

Determinación de cobalto en orina mediante preconcentración sobre zeolita sintética Linde tipo A cálcica y detección por FIA-FAAS.

Determination of cobalt in urine samples with preconcentration on Linde type A calcic synthetic zeolite and detection by FIA-FAAS.

Petit de Peña Yaneira, Rondón Wendy, Carrero Pablo.*

Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Espectroscopia Molecular. Edificio A, Núcleo Universitario La Hechicera. Mérida 5101-A. Venezuela.

Recibido octubre 2010 - Aceptado enero 2011

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia, por primera vez, el potencial analítico de la zeolita sintética Linde tipo A cálcica (LTA-Ca) como material sorbente para la preconcentración de cobalto, en una matriz biológica, por formación de un quelato neutro. El procedimiento consiste en la incorporación de una mini-columna empacada con 20 mg de LTA-Ca en un sistema de inyección en flujo acoplado a espectrometría de absorción atómica en llama como sistema de detección (FIA-FAAS). El quelato neutro de cobalto se formó utilizando pirrolidina ditiocarbamato de amonio (APDC) y se eluyó de la minicolumna con metil isobutil cetona (MIBK). Un tiempo de preconcentración de 3 minutos por muestra, equivalente a un consumo de 12 ml de la misma, permitió obtener un factor elevado de preconcentración de 500, comparado con la introducción por aspiración directa en llama.

El procedimiento fue aplicado exitosamente para la determinación de trazas de cobalto en muestras de orina, obteniéndose un límite de detección (LDD, 3σ) de $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$, una DER de 2,3% y una frecuencia analítica de 18 muestras h^{-1} .

PALABRAS CLAVE

Cobalto, zeolitas, inyección en flujo, absorción atómica, orina.

ABSTRACT

The analytical potential of Linde type A calcic

synthetic zeolite (Ca-LTA) as sorbent material for the preconcentration of cobalt as neutral chelate was studied for the first time in this work. The procedure involves the incorporation of a mini-column packed with 20 mg of Ca-LTA to a continuous flow system with flame atomic absorption spectrometric (FIA-FAAS) detection. Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) was used for cobalt neutral chelate formation, which was eluted from the mini-colum with methyl isobutyl ketone (MIBK). Using a loading time of 3 minutes per sample (12 ml of sample), a high preconcentration factor of 500 compared to the direct sample introduction was achieved. The procedure was successfully applied for the determination of cobalt traces in urine samples with LOD (3σ) of $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$, RSD of 2.3% and sample throughput of 18 h^{-1} .

KEY WORDS

Cobalt, zeolites, flow injection, atomic absorption, urine.

INTRODUCCIÓN

El cobalto es un oligoelemento esencial ya que se encuentra en todas las células del organismo humano, particularmente en la médula ósea donde se requiere para la producción de glóbulos rojos. El cobalto es el metal central de la corrina, anillo tetrapirrólico, de la cianocobalamina o vitamina B₁₂, por tanto está involucrado en varias funciones, entre ellas en el tratamiento de la anemia perniciosa y algunas formas de cáncer. Este metal, también es

