

# Determinación simultánea de Cd, Pb y Tl en orina mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica

Ygmar Jiménez<sup>1\*</sup> y María A. Álvarez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia 2001, Venezuela. <sup>2</sup>Centro de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, A.P. 47102, Caracas 1041-A, Venezuela.

Recibido: 17-01-12 Aceptado: 25-07-12

## Resumen

En el presente trabajo se determinaron las condiciones óptimas de trabajo para la determinación multielemental de Cd, Pb y Tl en orina humana mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica. Las condiciones óptimas de trabajo son: la combinación 5 µg Pd + 5 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador químico, una temperatura de calcinación de 700°C, y de atomización 1700°C, para un factor de dilución de 2. Los límites de detección obtenidos bajo las condiciones descritas anteriormente son 0,04, 3,0 y 0,7 µg/L para el Cd, Pb y Tl, respectivamente. Para evaluar de la metodología propuesta se analizaron muestras certificadas de orina Lyphochek Metal Control. A las condiciones propuestas la determinación sólo puede realizarse empleando la técnica de adición de estándar, debido a que en soluciones acuosas no se logra la integración completa de la señal de Pb.

**Palabras clave:** espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica; determinación multielemental simultánea; cadmio; plomo; talio.

## Simultaneous determination of Cd, Pb and Tl in urine by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization

### Abstract

In this work the conditions for multielemental determination of Cd, Pb and Tl in human urine by atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomizers was optimize conditions obtained were 5 µg Pd + 5 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as combined chemical modifier, a pyrolysis temperature of 700°C, atomization temperature of 1700°C and a dilution factor of 2. The detection limits obtained under the conditions described were 0.04, 3.0 and 0.7 µg/L for Cd, Pb and Tl, respectively. Certificated samples of blood and urine from Lyphochek Metal Control were employed to prove the proposal methodology. For proposed conditions, the determination can only be done using the standard addition technique because in aqueous solutions is not achieved full integration of the signal of Pb.

**Keywords:** electrothermal atomization atomic absorption spectrometry; multielemental simultaneous determination; cadmium; lead; thalium.

\* Autor para la correspondencia: yjimenez@uc.edu.ve

## Introducción

El talio (Tl), el plomo (Pb) y el cadmio (Cd) son tres elementos de gran interés toxicológico, debido a que su presencia en el organismo conduce a severas consecuencias que van desde desórdenes nerviosos hasta la muerte. El Cd y el Pb influyen sobre algunas funciones biológicas vitales de los humanos: el Cd ocasiona daños en los pulmones, riñones, huesos, hígado cerebro y sistema nervioso y su principal fuente de contaminación en el hombre son el cigarrillo y los alimentos (1). El diagnóstico de la contaminación con Cd en humanos se realiza mediante la determinación en sangre total (2). El Pb origina daños en el sistema nervioso, sistema reproductor, riñones y cerebro (3). Aunque el Pb se encuentra de manera natural en el ambiente, las altas concentraciones que se encuentran de este elemento son producto de actividades humanas. En personas contaminadas el diagnóstico se realiza a través del análisis de la muestra completa de sangre y orina (3, 4).

El Tl es uno de los elementos más tóxicos para los organismos vivos, forma parte de los trece contaminantes que se encuentran en la lista de prioridades de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (5). El contenido natural de este elemento en el ambiente es muy bajo, en el orden de g/g (6). El talio es descargado al ambiente mediante la quema de combustibles fósiles (6), en los desechos de la producción de cristales para detectores infrarrojos, de materiales superconductores y de los procesos metalúrgicos de la producción de In, Ga y Ge (7). Además se emplea como insecticida o fungicida (5). Los niveles de contaminación en personas se realizan en muestras de cabello, orina y en casos de intoxicación en muestras de sangre (8).

Aunque el talio es un elemento altamente tóxico, ha sido menos estudiado que otros elementos tóxicos como el plomo, el cadmio o el mercurio, debido a que las técnicas más comercializadas (espectrometría de absorción atómica con atomización a la llama

ma y espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado, entre otras) no tienen la suficiente sensibilidad para determinarlo.

Algunos autores (9) han reportado que personas en contacto permanente con un ambiente contaminado con Pb, absorben también cantidades de Tl, el cual se presenta como una impureza del Pb. También se ha mencionado que, con frecuencia, los elementos Cd, Pb y Tl se encuentran juntos en muestras ambientales (10), por lo que su determinación simultánea es de gran interés y una de las técnicas que podrían aplicarse es la espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS).

