

# **TÓPICOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL AVANZADO**

## **Automatización y Análisis por inyección en flujo (FIA)**

**Pablo Richter**

**SEMESTRE PRIMAVERA 2011**

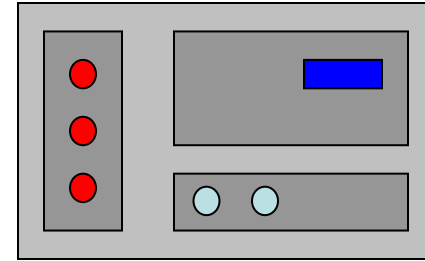
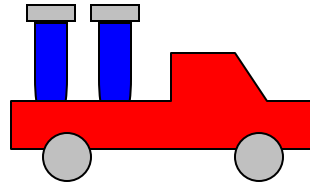
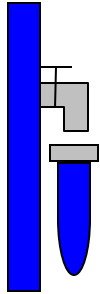
# **AUTOMATIZACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA**

- La AUTOMATIZACIÓN corresponde a la sustitución parcial o total de la participación humana en el proceso de medida química, es una TENDENCIA consolidada en Química Analítica.

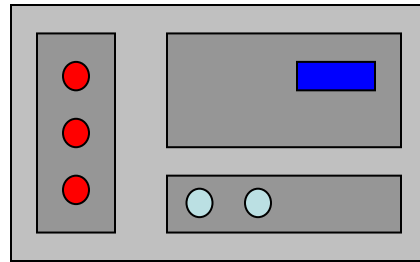
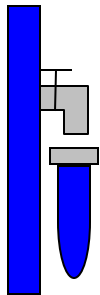
## **TENDENCIAS ACTUALES DE LA QUÍMICA ANALÍTICA**

- AUTOMATIZACIÓN
- MINIATURIZACIÓN
- SIMPLIFICACIÓN

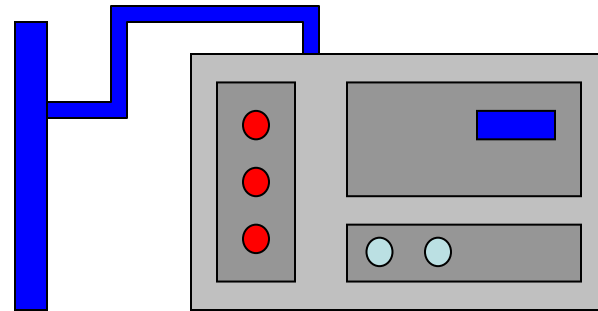
# Localización en la línea de un proceso



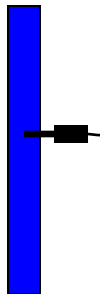
Off-Line



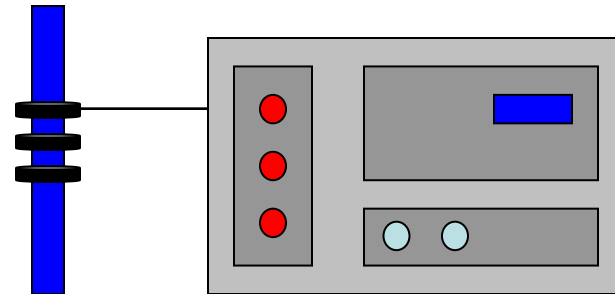
At-line



On-line

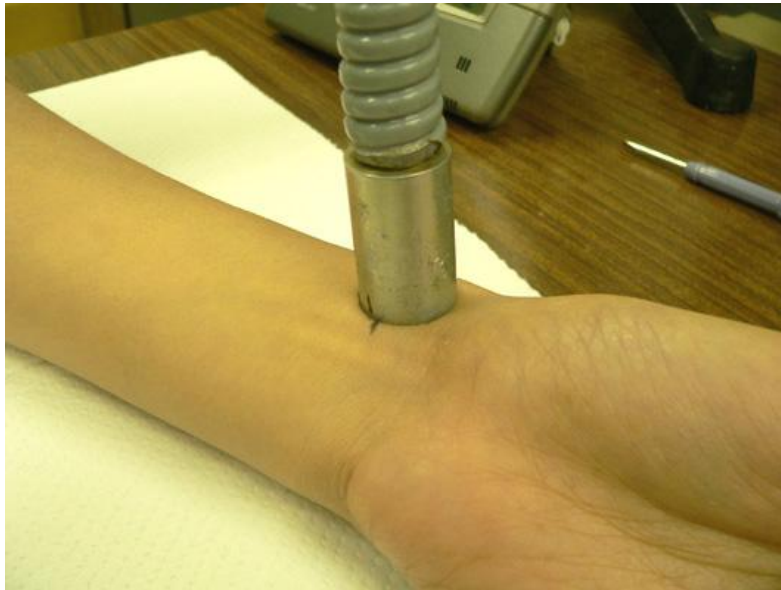


In-line

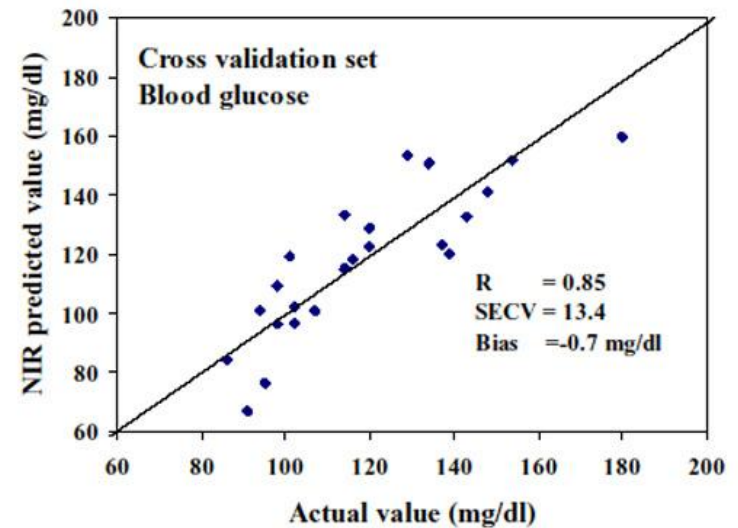


Non-invasive

# Mediciones no invasivas



Medición no invasiva de glucosa en sangre, basada en el uso de espectroscopía NIR.



