



Determinación de níquel en cereales y derivados mediante extracción y preconcentración en línea con detección por EAA

Yaneira Petit de Peña*, Wendy Rondón, Pablo Carrero

Grupo de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida 5101-A, Venezuela.

(*) ypetit@ula.ve

Recibido: 17/05/2010

Revisado: 10/06/2010

Aceptado: 18/06/2010

Resumen:

Se desarrolló una metodología analítica para la determinación de Níquel en cereales y harinas de maíz comerciales, mediante la formación de su quelato neutro con pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC), su preconcentración en una columna empacada con zeolita tipo Y sódica (YNa) y su elución con metil isobutilcetona (MIBK). Para ello se empleó una celda de sólidos (CS), diseñada en el laboratorio para el tratamiento y la extracción del analito de la matriz de la muestra, como parte de una configuración de inyección en flujo (FIA), acoplada a espectroscopia de absorción atómica en llama (EAA) como sistema de detección. Bajo las condiciones óptimas se logró un factor de preconcentración de 85, comparado con la aspiración directa de las soluciones acuosas en el espectrómetro. El límite de detección (3σ), el coeficiente de variación relativo (RSD%) y la zona lineal de calibración obtenidos fueron 0,72; 0,22 y (30-70) $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectivamente, para un volumen de muestra de 6 ml.

Palabras clave: tratamiento de muestras sólidas, níquel, zeolitas YNa, FIA, preconcentración, cereales, maíz, harinas.

Abstract

Determination of nickel in cereals and derivatives by on line extraction and preconcentration with AAS detection. An analytical methodology for the determination of nickel traces in commercial solid samples of cereals and corn flour was developed. Nickel was on-line extracted from solid samples in a lab-made cell incorporated to a flow injection system (FIA). After the extraction, a neutral chelate between nickel and ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) was adsorbed on a minicolumn packed with zeolite type YNa. Finally, the chelate was eluted with methyl isobutyl ketone (MIBK) for nickel detection in a flame atomic absorption spectrometer. Under the optical conditions a preconcentration factor of 85 was readily achieved related to the direct introduction of aqueous solutions into an atomic absorption spectrometer. The detection limit (3σ), RSD% and linear calibration graphs were 0.72, 0.22 and (30-70) $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively, for a sample volume of 6 ml.

Keywords: Solid samples, Nickel, YNa zeolites, Preconcentration, Cereals, Corn, Flours.

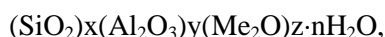
Introducción

El níquel es probablemente un elemento esencial para los seres humanos, con varias funciones posibles en el mantenimiento y la producción de células corporales¹. También produce un efecto tóxico general en el organismo de los humanos, causando nasofaringitis, enfermedades pulmonares y dermatológicas, y tumores malignos². La incidencia de las alergias asociadas al níquel se ha incrementado rápidamente en los últimos años, y no hay forma de desensibilizar a una persona con alergia al níquel mediante inyecciones, pastillas, o cualquier otro método; siendo la clave en el tratamiento de estos casos el evitar el

uso de productos que contengan níquel³. La ingesta por parte del hombre, puede provocar síntomas de intoxicación, inhibiendo varios sistemas enzimáticos, lo que provoca daños muy importantes en el funcionamiento general del organismo^{4,5}. En consecuencia, la determinación exacta de níquel en los productos alimenticios es, por tanto, esencial. No obstante, la determinación de este metal en alimentos como cereales y harinas de trigo comerciales, no es sencilla debido a la complejidad de estas matrices y a los bajos niveles de concentración de estos iones metálicos; requiriéndose por tanto, en la mayoría de los casos, procedimientos de extracción y de preconcentración del mismo antes de la medición final. La extracción en