La determinación multielemental simultánea mediante ETAAS, permite el ahorro de tiempo, material y reactivo en el análisis, sin embargo presenta algunos inconvenientes en la selección del modificador químico y el programa de calentamiento. La elección del modificador químico así como la optimización del programa de calentamiento para el análisis multielemental debe realizarse tomando en cuenta el comportamiento de los diferentes elementos a cuantificar, debido a que puede ocurrir que una especie que funciona efectivamente como modificador químico para uno de los elementos a determinar, no sea eficaz y/o interfiere en la determinación de otro elemento. Tal es el caso del  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , que ha sido ampliamente empleado en la determinación de Pb y Cd (7, 11-15) pero interfiere en la determinación de Tl (16).

En muestras con alto contenido de materia orgánica como las biológicas, las cuales pueden tener un alto contenido de cloruros así como de otros concomitantes, se puede afectar el comportamiento de atomización de los analitos y generarse grandes señales de fondo en ETAAS.

Cuando se determinan Cd, Pb y el Tl mediante esta técnica en muestras biológicas, se generan cloruros volátiles de éstos elementos en la fase condensada, lo cual

produce pérdidas de éstos durante la etapa de pirolisis del ciclo de atomización (17).

Para eliminar o disminuir estos efectos de matriz presentados en el análisis mediante ET AAS, se emplean modificadores químicos, los cuales pueden ser agregados en solución junto con la muestra o aplicados al atomizador de manera que permanezcan en él durante un número elevado de ciclos de atomización. Entre los modificadores químicos más empleados se encuentra el paladio (Pd), y la combinación Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, usualmente denominada modificador universal por su efectividad para una amplia gama de analitos y matrices. El paladio estabiliza térmicamente a los analitos permitiendo mayores temperaturas de calcinación y en algunos casos aumenta su sensibilidad (18-20) También reduce las interferencias ocasionadas por sales como NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y por compuestos orgánicos en la determinación de muchos metales (18, 21-25), específicamente los de alta y media volatilidad como Ag, As, Tl, Cd, Hg, Pb (18,26), lo cual ha sido atribuido a la estabilización de los metales por interacciones relativamente fuertes Pd-analito (20). Además de combinarse con el Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (22, 23, 27-32), el paladio también se ha mezclado con otros modificadores para mejorar su efectividad, entre ellos el nitrato de amonio (28). Yang y Smeyers (28) reportan que la combinación Pd + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> es más efectiva que la de Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en la determinación de Tl, Cd y Pb en muestras de sangre diluida por un factor de 10, y orina diluida por un factor de 6.

Cabon y Bihan (29) reportan una disminución de la sensibilidad del Pb con el empleo de la combinación Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador y lo atribuyen a un mayor coeficiente de difusión, resultado de la volatilización a mayores temperaturas.

Otros modificadores reportados son: el Molibdeno para Cd, Pb y Ge (33), ácido sulfúrico para Tl en orina diluida 10 veces (34), ácido fluorhídrico para Tl y Pb y dihidrogenofosfato de amonio para Cd en cemento (7), ácido fluorhídrico para Cd, Pb y Tl en suelos

(35), la mezcla de nitrato de níquel y dihidrogenofosfato de amonio como modificador para la determinación de Pb en agua (36), Aluminio para Pb en azúcar en aguardiente de caña (37). En los últimos años algunos autores (38-42) han propuesto el empleo de tungsteno y rodio como modificadores permanentes para la determinación simultánea de Pb y Cd en diferentes matrices.

Ngobeni y col. (43) reportan la determinación simultánea de Pb y Cd en orina empleando atomizadores con filtros calentados transversalmente y con un alambre de W, aplicaron diluciones de 5 y 10 veces, una temperatura de calcinación de 500°C y de atomización de 2000°C, obteniendo límites de detección de 0,018 µg/L para el Cd y 0,2 µg/L para el Pb.

Correía y col. (44) también determinaron simultáneamente Pb y Cd en orina para lo cual emplearon una solución de 0,31% (m/v) de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> como modificador, una temperatura de calcinación de 500°C, de atomización de 1800°C y diluyeron la muestra 5 veces, obteniendo límites de detección de 0,03 µg/L para el Cd y 0,57 µg/L para el Pb.

Aunque en la bibliografía esta reportada ampliamente la determinación simultánea de metales mediante ET AAS (32, 33, 39, 40, 41, 42, 45-47), no se encontró ningún trabajo que reporte la determinación simultánea de Pb, Cd y Tl en orina.

El objetivo del presente trabajo fué determinar la metodología y las condiciones instrumentales de trabajo para la determinación multielemental de Cd, Pb y Tl en orina humana mediante ET AAS, empleando el menor factor de dilución, evaluando para ello la eficiencia de diferentes combinaciones de Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador químico.