usado como fertilizante, estabilizante de cervezas, agente radioterápico, entre otros [1-3]. La exposición laboral al cobalto, en la industria metalúrgica, puede controlarse determinando sus concentraciones en el ambiente y/o en muestras biológicas, tales como sangre y orina [4]. De esas determinaciones, el nivel de cobalto en orina parece ofrecer más información sobre el grado de exposición en el transcurso de cada día de trabajo, y de la semana laboral completa [4]. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ en el trabajo durante una jornada de 8 horas diarias, por 40 horas semanales [5]. Esta exposición representaría una concentración urinaria media en el fin de semana de $60 \mu\text{g l}^{-1}$ [6]. La exposición a niveles altos de cobalto puede producir efectos adversos en los pulmones y el corazón, ya que tiene gran avidez por los grupos tiólicos, con especial afinidad por el ácido lipoico, cofactor de la α -oxoglutarato-deshidrogenasa y piruvato-deshidrogenasa. Con ello se inhibe la respiración celular y la disponibilidad de energía, especialmente en tejidos como el miocárdico y el nervioso [5]. Existen métodos para la determinación de cobalto en agua y matrices biológicas; algunos se fundamentan en la cromatografía [7,8], métodos electroquímicos [9,10], difracción de rayos X [11] y métodos espectroscópicos [12-15]. Los métodos FIA se han utilizado ampliamente en los laboratorios clínicos en la determinación de analitos complejos [16], en muestras de orina [16,17] y para la determinación rutinaria automática de cobalto [17-19] en muestras acuosas. También se ha incorporado en los sistemas FIA, el uso de columnas empacadas con materiales activos [20-22], tales como carbón activado [22], fullerenos [23], polímeros como el poli(octadecildiitaconato) PDI-18 [24] y las espumas de poliuretano [25], para la preconcentración de trazas metálicas. La separación y preconcentración de los analitos de interés se llevan a cabo por un ajuste adecuado del pH de las muestras y usando un agente quelante que interactúa con los metales antes de que ellos sean retenidos o inmovilizados sobre el material activo [24,26]. En este trabajo el material sorbente es una zeolita que está compuesta por aluminio, silicio, calcio, hidrógeno, y oxígeno. Las unidades de construcción primarias de las zeolitas presentan tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$, unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros pueden unirse compartiendo dos, tres o los cuatro vértices, formando así una gran variedad de estructuras poliédricas diferentes [27]. La zeolita Linde tipo A (LTA), normalmente sintetizada bajo la forma sódica (para

restablecer la electroneutralidad del material debido a la presencia de una carga negativa de la especie que contiene aluminio), y con fórmula química de su celda unitaria $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \times 27\text{H}_2\text{O}$, presenta una relación Si/Al igual a 1. La zeolita pertenece al sistema cúbico y cuando está completamente hidratada tiene un parámetro de celda unitaria igual a $24,60 \text{ \AA}$ [28,29]. Este poliedro presenta un diámetro interno igual a $11,4 \text{ \AA}$ y a la cual se accede a través de poros delimitados por 8 átomos de oxígeno de abertura libre igual a $4,2 \text{ \AA}$. La presencia de otros cationes dentro de su estructura permite obtener aberturas de diferentes diámetros, produciendo así diferentes posibilidades de retención [30]. Si el catión es calcio, el diámetro efectivo es de aproximadamente 5 \AA y se le denomina zeolita LTA-Ca [31,32]. Por sus características químicas, físicas y estructurales, las zeolitas han sido utilizadas como adsorbentes de cationes, separadores, intercambiadores y catalizadores [33]. En el presente trabajo se estudió por primera vez el potencial analítico de la zeolita LTA-Ca como material sorbente para la preconcentración de trazas de cobalto mediante la formación de su pirrolidinditiocarbamato en muestras de orina humana, basados en los excelentes resultados obtenidos en la determinación de cobre y plomo usando APDC como agente quelante y zeolitas sintéticas [34,35].

MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentación: Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 110 (Sao Paulo, Brasil) equipado con un sistema de bola de impacto en el nebulizador y una lámpara de cátodo hueco de cobalto, Varian. El sistema de flujo a utilizar (Fig. 1) [36], está constituido por una bomba peristáltica Gilson Minipuls-3 (Ohio, USA) de 4 canales como dispositivo de propulsión de los líquidos, equipada con tubos de cloruro de polivinilo; dos válvulas de inyección Rheodyne (Berlín, Alemania) controladas por un temporizador GraLab900 (Ohio, USA) y mini-columnas de sorción fabricadas con politetrafluoretileno (PTFE) en el laboratorio y empaquetadas con la zeolita bajo estudio.