fase sólida (SPE por sus siglas en inglés), se ha convertido en una técnica muy popular, en comparación con la técnica de extracción líquido-líquido debido a la separación eficaz de las fases, mejores resultados en los estudios de recuperación y altos factores de preconcentración; además de bajo consumo de reactivo, bajo coste de análisis y buena capacidad de combinación con diferentes sistemas de detección, en o fuera de línea^{6,7}. Normalmente, la SPE involucra la optimización de algunos parámetros durante la adsorción de los metales en el material sorbente y de su desorción con algún eluyente ácido u orgánico. Uno de los sistemas de preconcentración empleados en SPE involucra el uso de columnas cargadas con materiales sólidos con abundantes sitios activos, como por ejemplo la sílica gel^{6,8}, amberlita^{7,9}, alumina^{5,10}, quitosano¹¹, poligosil-silica de fase reversa con grupos funcionales octadecilos (RP-C18)¹², polímeros¹³, resinas quelantes tipo Serdolit Che, con grupos iminodiacéticos¹⁴, Dowex 1-X8-400¹⁵, entre otros. Varios de estos materiales sorbentes son, algunas veces, cargados o impregnados con reactivos complejantes para ayudar a la retención y separación de especies metálicas. Entre estos, podemos mencionar la 8-hidroxiquinolina¹, ditizona¹³, 2-(2-quinolinilazo)-4-metil-1,3 dihidroxido-benceno¹⁶, 5-metil-4-(2-thiazolilazo) resorcinol¹⁷, dietil-ditiocarbamato de sodio (NaDDTC)¹², ácido etilen-diamino-tetracético (EDTA)¹⁸ y pirrolidin-ditio-carbamato de sodio (APDC)⁷, entre otros.

Las zeolitas son un grupo extenso de aluminosilicatos hidratados, de Na y Ca principalmente, cuya estructura cristalina microporosa tridimensional, forma sistemas de canales uni-, bi- y tridimensionales¹⁹. La fórmula general asignada a este tipo de materiales es:



donde Me corresponde a un metal alcalino (Na, K) o alcalinotérreo (Mg, Ca) conocidos como sitios de intercambio o activos^{20,21}. Se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, siendo las variaciones realmente determinantes las existentes entre el contenido sílice/alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)²². Generalmente se utilizan en la eliminación de la dureza de las aguas industriales y domésticas, como soporte de fertilizantes, como materiales de construcción, en la industria de fármacos y cosméticos y en alimento para aves. Sin embargo su campo de aplicación puede ser más amplio, ya que se pueden aprovechar sus propiedades de intercambio iónico y sus propiedades superficiales una vez modificadas, así como su selectividad, para el tratamiento de las aguas de desecho que contengan: isótopos radiactivos, metales pesados, compuestos orgánicos (derivados del benceno) o microorganismos patógenos^{23,24}.

En trabajos anteriores, Petit de Peña y colaboradores^{25,26} emplearon zeolitas Faujasitas tipo sódicas (YNa) y

cálcicas (YCa) para la preconcentración de trazas de cobre y plomo en aguas naturales, utilizando un sistema eficaz, sencillo y selectivo de inyección en flujo continuo (FIA) acoplado a espectroscopia de absorción atómica como sistema de detección. Bajo la filosofía de la Química Verde, en el presente trabajo se propone emplear zeolitas naturales Faujasitas tipo YNa, empacadas en mini columnas de PTFE, para la determinación de níquel en muestras de alimentos sólidas de cereales y harinas de maíz comerciales. La determinación de níquel en las muestras se realiza por primera vez en los sólidos sin tratamiento previo (ó fuera de línea) usando la metodología previamente desarrollada^{25,26} con una celda para sólidos para el tratamiento en línea de las referidas muestras en la configuración de flujo acoplada al detector.

Parte experimental

Equipos y accesorios

Se utilizó un Espectrómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA 110 con un flujo de aspiración de 4 ml min⁻¹ y una lámpara de cátodo hueco de níquel, Varian, con una longitud de onda, corriente de lámpara y flujos de acetileno/aire de 232 nm; 4 mA y 2,0/10,0 l·min⁻¹, respectivamente. El sistema FIA, mostrado en la figura 1, está constituido por una bomba peristáltica Gilson Minipuls-3 de cuatro canales, dos válvulas de inyección Rheodyne, controladas por un temporizador GraLab900, una mini columna de PTFE empacada con 20 mg de zeolita YNa, y una celda de PTFE (CS) como sistema de extracción sólido líquido del níquel, que permite el tratamiento en línea de las muestras sólidas. Tanto las mini columnas como la CS²⁷ fueron diseñadas en el laboratorio.