## Materiales y métodos

### Equipos

En las determinaciones analíticas se utilizó un Espectrómetro de absorción ató-

mica marca Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000, provisto con un horno de grafito calentado transversalmente, un corrector de fondo basado en el efecto Zeeman longitudinal y un automuestreador modelo AS-72. El equipo se trabajó en modo multielemental empleando lámparas de descarga sin electrodo (EDL System 2) para el Tl (276.8 nm, 340 mA) y para el Cd (228.8 nm, 220 mA) y una lámpara de cátodo hueco (HCL) para el Pb (283.3 nm, 10 mA). Se emplearon atomizadores de grafito EC-THGA.

### Reactivos

Las soluciones estándares de analitos y modificadores empleadas se prepararon a partir de soluciones estándar multielemental de 100 µg/mL de Tl y 50 µg/mL de Pb y Cd (PE Pure Atomic Spectroscopy Standard), 10% de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (PE Atomic Modifier Solution), 10000 mg/L de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (PE Atomic Modifier Solution) y 10.0 g/L de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (Merck Matrix Modifier). Los blancos y las soluciones fueron preparados empleando agua destilada y des-ionizada Milli-Q y llevadas a 1% de  $\text{HNO}_3$  con ácido nítrico J.T. Baker, grado metal traza, "intra-analyzed". La exactitud fue determinada empleando muestras control Lyphochek Urine Metals Control de BIO-RAD, nivel 1, Lote 69052.

### Procedimiento

La obtención de las condiciones óptimas de trabajo se realizó empleando muestras de orina (25 muestras) de voluntarios. Una vez tomadas las muestras se congelaron a  $-20^\circ\text{C}$  hasta el momento del análisis.

Para la determinación las muestras se diluyeron con agua desionizada y se acidificó con  $\text{HNO}_3$  de manera que la concentración final de ácido fue del 1% con un factor de dilución fue 2 X. Todas las determinaciones se hicieron por triplicado.

Para las determinaciones analíticas se estudiaron los perfiles de atomización y fondo, así como las señales de absorbancia integrada y estabilidad térmica obtenidas

para los tres elementos bajo el modo multielemental del espectrofotómetro, empleando muestras de orina contaminadas con 20 µg/L de Tl y 10 µg/L de Cd y Pb y combinaciones de  $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  de: 5 µg/3 µg, 10 µg/5 µg, 8 µg/5 µg, 5 µg/5 µg y 5 µg/0 µg como modificador químico. Se empleó 10 µL y 20 µL como volumen de inyección de modificador y de la muestra, respectivamente. Las curvas de calibración se construyeron agregando 10 µL de solución patrón de los analitos de manera que la masa añadida estuvo en intervalos de: 5 - 100 µg para el Cd, 30 - 200 µg para el Pb y 10 - 200 µg para el Tl. El programa general de calentamiento empleado se muestra en la tabla 1.

## Resultados y discusión

### Optimización del programa de calentamiento

El estudio del calcinado en la muestra de orina se realizó empleando como modificador químico la mezcla  $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  en diferentes proporciones. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.

El Pd estabiliza térmicamente al Cd en orina hasta  $700^\circ\text{C}$ , al Pb hasta  $1000^\circ\text{C}$  y al Tl hasta  $1000^\circ\text{C}$ . La adición de 5 µg  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  no aumenta la estabilidad térmica de los analitos, sin embargo incrementa la señal de los mismos. Esto debido a que produce una separación temporal de los perfiles de absorción atómica y del fondo. Para el Pb al emplear cantidades de Pd superiores a 5 µg aparece una cola en el pico de la señal atómica y la integración de la señal no es completa en un tiempo de integración de 10 segundos, por lo que la mezcla de 5 µg Pd + 5 µg  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  se consideró adecuada para la determinación analítica.

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación, la condición de trabajo seleccionada para la determinación simultánea de los tres elementos en la muestra de orina diluida 2 veces es  $700^\circ\text{C}$  de tem-

Tabla 1  
Programa general de calentamiento del horno de grafito para la determinación analítica de Cd, Pb y Tl

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de permanencia (s)
Secado	110	3	25
Secado	130	15	30
Calcinación	Variable*	10	20
Enfriamiento	30	3	2
Atomización	Variable**	0	6
Limpieza	2400	1	3

\* Se probaron temperaturas de calcinación entre 400 y 1000°C.

\*\* Se probaron temperaturas de atomización entre 1300 y 1900°C.