El pH de las soluciones se determinó usando un pH-metro marca Metrohm, modelo 701A (Ohio, USA). La propulsión del solvente orgánico de elución se realizó con una botella de desplazamiento. La respuesta instrumental, registrada como altura de pico, se obtuvo utilizando el software SprechAA del FAAS. La calcinación del caolín se realizó utilizando una estufa Lab-Line Instruments, Inc. (Wisconsin, USA), empleado en la síntesis de la zeolita. Los estudios por

microscopía electrónica, se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi, modelo S-2500 (Tokio, Japón).

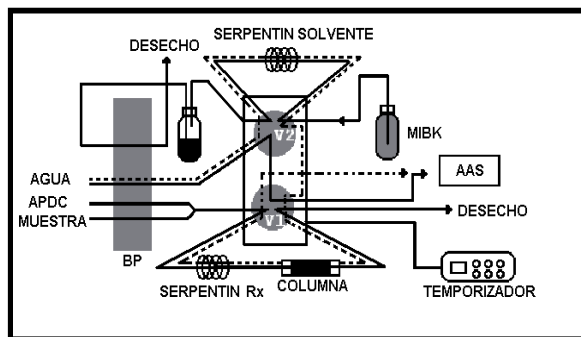


Fig. 1. Diagrama del sistema FIA, para la preconcentración en línea de trazas de cobalto. La línea gruesa indica la etapa de preconcentración y la punteada indica la etapa de elución del quelato. BP: bomba peristáltica. V1, V2: válvulas de inyección. AAS: Espectrómetro de Absorción Atómica

La digestión de las muestras se efectuó en un microondas doméstico, Panasonic (Chicago, USA) de tiempo y potencia variable entre 0-650 W.

Reactivos y soluciones patrón: Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El acetileno de grado espectroscópico (AGA) fue el gas empleado y el agua 18 M Ω .cm a 25 °C se obtuvo de un sistema purificador de agua, Barnstead NANOpure-Infinity® UV. La solución patrón de 1000 mg l⁻¹ de Co²⁺ se preparó a partir del metal (Merck, Alemania, 99,0 % m/m), disuelto en pequeños volúmenes de ácido nítrico concentrado (Fluka, Alemania, 65,0 % v/v, d = 1,42 g l⁻¹) y diluyendo a un volumen de 1 l con ácido nítrico 1% v/v. Las soluciones de trabajo se prepararon diariamente a partir de la solución patrón anterior, por dilución adecuada a diferentes niveles de concentración. Una solución acuosa de APDC (Sigma Chemicals, Alemania, 99 % m/m) se preparó al 0,3% m/v y se utilizó MIBK (Riedel de Haën, Alemania, 99 % v/v) como solvente orgánico de elución. Como material sorbente se empleó zeolita sintética Linde tipo A cálcica (LTA-Ca), obtenida por la síntesis de la zeolita LTA-Na y posterior intercambio del catión sodio por calcio. La zeolita LTA-Na fue sintetizada según protocolo ya reportado por otros autores [37], para lo cual se utilizó un caolín venezolano e hidróxido de sodio (Aldrich, Alemania, 99 %). Un sistema de reflujo fue utilizado para el proceso de intercambio, en donde se mezcla la zeolita LTA-Na, cloruro de calcio (Merck, Alemania, 99 % m/m) y nitrato de plata (Merck, Alemania, 99 % m/m).

Muestras reales: Las muestras de orina se recolectaron en recipientes estériles de voluntarios que no consumieron ningún medicamento con cobalto. El procedimiento de digestión se realizó fuera de línea (batch), empleando las condiciones óptimas de los reactivos para la digestión, así como la potencia del microondas. A 5 ml de la muestra de orina se agregaron 50 μ g l⁻¹ de Co²⁺ y se mezclaron con 5 ml de HNO₃:H₂O₂ en proporción 3:2 (H₂O₂, Riedel-de Haën, Alemania, 35 % v/v). Las muestras se sometieron a digestión durante 5 min a una potencia del microondas de 210 W y se enrasaron a 50 ml con agua destilada, obteniéndose soluciones con un pH de 1,2 unidades. Las soluciones de muestras de orina se prepararon también sin fortificar y los blancos se prepararon en paralelo.