Soluciones y reactivos

Como solvente de elución, se usó MIBK, propulsada mediante una botella de desplazamiento, y como agente complejante se empleó una disolución acuosa 0,3 % m/v de APDC (Sigma, 99,9 % p/p). Se preparó una solución patrón de 1000 mg l⁻¹ de níquel, a partir de níquel metálico (Merck, 99,8 % p/p), disuelto en el volumen adecuado de ácido nítrico concentrado (J.T. Baker, 69-70 % v/v, d = 1,42 g·l⁻¹). Las soluciones de trabajo se prepararon diariamente, por dilución de la solución patrón. Para la extracción en línea de las muestras comerciales, se utilizó un volumen optimizado de 5 ml de solución extractante preparada por la mezcla de HNO₃ concentrado y H₂O₂ (Riedel-de Haën, 35 % v/v), 3:2 v/v, cuya composición también fue optimizada en los estudios preliminares. Para cada muestra extraída, el extracto se diluye a un volumen final de 50 ml, con la finalidad de ajustar el pH a 2.0 unidades, para garantizar el medio óptimo de formación del quelato de níquel. La zeolita YNa empleada tiene un

tamaño de partícula de $1,16 \mu\text{m}$ y una relación Si/Al: 2,7. Se usó acetileno de grado espectroscópico (AGA) y agua $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtenida de un sistema purificador de agua, Barnstead NANOpure-Infinity® UV.

Tratamiento de las muestras

Tanto los cereales como las muestras de harinas fueron triturados finamente y homogeneizados en un mortero de ágata. Luego se pasaron por tamices moleculares con aperturas comprendidas entre los 53 a $250 \mu\text{m}$. Las muestras presentaron una distribución de tamaños de partículas principalmente o mayoritariamente, en el rango comprendido entre 150 - 180 y 180 - $212 \mu\text{m}$ para el cereal y la harina, respectivamente. De cada muestra triturada y homogeneizada solo se utilizó 300 mg para el proceso de extracción en la celda de sólidos, para la determinación analítica, la cual se realizó el mismo día en el que la muestra fue procesada. Es importante destacar que no se observan burbujas durante el proceso de extracción, por la presencia de H_2O_2 en la mezcla extractante.

Configuración del sistema de flujo continuo

En la configuración que se plantea, mostrada en la figura 1, ocurren dos etapas. En la primera, etapa A, de extracción-elución, una solución ácida de HNO_3 - H_2O_2 3:2 v/v se recirculó por un minuto, a un caudal de 2 ml min^{-1} , en un bucle cerrado a través de CS, conteniendo 300 mg del cereal ó harina bajo estudio, que se encuentra sumergida en un baño ultrasónico. Al mismo tiempo, una

corriente de agua alimentó el espectrómetro, para establecer la línea de base del sistema. Al finalizar esta etapa, las válvulas giraron automática y simultáneamente, accionadas por el temporizador, para dar inicio a la segunda etapa, de inyección-preconcentración, referida como B. En esta etapa, la solución con el analito extraído anteriormente se propulsó hacia la válvula de inyección V_1 , en cuyo serpentín de reacción se mezcló vigorosamente con el APDC, como reactivo complejante. El complejo metálico formado se retuvo en la minicolumna mientras la matriz de la muestra se desvía al desecho. Simultáneamente, el serpentín ubicado en V_2 se llena con $175 \mu\text{l}$ de MIBK, correspondiente al valor óptimo de solvente extractante. Al finalizar la etapa de preconcentración, el temporizador invirtió nuevamente el sentido de las válvulas de inyección, pasando a la etapa A, para iniciar un nuevo ciclo. El quelato sorbido en la columna se eluyó en contracorriente, arrastrado por el segmento de MIBK, hacia el detector. Para la cuantificación del analito se midió la señal de absorbancia correspondiente como altura de pico registrada en el computador, utilizando el software SprechAA.

Resultados y discusión

Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente, y las variables estudiadas se optimizaron siguiendo la estrategia de un factor a la vez. En todas las experiencias se usó como blanco una disolución preparada con agua de $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$, a pH 2, ajustado con HNO_3 .