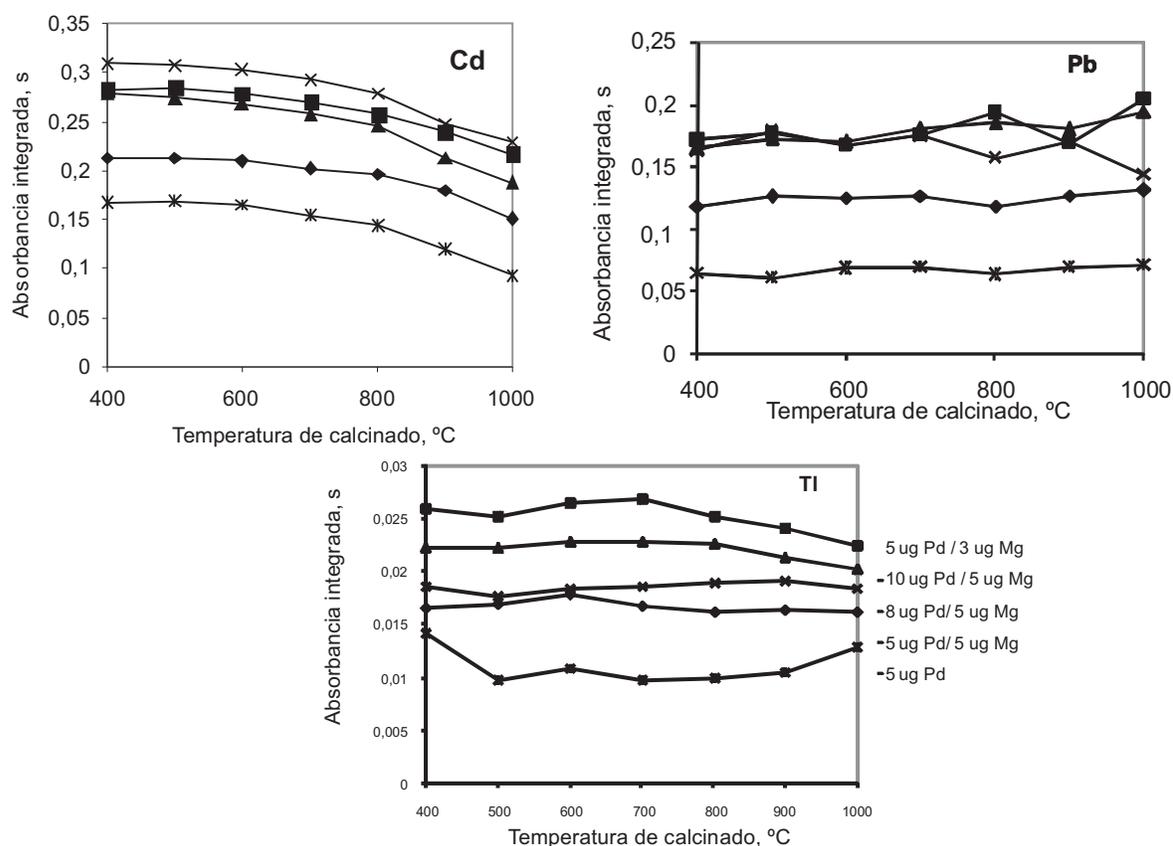


Figura 1. Efecto de la temperatura de calcinación en la señal de absorbancia del Cd, Pb y Tl, en orina diluida (por un factor de 2) en presencia de diferentes proporciones de la mezcla Pd/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador químico. Temperatura de atomización 1600°C.

peratura de calcinación, empleando como modificador 5  $\mu\text{g}$  de Pd + 5  $\mu\text{g}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

Después de optimizar la temperatura de calcinación y empleando la mezcla de modificador 5  $\mu\text{g}$  Pd + 5  $\mu\text{g}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  se estudió la temperatura de atomización y los resultados obtenidos se muestran en la figura 2, los cuales indican que para el Cd la máxima absorbancia se obtiene a 1300°C, a partir de la cual la señal disminuye. Para el Pb las mayores señales se obtienen entre 1500 y 1900°C y en el caso del Tl, la temperatura óptima se ubica entre 1700 y 1900°C.

Por lo tanto se seleccionó 1700°C como temperatura de atomización para la determinación simultánea de Cd, Pb y Tl en muestras de orina, porque favorece la señal de Tl, elemento que se encuentra en menores concentraciones en las muestras de orina.

Para muestras de orina calcinadas hasta sequedad con  $\text{HNO}_3$  y reconstituidas a 0,8 veces el volumen inicial Snell y col (49) emplearon 6  $\mu\text{g}$  de Pd + 0,5 mg de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  como modificador para la determinación de Cd y recomendaron emplear una temperatura de calcinado y atomizado de 600 y 1300°C, respectivamente. La mayor dilución empleada (2 X) en este trabajo, permitió trabajar con una temperatura de calcinado de 700°C, empleando 5  $\mu\text{g}$  Pd + 5  $\mu\text{g}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

Yang y Smeyers (28) determinaron Tl en muestras de orina diluida 6 veces empleando como modificador químico las combinaciones 6  $\mu\text{g}$  de Pd + 100  $\mu\text{g}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y 6  $\mu\text{g}$  Pb + 15  $\mu\text{g}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y temperaturas de calcinación y atomización de 1000 y 1700°C, respectivamente, obteniendo un mejor porcentaje de recuperación empleando Pd +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , sin embargo, tuvieron que aplicar la técnica de adición de estándar debido a los efectos de matriz. Probablemente, el empleo de atomizadores EC-THGA en este trabajo, permitió obtener una estabilización de Tl hasta 1000°C en muestras menos diluidas, empleando cantidades similares de Pd.