Validación de la metodología

# ATOMATIZACION EN QUÍMICA ANALÍTICA

<b>ETAPAS DEL PROCESO DE MEDIDA QUÍMICO</b>	<b>MODALIDAD</b>
Trituración, homogeneización, secado	Discontinuo (off-line)
Determinación de peso o volumen	Discontinuo
Tratamiento con disolventes y dilución. Calentamiento.	Continuo (on-line), Discontinuo
Precipitación y filtración Extracción, diálisis y procesos cromatográficos	Continuo, Discontinuo
Medición y transducción de la señal analítica: absorbancia, intensidad de emisión, potencial, intensidad de corriente y conductividad	Continuo, Discontinuo
Análisis de los patrones	Continuo, Discontinuo
Calcular el resultado, analizando la exactitud y la precisión	Continuo, Discontinuo
Imprimir los resultados numéricos, representar gráficamente los datos	Continuo, Discontinuo

## Un paréntesis (DE ACUERDO A LA IUPAC)

<b>CONCEPTO</b>	<b>DEFINICIÓN</b>
<b>Mecanización</b>	Uso de aparatos o maquinas para sustituir, mejorar, ampliar o suplementar el <u>esfuerzo humano</u>
<b>Instrumento</b>	Se utiliza para observar, medir o comunicar una propiedad (parámetro) que reemplaza o suplementa los <u>sentidos humanos</u>
<b>Sistemas analíticos automáticos</b>	Originan acciones previamente programadas en un proceso sin tomar decisiones (sustituye esfuerzo y sentidos humanos)
<b>Sistemas analíticos automatizados</b>	Realizan la acción de automatizar. Se diseñan para que un sistema de realimentación les permita tomar decisiones (sustituye esfuerzo, sentidos e inteligencia humana)
<b>Sistema de realimentación</b>	Un dispositivo en el que se combinan elementos de recepción y envío de señales que pueden modificar el funcionamiento del proceso en diversos momentos
<b>Automatización</b>	Uso combinado de dispositivos mecánicos e instrumentales para sustituir, mejorar, ampliar o suplementar el esfuerzo, los sentidos y la inteligencia humana en el desarrollo de un proceso , en el cual una de las operaciones mas importantes es controlada mediante un sistema de realimentación

# OBJETIVOS DE LA AUTOMATIZACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA

## INFORMACIÓN

- Producción de más y mejor información
- Rentabilizar al máximo los datos analíticos generados

## CALIDAD

- Mejorar las propiedades analíticas: **precisión**, exactitud, sensibilidad, selectividad.

## PRODUCTIVIDAD

- Aumentar la frecuencia de muestreo
- Reducir el consumo de muestra y reactivo.

## CAMPO de APLICACIÓN

Hacer factible una técnica o método

## FACTOR HUMANO

- Reducción de errores y costes debido al factor humano
- Mayor seguridad
- Estímulo personal

# DESVENTAJAS DE LA AUTOMATIZACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA

- Menor control de Químico sobre el proceso
- Sobrevaloración de las posibilidades de automatización
- Restricciones legales
- Pérdida de flexibilidad de herramientas y procesos



# TIPOS DE METODOS AUTOMÁTICOS DE ANALISIS

## DISCONTINUOS

La muestra se mantiene en un recipiente donde tienen lugar las etapas analíticas. A continuación, la muestra se lleva al detector.

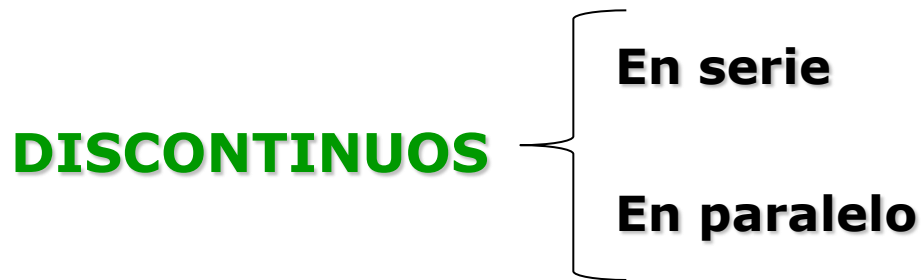
## CONTINUOS

La muestra líquida fluye reacciona en continuo con un reactivo disuelto (pueden haber procesos de separación). El flujo pasa por el detector. Cada muestra origina una señal transitoria, su altura o área se relaciona con la concentración.

## ROBOTIZADOS

Uso de un robot controlado por un computador que simula las funciones de un operador en el desarrollo de un método de análisis.

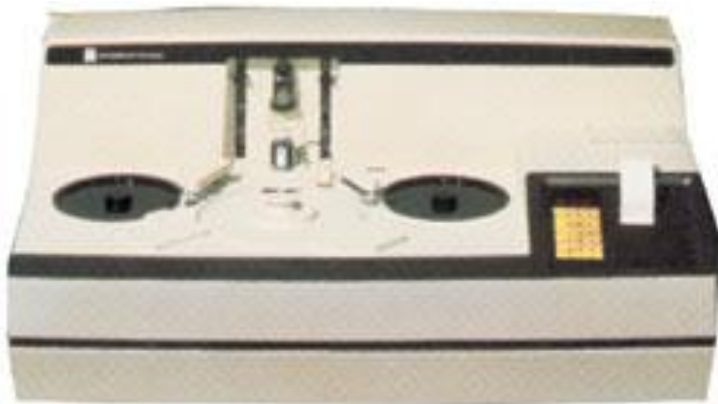
# TIPOS DE METODOS AUTOMÁTICOS DE ANALISIS



**ROBOTIZADOS**

# ANALIZADORES AUTOMATICOS DISCONTINUOS

**EN SERIE:** La muestra permanece en el mismo receptáculo durante todo el PMQ.



•La velocidad de procesamiento es de hasta 240 determinaciones por hora.

CLIN. CHEM. 31/3, 435-438 (1985)  
The Technicon RA-1000 Evaluated for  
Measuring Sodium, Potassium,  
Chloride, and Carbon Dioxide  
Ng, et al.