Sistema FIA: En la etapa de preconcentración, la muestra y/o estándar se pasó continuamente por la configuración propuesta (Fig. 1), durante un tiempo de 3 minutos y se mezcló vigorosamente con el reactivo quelatante en el serpentín de reacción de la válvula de inyección V1. El quelato formado se retuvo en la mini-columna de zeolita LTA-Ca localizada en el bucle de dicha válvula, mientras que la matriz de la muestra fue enviada al desecho. Durante esta etapa una corriente de agua alimentó el nebulizador del equipo de absorción atómica. Al finalizar esta etapa de preconcentración, se invirtieron simultáneamente el sentido de las válvulas de inyección, mediante el temporizador para iniciar la etapa de elución. El quelato adsorbido en la mini-columna se eluyó por el paso de MIBK a través de la válvula de inyección V2, conectada a V1 y al sistema de desplazamiento. Las señales analíticas de la altura de los picos obtenidos se registraron por computadora, utilizando el software del equipo.

RESULTADOS

Análisis químico y tamaño de partícula de la zeolita por microscopía electrónica de barrido (MEB): La relación Si/Al calculada para la zeolita sódica sintetizada en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular es mostrada en la Tabla 1. También se presenta el análisis elemental para LTA-Na y LTA-Ca. Las caras paralelas al plano de la visión se midieron para calcular el tamaño de partícula de la zeolita, obteniéndose un valor de 1,93 μ m. La estructura de la zeolita LTA reportada en la literatura [38], así como la micrografía obtenida en este estudio para LTA-Ca se muestran en la Fig. 2.

TABLA 1

Resultados del análisis químico por microscopia electrónica

Si/Al	X _{Na}	X _{Al}	X _{Ca}	Ca/Al	2Ca/Na
1,20	1,65	36,12	19,09	1,10	1,94

X= promedio porcentaje atómico.

Optimización de las condiciones de operación del sistema: Todas las variables involucradas en el sistema FIA fueron optimizadas, así como las químicas y espectroscópicas, mediante la estrategia de un factor a la vez. Una solución de 50 µg l⁻¹ de Co²⁺ fue utilizada en todos los casos durante la optimización. Inicialmente el efecto del pH sobre la señal analítica del cobalto fue estudiado empleando como caudales de muestra y de reactivo quelante 4,0 y 0,4 ml min⁻¹, respectivamente.

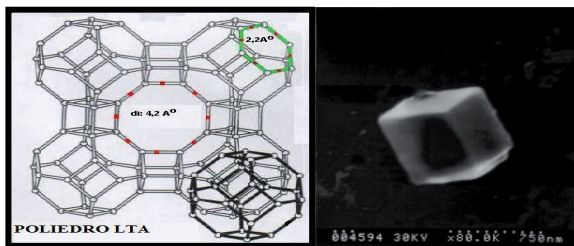


Fig. 2. Estructura de la zeolita LTA y micrografía de la LTA-Ca

El tiempo de preconcentración empleado fue de 90 s, lo que equivale a un consumo de muestra de 6 ml. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 3.