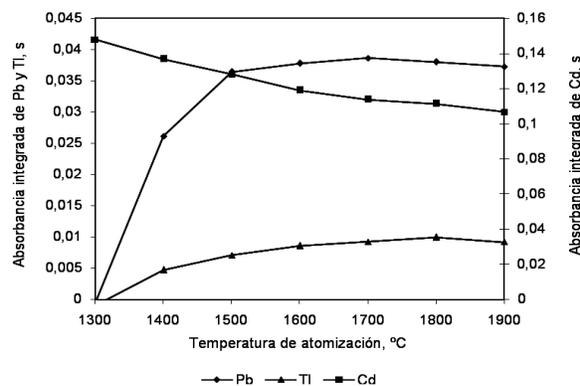


Figura 2. Efecto de la temperatura de atomización en la señal de absorbancia del Cd, Pb y Tl, en orina diluida (por un factor de 2) en presencia de 5  $\mu\text{g}$  Pd + 5  $\mu\text{g}$   $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  como modificador químico. Temperatura de calcinación 700°C.

Ngobeni y col. (43) determinaron Cd y Pb en orina, diluida 5 o 10 veces, empleando atomizadores con filtros transversalmente calentados y temperaturas de calcinación y atomización de 500 y 2000°C, obteniendo porcentajes de recuperación cercanos a 100%, estos autores introdujeron un alambre de tungsteno en el colector. En ese caso, aunque emplearon mayores diluciones, lograron una menor estabilización a la alcanzada en este trabajo empleando Pd +  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  como modificador.

Correia y col. (44) determinaron Cd y Pb en orina con una dilución 1 + 4, empleando  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  como modificador químico y obtuvieron una estabilización para el Cd en la etapa de calcinación hasta 500°C y hasta 650°C para el Pb, seleccionando como temperatura de calcinación 500°C y 1800°C como temperatura de atomización. Para ambos analitos obtuvieron porcentajes de recuperación cercanos al 100%. Con lo cual se corrobora que se obtiene una mayor estabilización del analito empleando la combinación Pd +  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  como modificador.

Los resultados obtenidos en esta investigación indican que la determinación simultánea de Cd, Pb y Tl en orina (diluida por un factor de 2) a las condiciones propuestas: temperatura de calcinación 700°C, temperatura de atomización 1700°C y 5 µg Pd + 5 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como modificador, sólo puede realizarse empleando la técnica de adición de estándar, debido a que en soluciones acuosas, no se logra la integración completa de la señal de Pb.

### Figuras de mérito

En la tabla 2, se muestran las figuras de mérito y las concentraciones obtenidas en la determinación de Cd, Pb y Tl en la muestra certificada, empleando para la calibración el método de adición de estándar. Los valores de concentración que se muestran, representan el promedio con su intervalo de confianza (al 95%) para cinco réplicas de adición de estándar construidas de manera independiente, en días diferentes. Las concentraciones obtenidas para los elementos están dentro del intervalo de los valores certificados en las muestras control, lo cual garantiza la exactitud del método.

Las masas características obtenidas para el Pb y Tl son mejores a las reportadas por el fabricante para la técnica (1,8 µg, 60 µg y 54 µg para el Cd, Pb y Tl respectivamente),

lo cual indica que los métodos empleados proporcionan buenas sensibilidades.

Para el Cd, la masa característica obtenida es mayor que las obtenidas por Correia y col. (44) (1.0 µg) y por Ngobeni y col. (43) (0.8 µg). Correia y col. (44) emplearon atomizadores "end capped" los cuales mejoran la sensibilidad (16). Ngobeni y col (43) realizaron la determinación multielemental empleando un atomizador tipo filtro (THFA), diluyeron la muestra por un factor de 10 y realizaron la determinación mediante curva de calibración externa, técnica donde la sensibilidad no es afectada por la matriz de la muestra, por lo que generalmente se esperan mejores sensibilidades que por el método de adición estándar.

Para el Pb, la masa característica obtenida es mayor que las reportadas por Correia y col. (44) (22 µg) y por Ngobeni y col. (43) (18-21 µg) para la determinación multielemental de Cd y Pb en orina. Como se comentó en el párrafo anterior, estos autores realizaron la determinación mediante una curva de calibración externa, lo cual se espera que genere diferencias en la sensibilidad.

Para el Tl se obtuvo una masa característica mejor que la indicada por los fabricantes del equipo (50), 54 µg. Lamentablemente no se encontró información sobre determinación multielemental de este elemento).