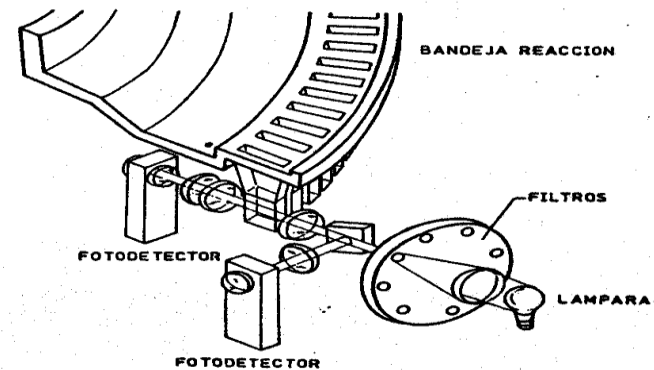
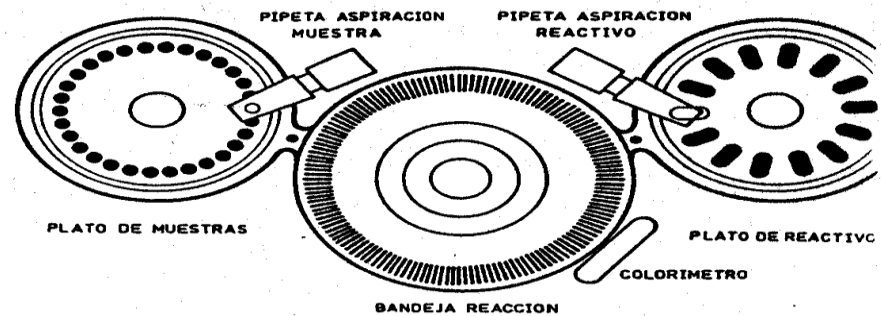
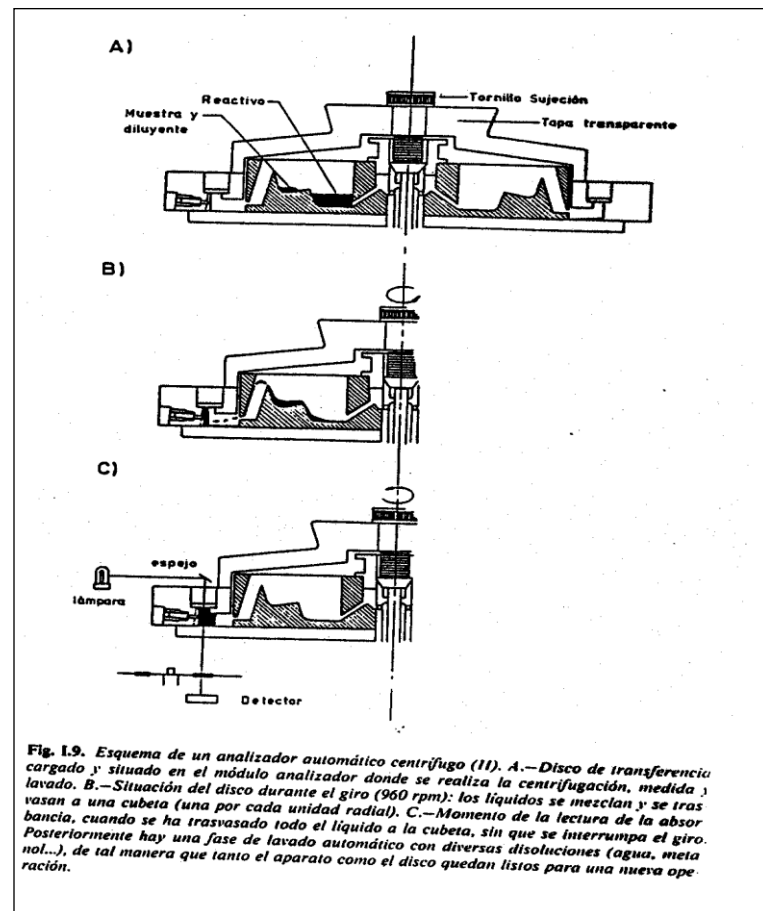
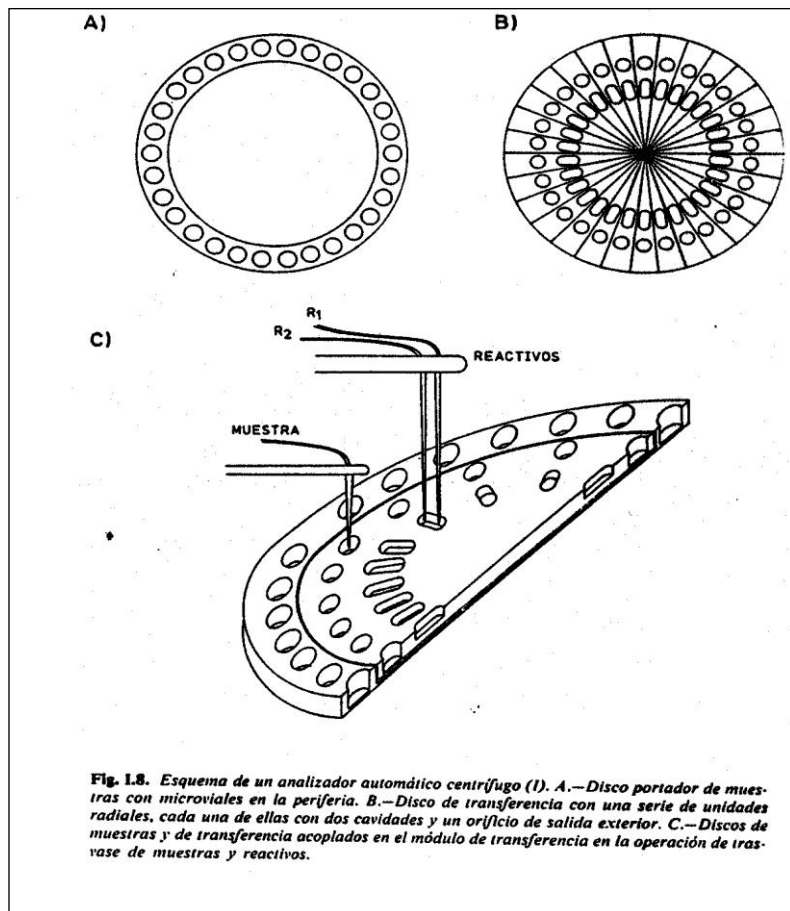


Fig. 1.6. Representación esquemática del funcionamiento de un analizador automático discontinuo sin trasvase final de muestra. Corresponde al modelo RA 1000 de la casa Technicon. (Con permiso de Technicon.)