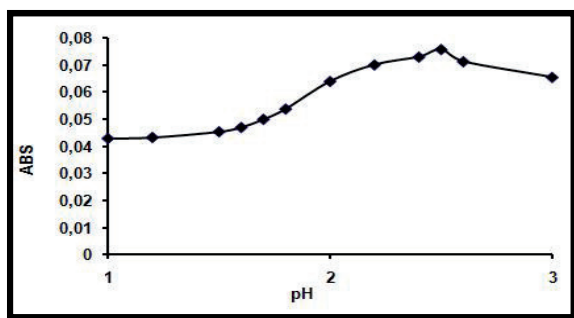


Fig. 3. Efecto del pH de la muestra sobre la señal analítica de Cobalto

Como se observa, la señal analítica fue prácticamente independiente del valor de pH entre 1,0 y 1,5 unidades; sin embargo, a partir de este último valor de pH la señal fue aumentando gradualmente. La señal máxima se obtuvo con un valor de pH cercano a 2,5 unidades, que correspondió precisamente al valor óptimo para la formación del

quelato. A partir de este valor de pH la señal comenzó a disminuir. Tomando en consideración la región de pH donde se observó la menor dependencia de la señal analítica con el valor del pH de las muestras sometidas a digestión, se decidió no introducir una nueva variable para ajustar el pH de las soluciones muestra; consecuentemente el valor de pH fue fijado en 1,2 unidades para preparar las soluciones de calibración. No obstante, la pérdida en la sensibilidad fue compensada duplicando el tiempo de preconcentración de la muestra. Las condiciones óptimas de operación para la determinación de cobalto se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Condiciones óptimas de operación para la preconcentración de Co²⁺

Sistema	Parámetro	Condiciones
Llama-EAA	Longitud de onda (nm)	240,7
	Corriente de lámpara (mA)	7
	Ancho de rendija (nm)	0,2
Químico	Aire/acetileno (l min ⁻¹)	10/2
	pH de muestra (ajustado con HNO ₃)	1,2
	Concentración APDC (%m/v)	0,3
Inyección en flujo	Flujo de muestra (ml min ⁻¹)	4
	Flujo de APDC (ml min ⁻¹)	0,4
	Flujo de agua (ml min ⁻¹)	3
	Volumen de reactivo eluyente, MIBK (µl)	100
	Longitud del serpentín de reacción (cm)	150
Minicolumnas	Tiempo de preconcentración (s)	180
	Tiempo de elución (s)	25
	Longitud (cm) x diámetro interno (mm)	0,3 x 4
	Cantidad de material (mg)	20

Figuras de mérito: El límite de detección se calculó como 3σ de la absorbancia correspondiente a los picos obtenidos para 10 inyecciones consecutivas del blanco. La precisión, expresada como el porcentaje de desviación estándar relativa (DER), se verificó con 5 soluciones de trabajo diferentes conteniendo cada una 50 µg l⁻¹ de Co²⁺ y analizándolas por triplicado. El factor de preconcentración se obtuvo de la razón entre las pendientes de la curva de calibrado del sistema FIA y de la curva de calibrado por aspiración directa. Las características analíticas del sistema propuesto son mostradas en la Tabla 3. Las posibles sustancias interferentes se estudiaron observando los niveles de tolerancia de cationes extraños, para una solución de 50 µg l⁻¹ de Co²⁺. La exactitud del método propuesto se verificó mediante el porcentaje de recuperación de cobalto añadido a muestras de orina de voluntarios sanos. Los resultados de estos estudios son mostrados en las Tablas 4 y 5.

TABLA 3
Características analíticas del sistema FIA para la preconcentración de trazas de cobalto

Matriz	CC	R ²	RL	FPC	FM	LDD	DER
Orina	A = 0,0028X + 0,0021	0,9989	30-70	500	18	0,5	2,3

CC: curva de regresión automática; A: absorbancia; X: concentración de Co²⁺ (µg l⁻¹); R²: coeficiente de determinación; RL: rango lineal (µg l⁻¹); FPC: factor de preconcentración, comparado con la introducción directa al sistema de detección de muestra acuosa (A = 0,0051X + 0,0082. R² = 0,9990); FM: frecuencia de muestreo (h⁻¹); LDD: límite de detección (µg l⁻¹); DER: % desviación estándar relativa.