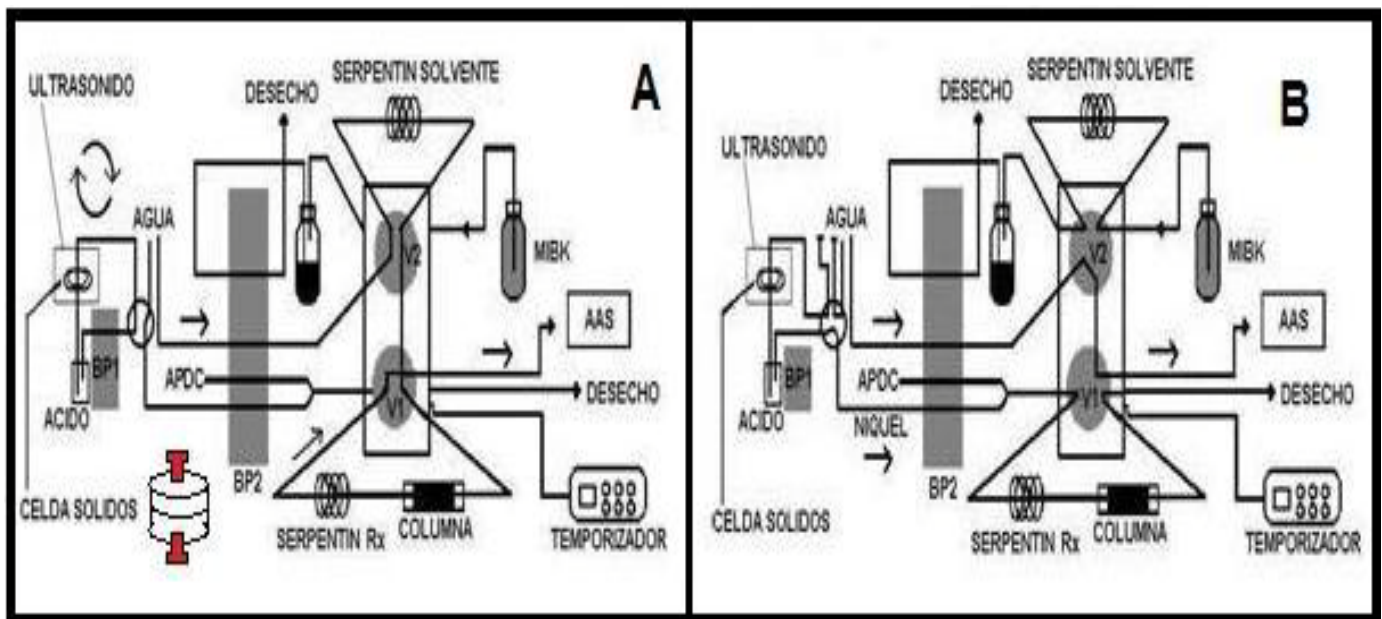


Figura 1: Configuración de flujo empleada. A: Etapa de extracción-elución. B: Etapa de Inyección-preconcentración. Todos los caudales óptimos se indican en la Tabla 1.

Efecto del pH del medio

Inicialmente se realizaron estudios preliminares del pH de la muestra utilizando para ello disoluciones de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Ni^{+2} , a las cuales se les ajustó el pH con ácido nítrico, en un rango comprendido entre 0,5 y 4,0 unidades. Dichas disoluciones se preconcentraron sobre la minicolumna empacada con 20 mg de zeolita durante 1,2 minutos, a un caudal de $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, equivalentes a un volumen total de muestra de 6 ml. Se utilizó un serpentín de reacción de 300 cm de longitud, situado antes de la mini columna localizada en la válvula de inyección 2 (V2), para garantizar la formación eficiente del quelato metálico, y se eluyó el mismo con 175 μl de MIBK. Como puede verse en la figura 2 la mayor sorción del quelato ocurre en el intervalo comprendido entre 1-2,5 unidades. La disminución de la señal a valores de pH inferiores a 1, probablemente se debe a que el APDC se protona, prevaleciendo este factor sobre la constante de formación de este complejo.

Aunado a esto, a valores de pH tan bajos, el tiempo de vida útil de la columna se acorta considerablemente. Por el contrario, a pH mayores a 2,5 las señales analíticas son más bajas, debido, probablemente, a la hidrólisis del níquel.

En base a lo anteriormente expuesto, y teniendo además en consideración la reproducibilidad de las señales analíticas, se escogió como valor óptimo de pH = 2,0 unidades.

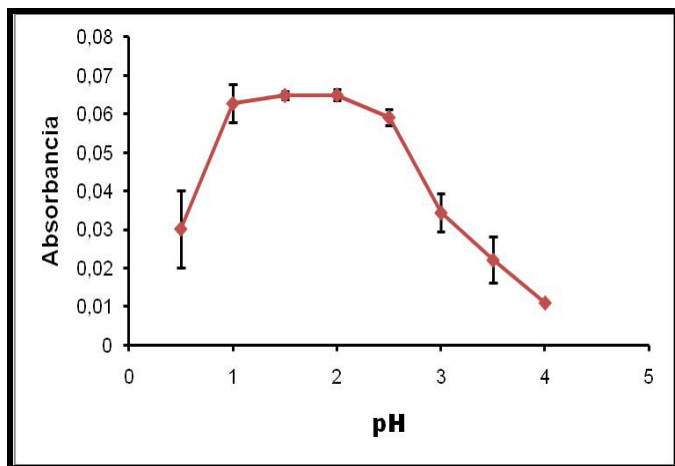


Figura 2: Efecto del pH en la señal analítica de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Ni^{+2} .