**EN PARALELO O CENTRÍFUGOS:** La medida se lleva a cabo en un recipiente diferente a donde se lleva a cabo el tratamiento de la muestra



# ANALIZADORES AUTOMATICOS CONTINUOS

**Flujo Segmentado por aire:** Las muestras se aspiran secuencialmente, y entre ellas se sitúan burbujas de aire que segmentan el flujo y las muestras entre si.



**Flujo no-segmentado:** Las muestras se inyectan o insertan en el flujo sin segmentación por burbujas de aire.

En la detección no se alcanza ni el equilibrio físico ni el equilibrio químico.

**(a) Con inyección:** Análisis por inyección en flujo (FIA), Análisis por inyección secuencial (SIA).

**(b) Sin inyección:** Análisis en flujo completamente continuo (CCFA).

# ANALIZADOR DE FLUJO CONTINUO SEGMENTADO

## Componentes

- a) Sistema de toma de muestra
- b) Sistema de propulsión
- c) Sistema de separación (**alternativo**)
- d) Sistema de calefacción (**alternativo**)
- e) Sistema de eliminación de burbujas
- f) Sistema de detección

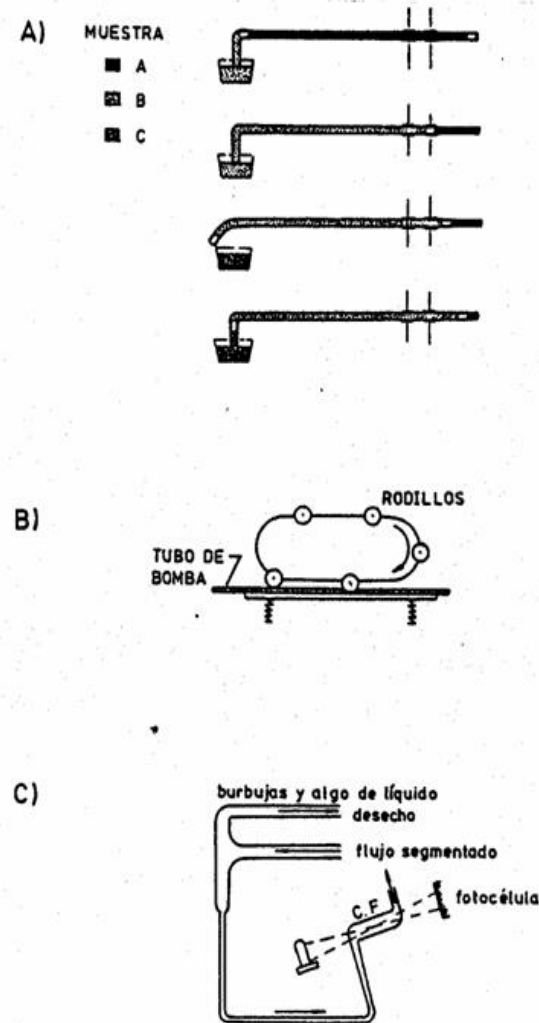
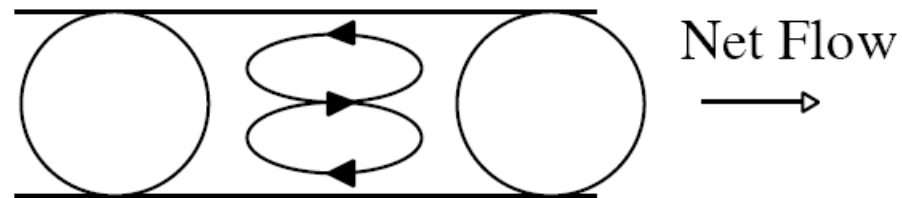
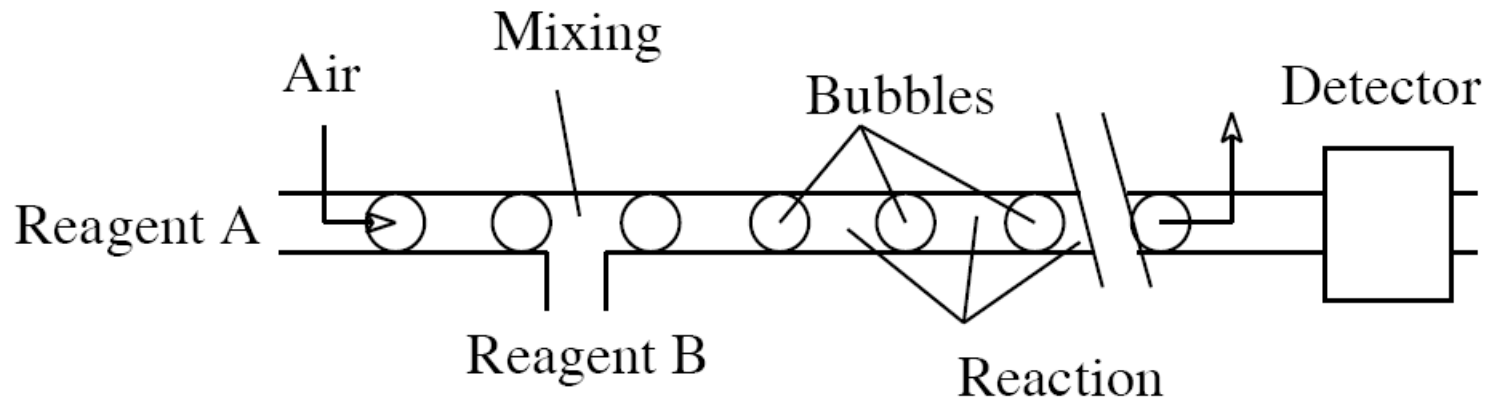


Fig. 1.11. Funcionamiento esquemático de algunas unidades de los analizadores automáticos de flujo continuo (CFA). A) Sistema de aspiración de muestra a volumen fijo. B) Esquema de funcionamiento de una bomba peristáltica. C) Unidad de eliminación de burbujas y célula de flujo de los autoanalizadores.