TABLA 4
Estudio de sustancias interferentes en la señal analítica de cobalto

Catión Interferente	Pb	Cu	Fe	Ni	Cd
[M ⁺²]	300	250	250	100	200

[M⁺²] = concentración soportada del catión interferente en µg l⁻¹

TABLA 5
Estudios de recuperación realizados en muestras de orina de voluntarios sanos

Muestra voluntario	Absorbancia total*	Absorbancia endógeno	Absorbancia patrón	% Recuperación
1	0,0600	0,0097	0,0512	98,2
2	0,0584	0,0084	0,0512	97,7
3	0,0573	0,0089	0,0512	94,5
4	0,0584	0,0096	0,0512	95,3
5	0,0602	0,0093	0,0512	99,4

*Lectura de muestra real + patrón de 50 µg l⁻¹ de Co²⁺

DISCUSIÓN

Los valores de tamaño de partícula obtenidos en la síntesis del LTA-Na y del proceso de intercambio concuerdan con los valores esperados y los reportados en la bibliografía [32,38]. En la micrografía mostrada en la Fig. 2, se puede apreciar que, tal y como se esperaba, la morfología de la zeolita es cúbica.

En lo que respecta a la optimización de los parámetros de flujo, es conveniente resaltar que, si bien las metodologías previas que emplean otros materiales [39, 40] obtienen iguales factores de preconcentración a los aquí reportados, la metodología propuesta en este trabajo fue claramente superior. Esto se debe al hecho de utilizar solo 12 ml de muestra, en comparación con los 1000 ml que se emplean en trabajos anteriores [39, 40] para la determinación de iones cobalto. Para el caso en el que la metodología propuesta se quiera utilizar para análisis rutinario de muestras, resulta más eficaz respecto a los trabajos citados, ya que consume

alrededor de ochenta y cinco veces menos volumen de muestra. Por otro lado, la cantidad de desecho que se genera en nuestro caso, fue de sólo unos pocos mililitros, ocasionando menos contaminación al medio ambiente.

Además de lo anteriormente expuesto, dependiendo de la naturaleza y disponibilidad de muestra; así como de los niveles de concentración del analito en la misma, se podrían lograr incrementos en los valores de los factores de preconcentración al aumentar los tiempos de preconcentración de la muestra sobre el material sorbente, o elevar la capacidad de procesamiento de muestras al disminuir los tiempos de preconcentración hasta 60 s, implicando esto una disminución considerable en el costo de los análisis.

En lo que respecta a los estudios de interferencia, se considera interferente al catión que disminuye más de un 10% la señal del analito de interés. La disminución de la señal se puede atribuir, bien, a que la concentración del APDC fue insuficiente para que se formaran tanto el quelato del cobalto como de las sustancias interferentes (competencia por la quelación entre uno y otro); o a que el volumen de MIBK no fue suficiente para eluir completamente los quelatos de la columna. Como puede verse, existe una aceptable selectividad en la zeolita bajo estudio y una eficiente retención del analito, como lo demuestra el elevado factor de preconcentración obtenido al compararse con otros materiales. Los estudios de recuperación arrojaron porcentajes comprendidos entre 94 y 99%, lo que confirma la aplicabilidad del método.

La zeolita sintética Linde tipo A cálcica, sintetizada en el laboratorio a partir de caolines nacionales, representa, sin duda alguna, un excelente material alternativo para la preconcentración de cobalto, y de bajo costo en comparación con otros materiales, como por ejemplo, el carbón activado [41].

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que la zeolita LTA-Ca tiene un alto potencial analítico para la preconcentración de cobalto en muestras de orina, mediante la formación de un quelato neutro. El sistema planteado en este trabajo fue claramente superior a otras propuestas que también utilizan análisis por inyección en flujo continuo y otros materiales sorbentes, tales como C₁₈-FR y PDI-18, fundamentalmente en lo que respecta a sensibilidad, selectividad y capacidad de procesamiento de muestras. La metodología desarrollada con este material sorbente, podría aplicarse para la determinación de cobalto en otras

matrices; así como en la determinación de otros elementos, previo ajuste de las condiciones propias del sistema de flujo, dependiendo del analito que se desee determinar.

AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT y al CDCHTA-ULA por el financiamiento otorgado a los proyectos S197001192 y C-1331-05-08-B, respectivamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Repetto M. Toxicología avanzada. Ediciones Díaz de Santos, S. A. (Madrid); 1995. p 329-330.

[2] Gault N, Sandre C, Poncy JL, Moulin C, Lefaix JL, Bresson C. Cobalt toxicity: Chemical and radiological combined effects on HaCaT keratinocyte cell line. *Toxicology in Vitro*. 2010; 24 (1): 92-98.

[3] Schiopu D, Girad J, Soenen M, Krantz N, Migaud H. Metal ions measurements for early total hip replacement malfunction diagnosis with "plasma-sprayed ceramic" bearings couple. *Clin Orthop*. 2010; 96: 75-79.

[4] Ferioli A, Roi R, Alessio L. Indicadores biológicos para la valoración de la exposición humana a los compuestos químicos industriales: cobalto. Oficina de Publicaciones Oficiales de las Comunidades Europeas: Ediciones Vicent Llorens (Luxemburgo); 1994. p 9-10.

[5] Agency for Toxic Substance & Disease Registry (ATSDR). Citado el 10 de Julio 2010. Disponible en <http://atsdr.cdc.gov/es/>.

[6] Lauwerys R. Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales. 3ra Ed. (Barcelona): MASSON, S. A.; 1994. p 138-140.

[7] Mandal SM, Mandal M, Ghosh AK, Dey S. Rapid determination of vitamin B2 and B12 in human urine by isocratic liquid chromatography. *Anal Chim Acta*. 2009; 640 (1-2): 110-3.

[8] Blazewicz A, Dolliver W, Sivsammeye S, Deol A, Randhawa R, Orlicz-Szczesna G, Blazewicz R. Determination of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, and zinc in thyroid glands of patients with diagnosed nodular goitre using ion chromatography. *J Chromatogr B*. 2010; 878 (1): 34-38.

[9] Kumar P, Shim YB. A novel cobalt (II)-selective potentiometric sensor based on *p*-(4-*n*-butylphenylazo) *calix*[4]*arene*. *Talanta*. 2009; 77 (3): 1057-1062.

[10] Freitas MBJG, Celante VG, Pietre MK. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits. *J Power Sources*. 2010; 195 (10): 3309-3315.

[11] Sen R, Das CG, Mukherjee S. X-ray diffraction line profile analysis of nano-sized cobalt in silica matrix synthesized by sol-gel method. *J Alloys Compounds*. 2010; 490 (1-2): 515-523.

[12] Mendil D, Uluozlu OD, Tuzen M, Soylak M. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. *J Hazard Mater*. 2009; 165 (1-3): 724-728.

[13] Sheng N, Cai W, Shao X. An approach by using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy and resin adsorption for the determination of copper, cobalt and nickel ions in dilute solution. *Talanta*. 2009; 79 (2): 339-343.

[14] Selva S, Singh R, Singh M. Trends in analysis of vitamin B₁₂. *Anal Biochem*. 2010; 398 (2): 139-149.

[15] Deng H, Zheng C, Liu L, Wu L, Hou X, Lv Y. Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. *Microchem J*. 2010; article in press.

[16] Luna JR, Di Bernando ML, García MY, Ovalles F, Calderón L. Determinación de paraquat en orina utilizando un sistema de inyección en flujo continuo. *Acta Bioquím Clín Latinoam*. 2008; 42 (2): 251-259.

[17] Narin I, Soylak M. Enrichment and determinations of nickel (II), cadmium (II), copper (II), cobalt (II) and lead (II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolidine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2003; 493 (2): 205-212.