Tabla 2

Figuras de mérito y concentraciones obtenidas en la muestra de orina certificada en la determinación multielemental simultánea de Cd, Pb y Tl

Elemento	m <sub>0</sub> , µg	L.D., g/L*	Concentración µg/L	Valor de referencia µg/L	RSD%	Coefficiente de determinación
Cadmio	2,7 ± 0,1	0,04	7,4 ± 0,2	6,2 (4,9-7,4)	2,7	0.9876
Plomo	36 ± 3	3,0	19,7 ± 0,9	15,5 (9,3-21,6)	3,6	0.9988
Talio	42 ± 2	0,7	10 ± 1	10,7 (8,5-12,8)	10,0	0.9957

\* Con respecto a la muestra no diluida. m<sub>0</sub>, masa característica. L.D., límite de detección. Intervalos de masas agregadas 5-100 µg de Cd, 30-200 µg de Pb y 10-200 µg de Tl.

to en muestras de orina mediante ETAAS. Se han reportado masas características de 19,5  $\mu\text{g}$  en la determinación uni-elemental del elemento en soluciones acuosas de NaCl y KCl (19), de 15-16  $\mu\text{g}$  en la determinación del elemento en sedimentos marinos empleando Ru como modificador químico (51) y 12  $\mu\text{g}$  para la determinación del Tl en muestras de carbón sin emplear modificador y empleando Ru o Pd como modificadores (52). En estos trabajos se realizaron las determinaciones empleando curvas de calibración externa, y en los dos últimos casos emplearon un espectrómetro de alta resolución con fuente continua.

Las diferencias entre las masas características obtenidas en la determinación multielemental y las señaladas por otros autores se deben a varios factores, tales como: diferencias en las técnicas empleadas para la cuantificación, donde el empleo de curvas de calibración externa no presentan el efecto de la matriz sobre la sensibilidad del analito; la determinación multielemental implica el empleo de un método donde las condiciones resultan de un "compromiso" entre las que requiere cada elemento, por lo que su efecto sobre la sensibilidad de los mismos puede ser importante; la determinación multielemental puede conducir a una pérdida de sensibilidad adicional a consecuencia de la combinación de los haces de radiación de las diferentes fuentes, lo cual puede agravarse por modulación adicional de las fuentes en presencia de interferencias por solapamiento espectral instrumental (53). En el caso de esta investigación, las condiciones de trabajo afectaron más la sensibilidad del Cd que la de los otros elementos, mientras que, el empleo de Pd contribuye a disminuir la sensibilidad del Pb y la interferencia espectral entre Pb y Tl parece ser la responsable de la menor sensibilidad de estos elementos.

Cuando se aplica la técnica cuantitativa de adición estándar, la determinación de los límites de detección (*LD*) es compleja, ya que no se dispone de una matriz similar a la de la muestra con la cual preparar el blanco

correspondiente. En estos casos, lo más común es no reportar el *LD*, intentar generar una matriz similar para el blanco (54), emplear la desviación estándar de una muestra que contenga muy poco analito (49) o emplear un blanco acuoso (55-58). En este trabajo, dado el interés que se tiene de comparar los resultados con los reportados en la literatura y dadas las dificultades para preparar una matriz similar a la muestra con muy baja concentración de los analitos, se optó por emplear un blanco acuoso para la determinación de los *LD*. En la tabla 2 se muestran los *LD* obtenidos.

El *LD* obtenido para el Cd en la muestra de orina, es mejor que el reportado por Ngobeni y col. (43) (0,8  $\mu\text{g/L}$ ) y comparable a lo reportado por Correia y col. (44) (0,03  $\mu\text{g/L}$ ). Para el Pb, el *LD* obtenido es comparable a lo reportado por Ngobeni y col. (43) (2  $\mu\text{g/L}$ ), pero no mejor a lo reportado por Correia y col. (44) (0,7  $\mu\text{g/L}$ ) quienes atribuyen las mejoras que obtuvieron en las figuras de mérito al empleo de atomizadores "end capped". Las determinaciones de Tl en orina mediante ET AAS señaladas en la literatura (59, 60), se refieren a la determinación uni-elemental del elemento. Leloux y col. (59) obtuvieron un límite de detección de 25  $\mu\text{g/L}$  mucho mayor que el *LD* obtenido en este trabajo. Darryl y Jones (60) realizaron una preconcentración de la muestra de orina de 2,5 veces y reportan un *LD* de 0,2  $\mu\text{g/L}$ .

Es importante destacar que aunque en muchos trabajos se reporta la determinación simultánea de Pb y Cd (32, 38-41, 45, 46, 48, 61), son pocos los trabajos que informan la determinación simultánea de estos elementos en orina (43, 44) y en ningún trabajo se notifica la determinación simultánea de Cd, Pb y Tl en orina.

