mejor respuesta analítica para plomo. Estos valores se utilizaron a lo largo de todo el trabajo experimental.

3.2 Parámetros analíticos

Se construyó una curva de calibración con resultados estadísticamente satisfactorios como $y = 50x - 33$ ($r^2 = 0.9999$, $n = 10$). El rango lineal fue de 0.014–20 µg L⁻¹ de Pb. Sin embargo, es posible trabajar con rangos de concentración más altos de hasta 100 µg L⁻¹.

El límite de detección alcanzado mediante la utilización de la SPE y el equipo de fluorescencia atómica fue de 0.0043 µg L⁻¹ de Pb, que fue calculado siguiendo las recomendaciones de la IUPAC, como tres veces la desviación estandar de la medición de diez réplicas del blanco, divididas entre el valor de la pendiente de la curva de calibración. El límite de cuantificación fue de 0.014 µg L⁻¹, calculado como 10 veces la desviación estándar de la medición de diez réplicas de la medición del blanco, divididas por la pendiente de la curva de calibración. La repetibilidad y reproducibilidad del método expresada como un valor de RSD fue de 2.4% ($n = 10$) y de 5.8% ($n = 5$), respectivamente. El primer valor se calculó a partir de la medición de 10 réplicas de un patrón de 4 µg L⁻¹, mientras que la reproducibilidad se calcula de mediciones obtenidas en diferentes condiciones y días de trabajo. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos. La durabilidad de la resina fue de 154 inyecciones, luego es recomendable desechar la resina gastada y cargar nueva resina.

Tabla 2. Parámetros analíticos del sistema LOV-AFS para la determinación de Pb

Parámetros analíticos	
Límite de detección (µg L ⁻¹)	0.0043
Límite de cuantificación (µg L ⁻¹)	0.014

Coefficiente de regresión (r^2)	0.9999
Repetibilidad (%) ($n = 10$)	2.4
Reproducibilidad (%) ($n = 5$)	5.8
Rango lineal de trabajo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.014 - 20
Durabilidad de la resina (inyecciones)	154
Volumen de muestra para pre-concentración de Pb (mL)	>100
Frecuencia de inyección (h^{-1})*	1-10

*depende del volumen de preconcentración

3.3 Validación de la metodología

Tres materiales de referencia certificados fueron analizados para validar el presente sistema automatizado: cenizas de hueso (SRM-1400); agua de pozo (BCR-610) y tejido de almeja (SRM-2976). Los valores certificados así como los valores obtenidos mediante tres réplicas de cada material ($n = 3$) se presentan en la Tabla 3. Todos los valores fueron expresados como la media \pm 2 veces la desviación estándar. La prueba *t-student* para la comparación de medias reveló que no existen diferencias significativas a un nivel de confianza del 95% entre los valores obtenidos con la metodología propuesta y los valores certificados.

Tabla 3. Valores obtenidos mediante LOV-AFS para tres materiales de referencia certificados

Material de referencia certificado	Valor certificado	Valor obtenido (LOV-AFS)
SRM-1400 ($\mu\text{g Pb g}^{-1}$ cenizas de hueso)	9.07 \pm 0.12	9.09 \pm 0.14
BCR-610 ($\mu\text{g Pb L}^{-1}$ agua de pozo)	7.78 \pm 0.13	7.8 \pm 0.3
SRM-2976 ($\mu\text{g Pb g}^{-1}$ tejido de almeja)	1.19 \pm 0.20	1.1 \pm 0.2

3.4 Aplicación a muestras biológicas y ambientales

La aplicabilidad y versatilidad del método propuesto fue probada en la medición de plomo en tres muestras de dientes y en tres muestras de pescado (Tabla 4). Dos niveles de adición de estándar fueron probados (0.8 y 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb) y (0.8 y 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb) para dientes y pescado, respectivamente. En todos los casos los porcentajes de recuperación de plomo estuvieron en el rango de 90–110%.