Efecto de la concentración del APDC como reactivo complejante

El efecto de la concentración de APDC como agente complejante se estudió utilizando una disolución de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Ni^{+2} a pH = 2, propulsada a un caudal de $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y empleándose un caudal de $0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ del reactivo a complejante. El rango de concentración de APDC

analizado fue desde 1×10^{-3} hasta 0,60 % m/v. En los resultados obtenidos, mostrados en la figura 3, se observa que a medida que incrementa la concentración de APDC, la señal de Ni^{+2} aumenta hasta 0,2% m/v. A partir de este valor, la señal tiende a mantenerse constante. En vista de estos resultados se decide tomar como concentración óptima 0,3% m/v de APDC, a objeto de, por un lado, garantizar suficiente reactivo, y por ende la formación cuantitativa del quelato, para cuando se trabaje con concentraciones superiores de níquel, si es el caso y, por otro, minimizar los costos del análisis, que supondría el utilizar concentraciones superiores a 0,3 % de APDC.

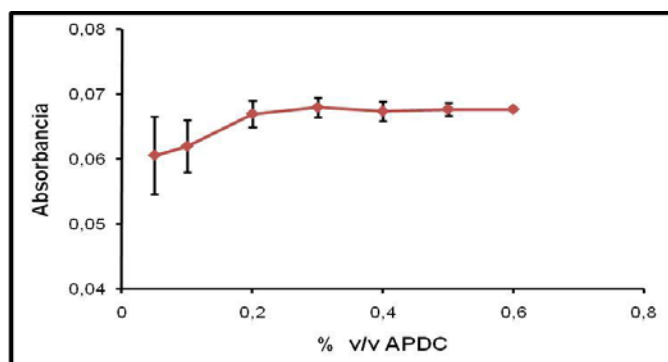


Figura 3: Efecto de la concentración del reactivo complejante (APDC) en la señal analítica de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Ni^{+2} .

Efecto del tiempo de preconcentración del analito sobre la zeolita YNa

Empleando la disolución de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Ni^{+2} , a pH = 2, se estudiaron las señales correspondientes para variaciones en tres tiempos de preconcentración de la muestra, correspondientes a 1,2, 2,0 y 3,0 minutos, equivalentes a caudales de muestra de 5, 3 y 2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente, lo cual garantiza que el volumen de muestra, en todos los casos, se mantuvo constante en 6 ml. Se registraron las señales obtenidas, para variaciones de los tiempos de elución del quelato con MIBK, comprendidos entre 12 y 28 segundos, con la finalidad de obtener los diagramas correspondientes y mostrados en la figura 4. Como puede observarse en dichos diagramas, existe un incremento de la señal analítica del níquel conforme aumenta el caudal de muestra, que equivale a disminuir los tiempos de preconcentración (tp en la referida figura) para poder garantizar así la constancia en el volumen de muestra en cada determinación. El incremento en la señal del analito, se debe a que al ir aumentando el caudal de la muestra, disminuye la dispersión del analito, razón por la cual disminuye el ancho del diagrama, obteniéndose mejor definición en los mismos.

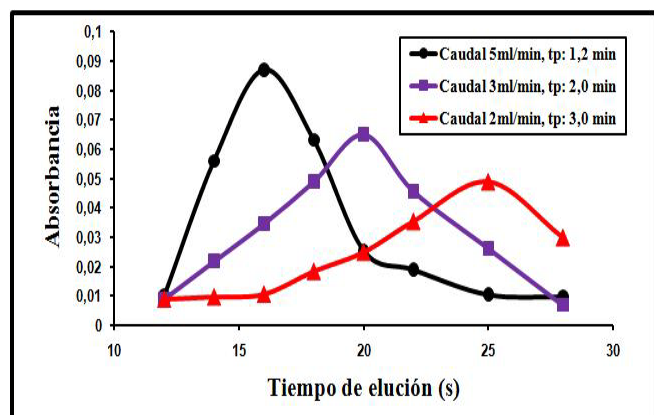


Figura 4: Diagramas superpuestos obtenidos para diferentes caudales y tiempos de preconcentración de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Ni^{+2} .