# ANALIZADOR DE FLUJO CONTINUO SEGMENTADO (mezcla completa y sistema alcanza equilibrio)



Bolus Flow Profile

# ANALIZADOR DE FLUJO CONTINUO SEGMENTADO

Sistema comercial monocanal incluyendo reacción química  
separación continua (diálisis), calentamiento y detección

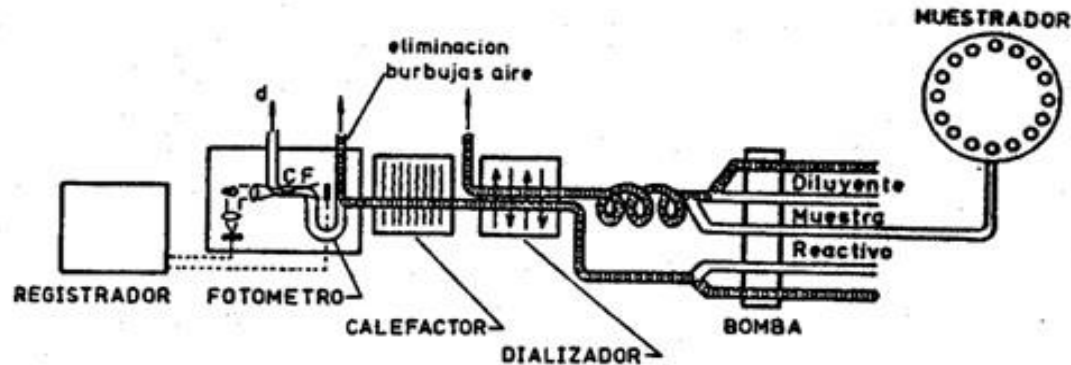
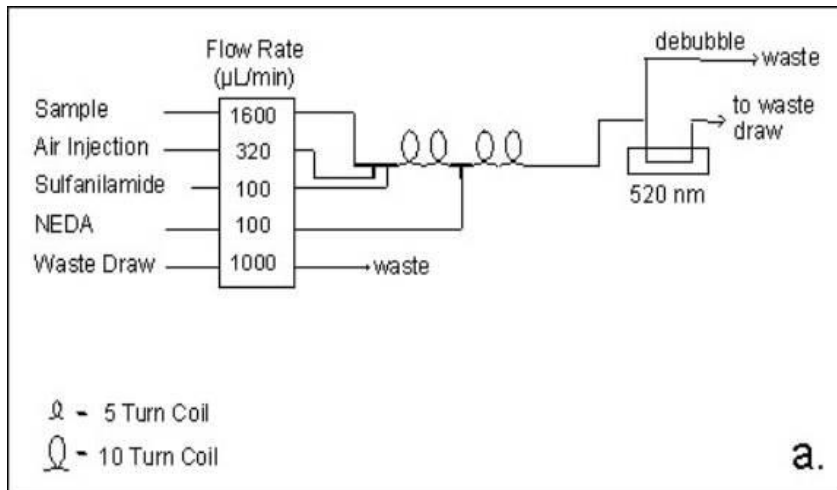
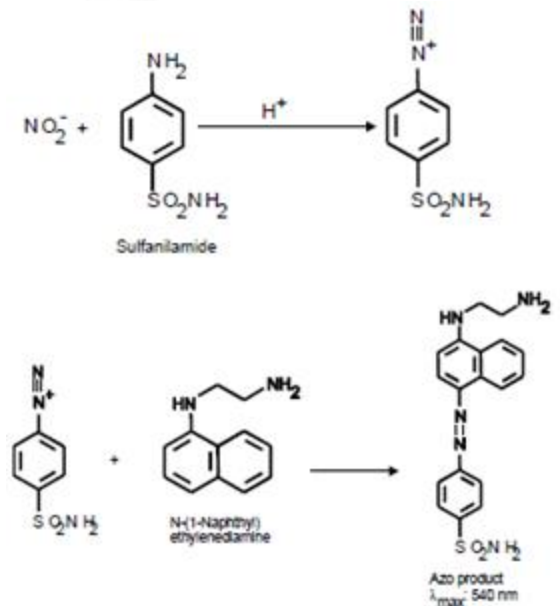


Fig. 1.10. Esquema de un Autoanalizador monocanal de la firma Technicon, con dializador incorporado. (Con permiso de Technicon.)



Determinación  
nitrito en agua





# **FLUJO CONTINUO NO SEGMENTADO**

## **ANALISIS POR INYECCION EN FLUJO (FIA)**

**Son una consecuencia de los sistemas precedentes de flujo segmentado.  
No usan burbujas de aire.**

### **PRINCIPIOS GENERALES**

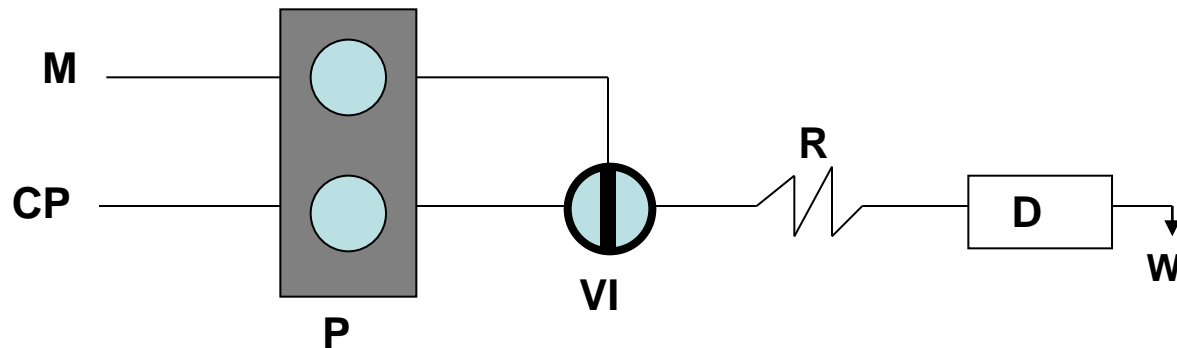
- Configuración en flujo
- Inyección de la muestra
- Temporización (timing) altamente reproducible
- Dispersión parcial controlada.
- Proceso Químico en línea.
- Detección en línea