Tabla 4. Análisis de muestras de dientes premolares humanos y muestras de pescado fresco

Muestras de dientes				Muestras de pescado			
Muestra	[Pb] adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Rec.	Muestra	[Pb] adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Rec.
E40	0	1.1 \pm 0.3	---	FISH1	0	0.8 \pm 0.3	---
	0.8	1.95 \pm 0.10	110		0.8	1.5 \pm 0.3	91
	4	4.81 \pm 0.10	93		8	9.1 \pm 0.6	102
E30				FISH2			

	0	1.09± 0.2	---		0	0.98± 0.02	---
	0.8	1.8± 0.2	91		0.8	1.7±0.3	98
	4	4.84± 0.10	94		8	8.38±0.04	92
MF7				FISH3			
	0	1.6± 0.5	---		0	1.8 ± 0.3	---
	0.8	2.4± 0.5	108		0.8	2.6 ± 0.5	103
	4	5.15± 0.10	90		8	10.4 ± 0.2	106

Por otra parte, tres muestras de agua también fueron analizadas (agua de pozo, agua potable y agua proveniente de una presa) (Tabla 5). A fin de pre-concentrar el Pb se pasaron 25 mL de agua de pozo y potable por la columna. Se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que el porcentaje de recuperación de Pb estuvo dentro de un rango de 93–99 %. Sin embargo, a fin de darle una mayor aplicabilidad a la técnica propuesta y considerando que en muestras de agua el plomo se encuentra a muy bajas concentraciones, se llevó a cabo una pre-concentración de 100 mL de agua de presa. Los resultados, de igual forma fueron aceptables en términos de porcentaje de recuperación de plomo en la muestra.

Tabla 5. Análisis de muestras de agua

Muestra	[Pb] adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[Pb] encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Recuperación
*Agua de pozo	0	0.48± 0.40	0
	4	4.21 ± 0.60	93
*Agua potable	0	0.62 ± 0.60	0
	2	2.70± 0.20	104
**Agua de presa	0	0.4 ± 0.40	0
	4	4.0 ± 0.40	90

Volumen de pre-concentración de 25 mL* - 100 mL**

CONCLUSIONES

El uso de la técnica de análisis en flujo Lab-On-Valve junto con una resina de extracción en fase sólida selectiva y la espectrometría de fluorescencia atómica como sistema de detección, presentó grandes ventajas en la determinación de plomo. Entre ellas, se presenta la automatización no solo de las etapas de extracción/pre-concentración del analito, sino también de la renovación y acondicionamiento de la resina. La aplicabilidad de la técnica fue probada en el análisis de muestras ambientales (agua potable, de pozo y agua proveniente de una presa), biológicas (dientes y pescado) y materiales de referencia certificados (BCR-610, SRM-2976 y SRM-1400) con resultados satisfactorios. El método propuesto ofrece excelentes prestaciones analíticas, como alta selectividad, buena sensibilidad y un elevado grado de automatización respecto a métodos manuales.

REFERENCIAS

- Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escaleira L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76:965-977.
- Cerdà V., Ferrer L., Avivar J. (2014). Flow Analysis: a practical guide. 1a. Ed. Elsevier, Amsterdam, p. 278.
- Di Nezio M. S., Palomeque M. E., Fernández Band B. S. (2004). A sensitive spectrophotometric method for lead determination by flow injection analysis with on-line preconcentration. *Talanta*, 63:405-409.
- Elçi L., Arslan Z., Tyson J. F. (2009). Determination of lead in wine and rum samples by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 162:880-885.
- Mohammadhosseini M., Saber T. M. (2006). Solid Phase Extraction and Determination of Trace Amounts of Lead(II) using Octadecyl Membrane Disks Modified by a New Schiff's Base and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *J Chin Chem Soc-Taip*, 53 1119-1128.
- Sabarudin A., Lenghor N., Liping Y., Furusho Y., Motomizu S. (2006). Automated Online Preconcentration System for the Determination of Trace Amounts of Lead Using Pb-Selective Resin and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Spectrosc Lett*, 39:669-682.
- Tan C., Huang X. (2009). Trace Lead Measurement and Online Removal of Matrix Interference in Geosamples by Ion-Exchange Coupled with Flow Injection and Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, 2009.
- Tatsuya S., Hiroyuki T., Yoshihiro H., Yoichi I., Koichi O. (2000). On-line Preconcentration and Determination of Lead in Iron and Steel by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, 16:513-516.
- Tatsuya S., Yoshihiro H., Koichi O. (2002). On-line Preconcentration and Determination of Traces of Lead in River-water and Seawater by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry and ICP-Mass Spectrometry. *Analytical Sciences*, 18:351
- Wang Y., Liu Z., Hu X., Cao J., Wang F., Xu Q., Yang C. (2009). On-line coupling of sequential injection lab-on-valve to differential pulse anodic stripping voltammetry for determination of Pb in water samples. *Talanta*, 77:1203-1207.