[18] Cassella RJ, Salim VA, Jesuino SL, Santelli RE, Ferreira SLC, de Carvalho MS. Flow injection determination of cobalt after its sorption onto polyurethane foam loaded with 2-(2-*thiazolylazo*)-*p*-*cresol* (TAC). *Talanta*. 2001; 54(1): 61-67.

[19] Haji Shabani AM, Dadfarnia S, Dehghan K. On-line preconcentration and determination of cobalt by chelating microcolumns and flow injection atomic spectrometry. *Talanta*. 2003; 59(4): 719-725.

[20] Camel V. Solid-phase extraction. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2003; 41(Cap 14): 393-457.

[21] Camel V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim Acta Part B*. 2003; 58 (7): 1177-1233.

[22] Petit de Peña Y, Gallego M, Valcárcel M. On-line sorbent extraction, preconcentration and determination of lead by atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 1995; 42 (2): 211-218.

[23] Gallego M, Petit de Peña Y, Valcárcel M.

Fullerenes: a sensitive and selective sorbent for the continuous preconcentration and atomic absorption determination of cadmium. *J Anal At Spectrom.* 1997; 12: 453-457.

[24] Petit de Peña Y, López W, Burguera M, Burguera JL, López-Carrasquero F, Carrillo M. Flow injection system for cadmium preconcentration on poly(octadecyliditaconate) (PDI-18) and atomic absorption spectrometry detection. *Anal Chim Acta.* 2001; 438 (1-2): 259-266.

[25] Lemos VA, Santos LN, Almeida M. Determination of cobalt and manganese in food seasoning by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam. *J Food Comp Anal.* 2010; 23 (3): 277-281.

[26] Kolodynska D. The effects of the treatment conditions on metal ions removal in the presence of complexing agents of a new generation. *Desalination.* 2010; 263 (1-3): 159-169.

[27] Babel S, Kurniawan TA. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater.* 2003; B97: 219-243.

[28] Granda Valdés M, Pérez-Cordoves AI, Díaz-García ME. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC.* 2006; 25 (1): 24-30.

[29] El-Kamash AM. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *J Hazard Mater.* 2008; 151: 432-445.

[30] Nagy JB, Bodart P, Hannus I, Kiricsi I. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. First edition (Hungary): DecanGen Ltd; 1998. p 68-70.

[31] Gianetto PG. Zeolitas, características, propiedades, y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica (Caracas); 1990. p 9-14.

[32] Bosch P, Schifter I. La Zeolita, una piedra que hierve. 2da Edición (México): Fondo de Cultura

Económica; 1997. Capítulo 3.

[33] Castaldi P, Santona L, Enzo S, Melis P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. *J Hazard Mater* 2008; 156 (1-3): 428-434.

[34] Petit de Peña Y, López W, Burguera JL, Burguera M, Gallignani M, Brunetto R, et al. Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2000; 403 (1-2): 249-258.

[35] Petit de Peña Y, Paredes B, Rondón W, Burguera M, Burguera JL, Rondón C, et al. Continuous flow system for lead determination by FAAS in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal. *Talanta.* 2004; 64 (5): 1351-1358.

[36] Petit de Peña Y, Rondón W, Carrero P. Determinación de níquel en cereales y derivados mediante extracción y preconcentración en línea con detección por EAA. *Avances en Química.* 2010; 5(2): 79-86.

[37] Imbert FE, Moreno C, Montero A, Fontal B, Lujano J. Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A. *Zeolites.* 1994. 14(5): 374-378.

[38] Meier WM. Zeolites and zeolite-like materials. *Pure & Appl Chem* 1986; 58: 1323-1328.

[39] Ghaedi M, Ahmadi F, Soylak M. Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. *J Hazard Mater.* 2007; 147: 226-231.

[40] Safavi A, Iranpoor N, Saghir N, Momeni S. Glycerol-silica gel: A new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt(II) ion. *Anal Chim Acta.* 2006; 569: 139-144.

[41] Babel S, Kurniawan TA. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater.* 2003; B97: 219-243.