# FLUJO CONTINUO NO SEGMENTADO

## ANALISIS POR INYECCION EN FLUJO (FIA)

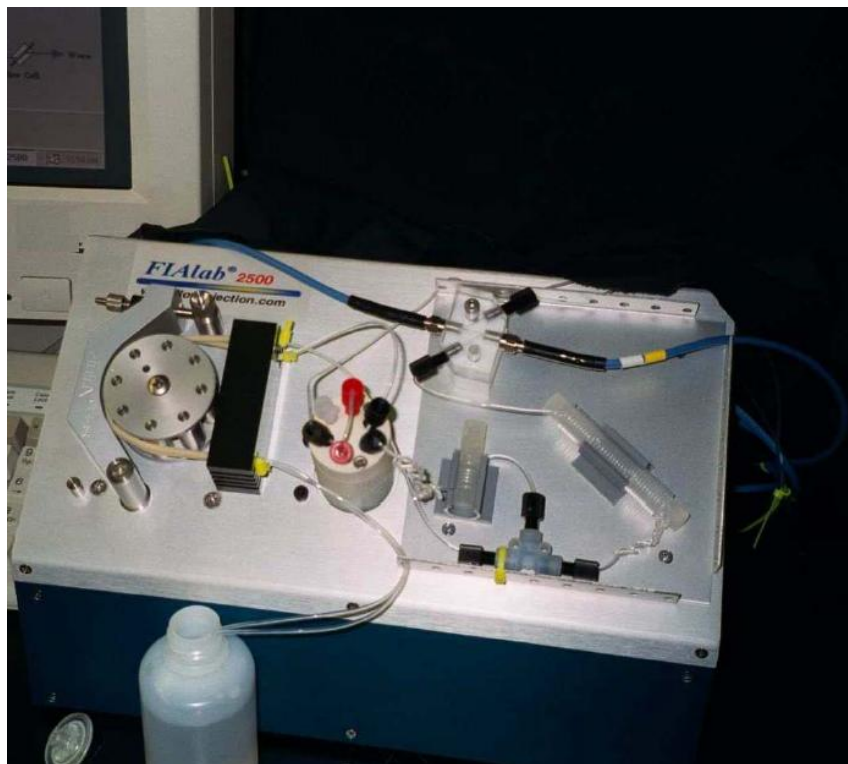
### COMPONENTES

- Sistema de propulsión: **bomba peristáltica**, bomba de jeringa, balón de gas a presión, gravedad, etc.
- Sistema de inyección: **válvula rotatoria**, **válvula de conmutación**, jeringa y septum, inyección hidrodinámica "FIA sin inyección"
- Sistema de detección: **espectrofotometría de absorción molecular UV-visible e IR**, fluorimetría, espectrometría de absorción atómica, fotometría de llama, ICP, potenciometría, conductimetría, amperometría, coulombimetría, voltamperometría, HPLC, etc.

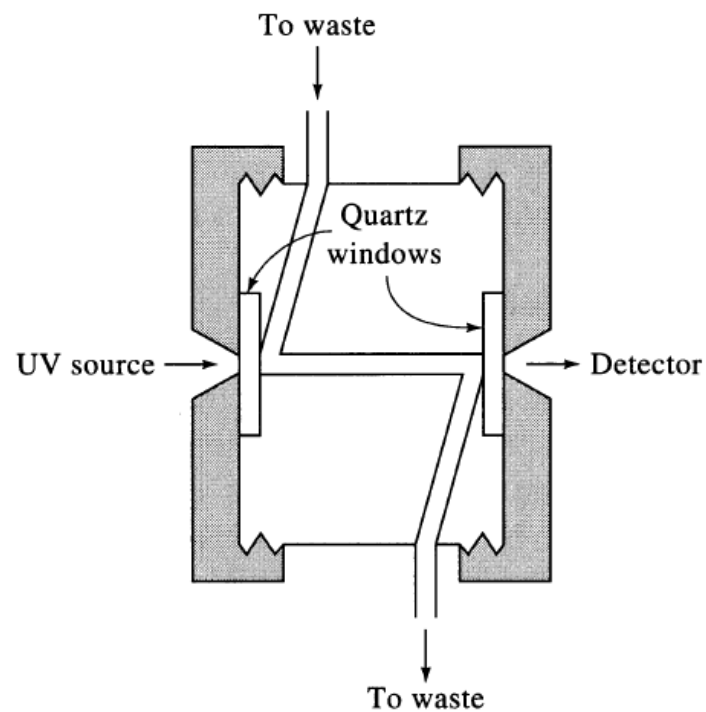


**M**, muestra; **CP**, corriente portadora (reactivo); **P**, bomba peristáltica; **VI**, válvula de inyección; **R**, reactor; **D**, detector; **W**, desecho.