## Conclusiones

Es posible la determinación multielemental simultánea de Cd, Pb y Tl en muestras de orina diluidas por un factor de 2. Sin embargo, la determinación multielemental

requiere la selección de condiciones de trabajo apropiadas para todos los elementos a determinar, por lo que, en el caso en estudio, no se pueden emplear temperaturas de calcinado mayores a 700°C para evitar la pérdida del Cd, ni una cantidad de Pd mayor a 5 µg para asegurar la integración completa del Pb y cuidando de favorecer en todas las condiciones la señal del Tl, que se encuentra en menor concentración en las muestras.

Bajo las condiciones de trabajo establecidas la determinación multielemental de los tres elementos debe realizarse mediante una curva de adición de estándar, ya que la señal analítica del Pb no puede ser integrada apropiadamente en solución acuosa. El Tl y el Cd podrían determinarse multielementalmente empleando una curva de calibración externa.

### Referencias bibliográficas

1. Toxicological profile for cadmium, U.S. Department of health and human services. Agency for toxic substances and disease registry, Division of toxicology, Julio 1999.
2. CAROLI S., ALIMONTI A., CONI E., PETRUCCI F., SENOFONTE O., VIOLANTE N. **Critical Reviews in Analytical Chemistry** 24(5&6), 363-398. 1994.
3. Toxicological profile for lead, U.S. Department of health and human services. Agency for toxic substances and disease registry, Division of toxicology, Julio 1999.
4. DAVIDSON K. Toxicity Summary for Lead, OAK Ridge Reservation Environmental Restoration Program, Diciembre 1994.
5. CHEAM V., LECHNER J., DESROSIERS R. and SEKERKA, Inter **J Environ Anal Chem** 63, 153-165. 1996.
6. KUCERA J., VOBECKY M., SOUKAL L., ZAKOUCKY D. and VENOS D., **J Radioanal Nucl Ch** 217(1), 131-137. 1997.
7. LÓPEZ-GARCIA I., NAVARRO E., VIÑAS P., HERNÁNDEZ-CÓRDOBA M., FRESENIUS **J Anal Chem** 357, 642-646. 1997.
8. Toxicological profile for thallium, U.S. Department of health and human services. Agency for toxic substances and disease registry, Division of toxicology, Julio 1992.
9. CISZEWSKI A., WASIAK W., CISZEWSKA W. **Anal Chim Acta** 225-229. 1997.
10. FAJGELJ A., BYRNE A. **J Radioanal Nucl Ch** 189, 333-343. 1995
11. CORREIA P., NOMURA C., OLIVEIRA P. **Anal Sci** 19, 1519-1523 2003.
12. CORREIA P., OLIVEIRA P. **Atom Spectrosc** 24 (6), Nov/Dic. 222-226. 2003.
13. CORREIA P., OLIVEIRA E., OLIVEIRA P. **Anal Chim Acta** 405, 205-211. 2000.
14. YEN C., CHEN W., HU C., WEI B., CHUNG C., HUO S. **Atom Spectrosc** 18(2), 64-69. 1997.
15. OLMEDO P., PLA A., HERNÁNDEZ A., LÓPEZ O., RODRIGO L., GIL F. **Anal Chim Acta**, 659, 60-67. 2010.
16. JIMÉNEZ Y., ALVAREZ M. **Avances en Química** 2012, In press.
17. QIAO H., MAHMOOD T., JACKSON K. **Spectrochim Acta** 48B, 1495-1503. 1993.
18. BERMEJO-BARRERA P., MOREDA-PIÑEIRO J., MOREDA-PIÑEIRO A., BERMEJO-BARRERA A. **J Anal At Spectrom** 13, 777-786. 1998.
19. XIAO-QUAN S., ZHE-MING N., LI Z. **Talanta** 31, 150-152. 1984.
20. BURGUERA J., BURGUERA M., RONDON C., BURGUERA E. **Atom Spectrosc** 18, 109-113. 1997.
21. VOLYNSKY A., KRIVAN V. **Spectrochim Acta** 52 B, 1293-1304. 1997.
22. WELZ B., SCHLEMMER G., MUDAKAVI J. **J Anal At Spectrom** 3, 695-701. 1988.
23. WELZ B., SCHLEMMER G., MUDAKAVI J. **J Anal At Spectrom** 3, 93-97. 1988.
24. BULSKA E., PYRZYNSKA K. **Spectrochim Acta** 52 B, 1283-1291. 1997.
25. MANNING D., SLAVIN W. **Spectrochim Acta** 43 B, 9-11, 1157-1165. 1988.
26. YAN-ZHONG L., ZHE-MING N. **Spectrochim Acta** 49 B, 229-241. 1994.