Sin embargo el decrecimiento de la señal después de los valores máximos observados se debe a que para incrementos tan grandes del caudal de muestra, ocurren dos procesos en paralelo. Por un lado, el tiempo de residencia del analito dentro del serpentín de reacción se hace muy pequeño como para que el analito sea eficientemente quelado, y por otro, la dispersión aumenta considerablemente cuando los valores de flujo son demasiado altos. En vista de estos resultados, se escogió como valor óptimo un tiempo de preconcentración de la muestra de 1,2 minutos, equivalentes a 72 s, para un flujo de muestra de $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. En la tabla 1 se resumen las condiciones óptimas del sistema.

Estudio de interferencias

Se estudió la posible interferencia de cationes como Pb^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} y Cd^{+2} , considerándose como interferente al catión que disminuía más de un 10% aproximadamente, la señal del analito en soluciones acuosas conteniendo $50 \mu\text{g l}^{-1}$ de níquel a pH 2. Se encontró que, respecto al analito, los valores de concentración tolerados fueron hasta de 200, 250, 350, 100 y $200 \mu\text{g l}^{-1}$, respectivamente. Este efecto puede atribuirse, ya sea a que la concentración del APDC no es suficiente para que se forme tanto el quelato de níquel y del interferente (competencia por la quelación entre uno y otro), o bien a que el volumen de MIBK es insuficiente para eluir completamente el quelato de la columna. Sin embargo, existe una aceptable selectividad en el material utilizado.

Figuras de mérito

La sensibilidad del método, fue obtenida como la pendiente de la curva de calibrado; el límite de detección se calculó como tres veces la desviación estándar de la absorbancia correspondiente a los picos obtenidos para 8 inyecciones consecutivas del blanco. La precisión lograda, expresada como la desviación estándar relativa, se verificó con 10 soluciones estándares diferentes, conteniendo cada una $50 \mu\text{g l}^{-1}$ de Ni^{+2} para la matriz de cereal, tomando las medidas por triplicado, debido a la excelente reproducibilidad obtenida en todos los casos. El factor de preconcentración se obtuvo de la razón entre la pendiente de la curva de calibrado automática

Tabla 1: Condiciones óptimas del sistema FIA-EEA para la preconcentración de trazas de Níquel.

SISTEMA	PARÁMETROS	CONDICIONES
LLAMA (EAA)	Longitud de onda (nm)	232
	Corriente de Lámpara (mA)	4
	Ancho de rendija (nm)	0,2
	Relación aire/acetileno (l min^{-1})	2/10
QUÍMICO	pH de muestra (ajustado con HNO_3)	2
	Extracción en el bucle cerrado $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	3:2
	Volumen de solución extractante $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ml)	5
INYECCIÓN EN FLUJO	Flujo de recirculación en CS (ml min^{-1})	2
	Flujo de muestra (ml min^{-1})	5
	Flujo de reactivo acomplejante (ml min^{-1})	0,3
	Flujo de portador H_2O (ml min^{-1})	4
	Volumen de MIBK como solvente eluyente (μl)	175
INYECTOR	Longitud del serpentín de reacción (cm)	300
	Tiempo de preconcentración (minutos)	1,2
MINICOLUMNA	Tiempo de elución (segundos)	25
	Dimensiones: longitud (cm) x diámetro interno (mm)	0,3 x 4
CS	Cantidad de material zeolítico(mg)	20
	Diámetro externo (mm) x diámetro interno (mm)	25 x 19
	Cantidad de material muestra cereal/harina (mg)	300

y la pendiente de la curva de calibrado por aspiración directa, multiplicada por el factor 10^3 , para conservar consistencia en las unidades de concentración. La curva de calibración por aspiración directa se obtuvo midiendo disoluciones patrón de Ni^{+2} en medio acuoso. En la tabla 2 se muestra un resumen de las características analíticas del método.