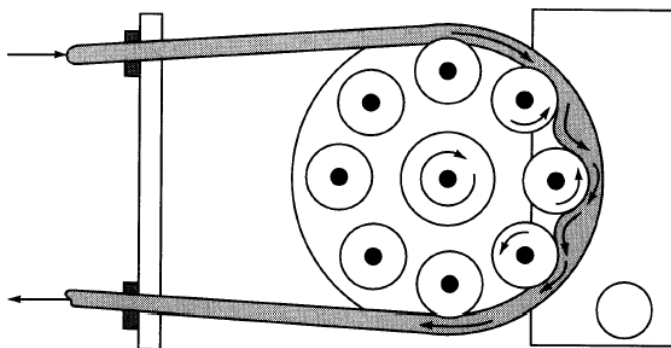
# Equipo Comercial FIA



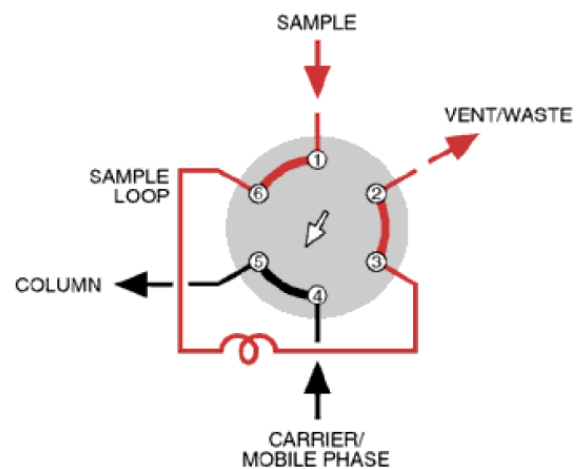
## Celda de flujo



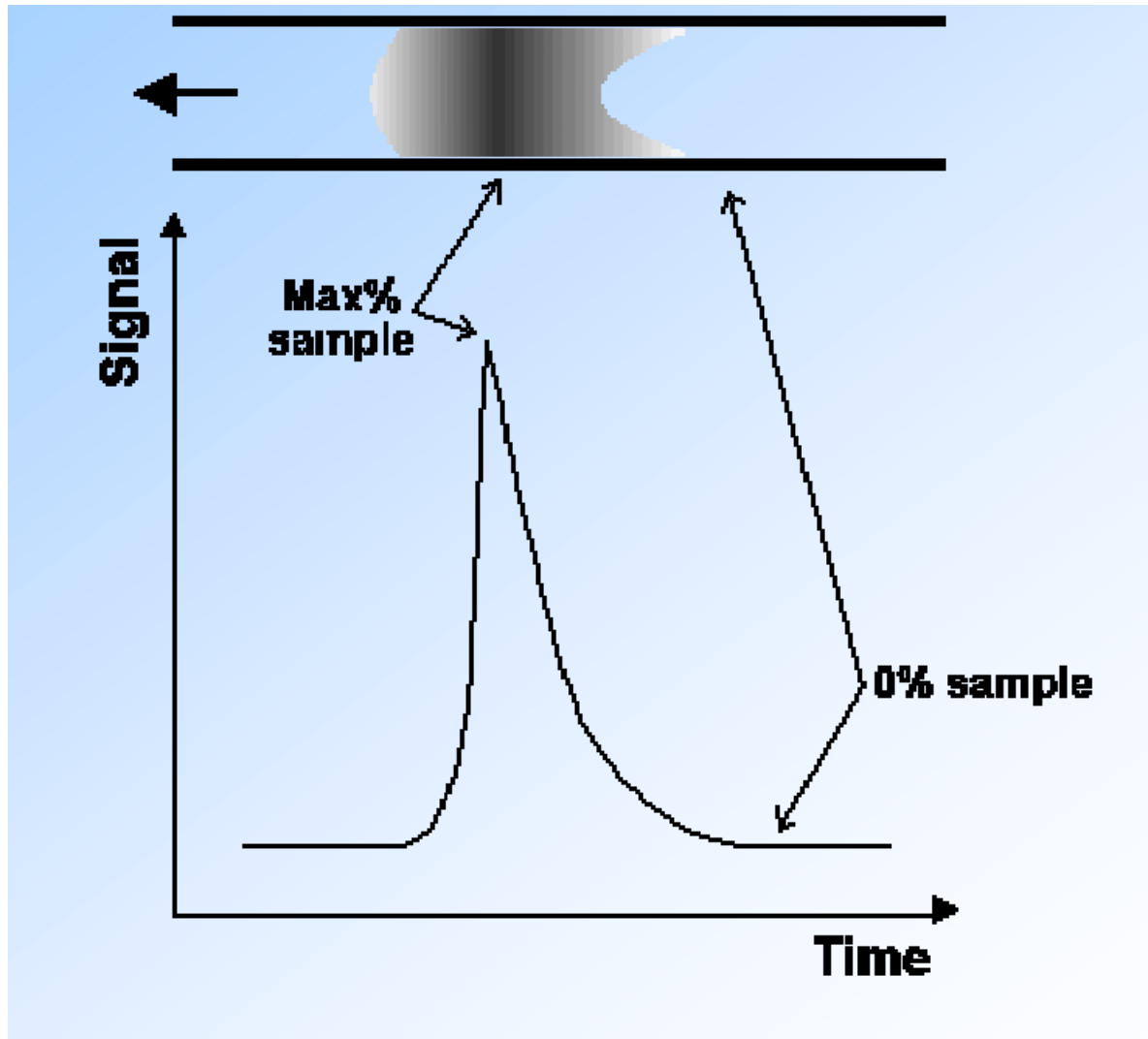
## Bomba Peristáltica



## Válvula de inyección

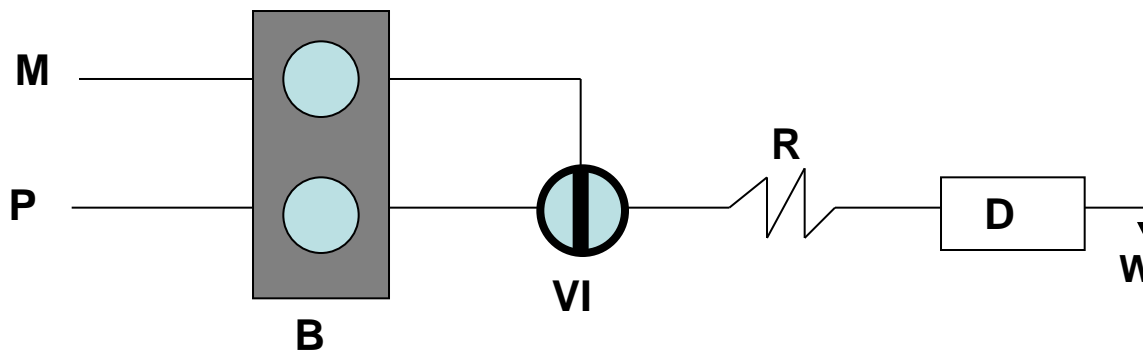


## Señal FIA (Fiagrama)



# Laboratorio 1

- Estudio de la dispersión física a través de la inyección de un colorante en una configuración FIA monocanal: efecto del volumen de muestra inyectada (VI), de la longitud del reactor (R) y del caudal de la corriente portadora (P).



M: muestra; P: Corriente portadora; P: bomba; VI: válvula de inyección; R: reactor; D: detector; w: desecho.