27. VIKSNA A., LINDGREN E. *Anal Chim Acta* 353, 307-311. 1997.
28. YANG Q., SMEYERS J. *Clin Chim Acta* 204, 23-36. 1991.
29. CABON J., BIHAN A. *Spectrochim Acta* 51 B, 1245-1251. 1996.
30. BETTINELLI M., BARONI U., PASTORELLI N. *J Anal At Spectrom* 3, 1005-1011. 1988.
31. LAVILLA I., CAPELO J., BENDICHO C., FRESENIUS J. *J Anal Chem* 363, 283-288. 1999.
32. AMORIN V., FERNANDES K., MORAES M., GOOMES J. *J Brazil Chem Soc* 15,1, 28-33. 2004.
33. CARRIÓN N., ÁLVAREZ A. *Quím Anal* 15, 167-172. 1996.
34. FULLER C. *Anal Químa Acta* 81, 199-202. 1976.
35. LÓPEZ-GARCÍA I., SÁNCHEZ-MERLOS M., HERNÁNDEZ-CÓRDOBA M. *Anal Chim Acta* 328, 19-25. 1996.
36. XU Y., LIANG Y. *J Anal At Spectrom* 12, 471-474. 1997.
37. COSTA S., ANDRADE L., DOMINGUES G., GONCALVES D., MOTA R., BARRETO G. *Anal Method* 3, 1168-1171. 2011.
38. CORREIA P., OLIVEIRA P. *Atom Spectrosc* 24 (6), Nov/Dic. 222-226. 2003.
39. NOMURA C., CORREIA P., OLIVEIRA P., OLIVEIRA E. *J Brazil Chem Soc*, 15(1), 75-82. 2004.
40. KUMMROW F., SILVA F., KUNO R., SOUZA A., OLIVEIRA P. *Talanta* 75, 246-252. 2008.
41. SANTOS L., GOMES J., CALDAS N. *Fuel*, In Press. 2012.
42. FRESCHI G., FORTUNATO F., FRESCHI C., GOMES J. *Food Anal Method* In Press. 2011.
43. NGOBENI P., CANÁRIO C., KATSKOV A., TOMASEN Y. *J Anal At Spectrom* 18, 762-768. 2003.
44. CORREIA P., NOMURA C. Y OLIVEIRA P. *Anal Sci* 19, 1519-1523. 2003.
45. FRESCHI G., DAKUZAKU C., MORAES M., NÓBREGA J., GOMES J. *Spectrochim Acta B*, 56, 1987-1993. 2001.
46. AJTONY Z., SZOBOSZLAI N., SUSKÓ K., MEZEI P., GYÖRGY K., BENC S L. *Talanta* 76, 627-634. 2008.
47. ALVAREZ M., HERMIDA J. *Quím Nova* 34, 6, 940-944. 2011.
48. AJTONY Z., BENC S L., HARASZI R., SZIGETI J., SZOBOSZLAI N. *Talanta* 71, 683-690. 2007.
49. SNELL J., SANDBERG S., FRECH W. *J Anal At Spectrom* 12, 491-494. 1997.
50. SIMAA 6000 Atomic Absorption Spectrometer, Quote slide no. AB95S81, Perkin-Elmer.
51. SILVA A., BORGES D., WELZ B., VALE M., SILVA M., KLASSEN A. AND HEITMANN U. *Spectrochim Acta* 59 B, 841-850. 2004.
52. WELZ B., VALE M., SILVA BECKER-ROSS, HUANG MAO-DONG, FLOREK S., HEITMANN U. *Spectrochim Acta* 57 B, 1043-1055. 2002.
53. CARRIÓN N., ITRIAGO A., ALVAREZ M., ELJURI E. *Talanta* 61, 621-632. 2003.
54. ANSELM I., TITTARELLI P., KATSKOV D. *Spectrochim Acta* 57 B, 403-411. 2002.
55. DEVAL A., SNEDDON J. *Microchem J* 52, 96-100. 1995.
56. BARANY I., SCHÜTZ A., SKERFVING S., OSKARSSON A. *J Anal At Spectrom* 12, 1005-1009. 1997.
57. BEGEROW J., TURFELD M., DUNEMENN L. *J Anal At Spectrom* 15, 347-352. 2000.
58. RODRÍGUEZ J., BARCIELA J., HERRERO C., FREIRE M., GARCÍA S., PEÑA R. *Talanta* 61, 509-517. 2003.
59. LELOUX M., PHU LICH N., CLAUDE J. *Atom Spectrosc* 12, 75-77. 1987.
60. DARRYL C., JONES S. *Atom Spectrosc* 12, 69-73. 1991.
61. FEUERSTEIN M., SCHLEMMER G. *Atom Spectrosc* 20 (4), 149-154. 1999.