La exactitud del método propuesto, para la determinación de níquel en los cereales y las harinas, se verificó mediante estudios de recuperación de níquel añadido a muestras de cereales y harinas comerciales. Para ello se usaron muestras de harinas y cereales de diferentes lotes, dentro de las mismas marcas. Estas muestras se fortificaron con

$50 \mu\text{g l}^{-1}$ de Ni^{+2} . Se realizó la extracción en línea, en el sistema de flujo mostrado en la figura 1, tal como se especifica en la sección 4 de la parte experimental, bajo las condiciones químicas óptimas resumidas en la tabla 1. Los resultados obtenidos, resumidos en la tabla 3, arrojan valores de recuperación que oscilan entre 97,5 y 102,4%; lo cual indica que para todas las muestras analizadas se puede lograr una muy buena recuperación cuantitativa de Níquel, sin interferencias de matriz aparentes.

En la tabla 3 también se resumen las concentraciones de níquel obtenidas para las muestras de cereales y harinas analizadas, referidas como las concentraciones endógenas.

Tabla 2: Características analíticas del método.

Matriz	Curva de regresión automática	Factor de regresión R^2	Intervalo lineal ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	FPC	FM (h^{-1})	LD ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	DER (%)
Cereal	$A = 0,0025X + 0,0093$	0,9998	30-70	85	37	0,72	0,22

A: absorbancia; X: Concentración de Ni (II) en $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$; FPC: factor de preconcentración, comparado con la introducción directa al sistema de detección de muestra acuosa ($A = 0,0293X + 0,0017$. $R^2 = 0,9992$); FM: frecuencia de muestreo; LD: límite de detección; DER: desviación estándar relativa.

Tabla 3: Estudios de recuperación realizados con el pretratamiento de la muestra en línea acoplado a la configuración de flujo continuo.

Muestras	Concentración Total*	Concentración endógena [‡]	Concentración del Patrón	% Recuperación
Harina A Lote 1	57,20	6,84	50	100,7
Harina A Lote 2	56,76	6,84	50	99,8
Harina A Lote 3	57,32	6,84	50	101,0
Harina B Lote 1	51,64	0,44	50	102,4
Harina B Lote 2	50,08	0,44	50	99,3
Harina B Lote 3	49,60	0,44	50	98,3
Cereal A Lote 1	82,12	32,36	50	99,5
Cereal A Lote 2	81,92	32,36	50	99,1
Cereal A Lote 3	82,32	32,36	50	99,9
Cereal B Lote 1	78,12	28,40	50	99,4
Cereal B Lote 2	77,16	28,40	50	97,5
Cereal B Lote 3	77,80	28,40	50	98,8

*Lectura de Muestra Real + Patrón. Todas las concentraciones están expresadas en $\mu\text{g l}^{-1}$. [‡]Estos valores corresponden a las concentraciones de Níquel en las muestras reales estudiadas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran la superioridad del sistema empleado debido a que: a) La muestra en cantidades de mg es procesada en una celda de sólidos en línea, localizada dentro de la configuración de flujo planteada. b) Tanto la matriz de la muestra como el

eluyente son enviados al desecho durante la etapa de preconcentración, lo que tiene como beneficio que la matriz de la muestra nunca llega al detector, minimizándose la posibilidad de interferencias. c) El reactor de preconcentración y la columna están colocados en el bucle de la válvula de inyección, de manera tal que el

eluyente arrastra en forma contracorriente cualquier cantidad de quelato que pudiera adsorberse en el reactor, evitando de esta manera efectos de memoria. d) La MIBK, usada como solvente de elución es inmisible en agua, de manera que el analito no se dispersa durante su transferencia al detector, lo cual proporciona mayores factores de preconcentración. e) Los volúmenes de muestras y reactivos insertados en el sistema de flujo son de unos cuantos mililitros, lo que implica menos contaminación con residuos después de la determinación y menores costos en los análisis. Los valores obtenidos para los porcentajes de recuperación comprendidos entre 98 y 102%, nos muestran la buena exactitud del método propuesto.

De todo lo expuesto anteriormente podemos concluir que la zeolita YNa utilizada es un excelente material sorbente con un potencial analítico similar al de otros materiales utilizados anteriormente con propósitos de preconcentración^{25,26}, abriendo un nuevo camino en el estudio de nuevos materiales, que podrían incluir:

- i) La preconcentración de otros tipos de trazas metálicas y la purificación de reactivos analíticos.
- ii) El uso como fase estacionaria en procesos cromatográficos, que incluyen la separación de gases.
- iii) Tratamientos de aguas residuales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHT-ULA, por el financiamiento proporcionado al proyecto **C-133105-08B** y al Profesor Freddy Emilio Imbert, del Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela, por suministrar-nos las Zeolitas usadas en la realización de este trabajo.

Referencias

1. <http://www.healthyeatingclub.com/info/books-phds/foodfacts/html/data>. Consultado en Marzo 2010.
2. J Derfer, M Derfer. "Encyclopedia of Chemical Technology". Kirk-Othmer Wiley. pp. 803-838 (1978).
3. <http://www.allergies.about.com/od/nickel>. Consultado en Marzo 2010.
4. Q Zhoua, X Zhaoa, J Xiaoc. Preconcentration of nickel and cadmium by TiO₂ nanotubes as solid-phase extraction adsorbents coupled with flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **77**, 1774-1777 (2009).
5. Q Fan, D Shao, Y Lu, W Wu, X Wang. Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni(II) to Na-attapulgite. **Chem. Eng. J.**, **150**, 188-195 (2009).
6. F Xie, X Lin, X Wu, Z Xie. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **74**, 836-843 (2008).
7. C Duran, H Senturk, L Elci, M Soylak, M Tufekci. Simultaneous preconcentration of Co (II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from environmental samples on Amberlite XAD-2000 column and determination by FAA. **J. Hazard. Mater.**, **162**, 292-299 (2009).
8. T Madrakian, M Zolfigol, M Solgi. Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin. **J. Hazard. Mater.**, **160**, 468-472 (2008).
9. R Sharma, P Pant. Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin. **J. Hazard. Mater.**, **163**, 295-301 (2009).
10. M Ghaedi, H Tavallali, A Shokrollahi, M Zahedi, M Montazerzohori, M Soylak M. Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1. **J. Hazard. Mater.**, **166**, 1441-1448 (2009).
11. A Chen, C Yang, C Chen, C Chen. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. **J. Hazard. Mater.**, **163**, 1068-1075 (2009).
12. B Welz, X Yin, M Sperling. Time-based and volumen-based sampling for flow-injection on-line sorbent extraction graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, **261**, 477-487 (1992).
13. M Saraji, H Yousefi. Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples. **J. Hazard. Mater.**, **167**, 1152-1157 (2009).
14. M Yebra, S Cancela, R Cespon. Automatic determination of nickel in foods by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, **108**, 774-778 (2008).
15. J Luque-Garcia, M Luque de Castro. Continuous ultrasound-assisted extraction of hexavalent chromium from soil with or without on-line preconcentration prior to photo-metric monitoring. **Analyst**, **127**(8), 1115-1120, (2002).
16. G Yang, W Fen, C Lei, W Xiao, H Sun. Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of nickel, silver, cobalt, copper, cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent. **J. Hazard. Mater.**, **162**, 44-49 (2009).
17. M Tuzena, M Soylak, D Citak, H Ferreira, M Korn, M Bezerra. A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing

- flame atomic absorption spectrometry. **J. Hazard. Mater.**, **162**, 1041-1045 (2009).
18. K Bowles, S Apte, G Batley, L Hales, N Rogers. A rapid Chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, **558**, 237-245 (2006).
 19. M Valdés, A Pérez-CordovesI, M Díaz-García. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **Trends Anal. Chem.**, **25**, (1), 24-30 (2006).
 20. L Rostampour, M Taher. Determination of trace amounts of vanadium by UV-vis spectrophotometric after separation and preconcentration with modified natural clinoptilolite as a new sorbent. **Talanta**, **75**, 1279-1283 (2008).
 21. S Babel, T Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **J. Hazard. Mater.**, **B97**, 219-243 (2003).
 22. W Meier. Zeolites and zeolite-like materials. **Pure & Appl. Chem.**, **58**, 1323-1328 (1986).
 23. M Al-Anber, Z Al-Anber. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. **Desalination**, **225**, 70-81 (2008).
 24. P Chutia, S Kato, T Kojima, S Satokawa. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. **J. Hazard. Mater.**, **162**, 440-447 (2009).
 25. Y Petit de Peña, B Paredes, W Rondón, M Burguera, J Burguera, C Rondón, P Carrero, T Capote. Continuous flow system for lead determination by faas in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal". **Talanta**, **64**, 1351-1358 (2004).
 26. Y Petit de Peña, W López, J Burguera, M Burguera, M Gallignani, R Brunetto, P Carrero, C Rondon, F Imbert. Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, **403**, 249-258 (2000).
 27. Y Petit de Peña, O Vielma, J Burguera, M Burguera, C Rondón, P Carrero. On-line determination of antimony (III) and antimony (V) in liver tissue and whole blood by flow injection – hydride generation – atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **4**, 743-753 (2001).