# Dispersión parcial controlada (D)

$$D = C_0 / C_i$$

$C_0$ , concentración en el volumen inyectado

$C_i$ , concentración en el detector

D está afectada por,

- Volumen de muestra
- Longitud del reactor
- Caudal

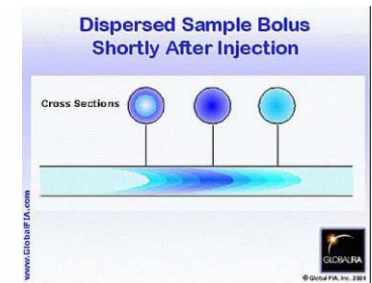
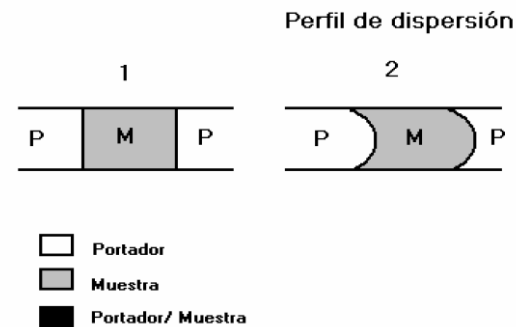
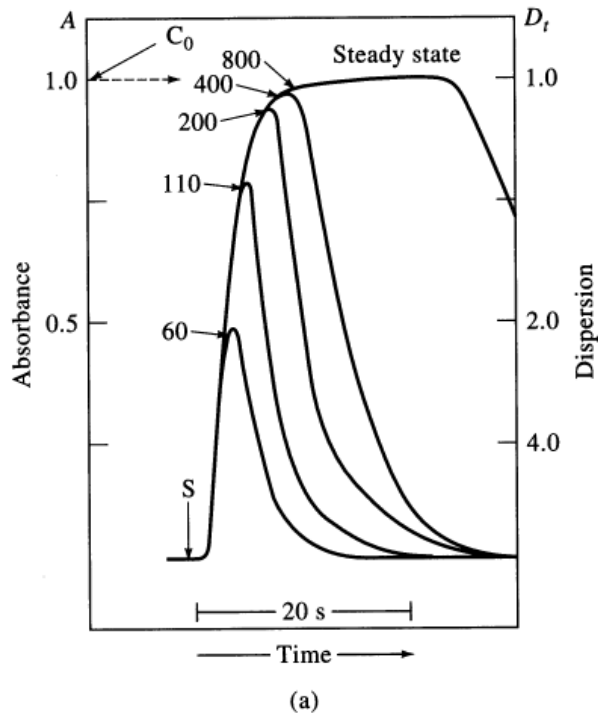


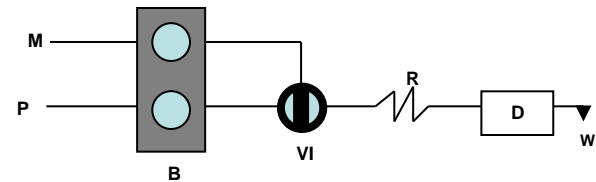
Figura 1.4: Perfil de dispersión en F.I.A.

# Efecto del volumen de inyección



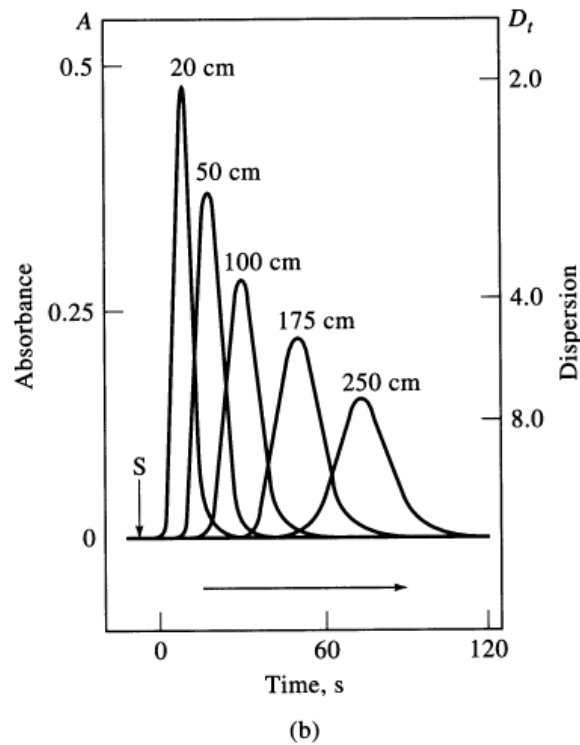
Large injection volume:  $D = 1.0$  (no analyte dilution by carrier)

Low volume:  $D > 1.0$  (analyte dilution)



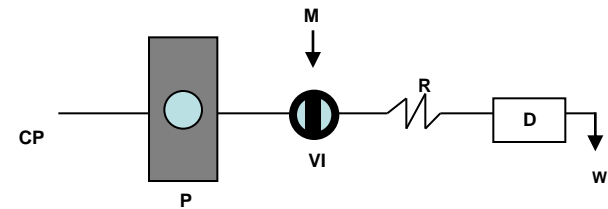


# Efecto de la longitud del reactor



Short tubes: less time for diffusion = low dispersion

Long tubes: long time for diffusion = high dispersion



# Dispersión parcial controlada (D)

## FIA con dispersión limitada (D=1-3)

- Reactores muy cortos y de diámetro muy angosto
- Caudales de medios a rápido ( 300 muestras por hora)
- Volúmenes de muestra no muy pequeños.

## FIA con dispersión media (D=3-10)

- Usado en reacciones más lentas
- Reactores más largos
- Caudales más lentos
- Volúmenes de muestra pequeños (para sistemas sensibles).

## FIA con alta dispersión (D >10)

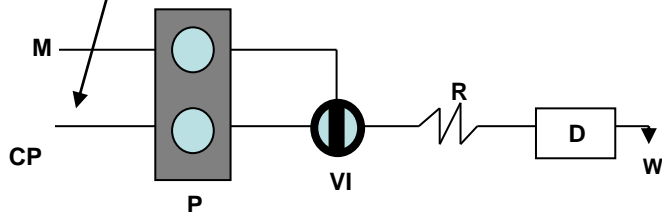
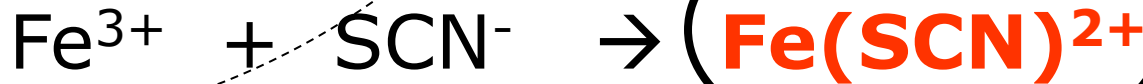
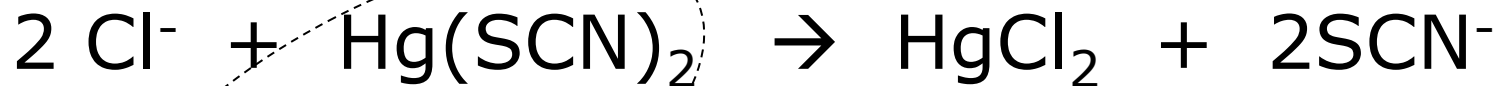
- Usado en reacciones que requieren llegar al equilibrio
- Reactores muy largos (cámaras de mezcla)
- Caudales lentos
- No muy utilizados.

# FLUJO CONTINUO NO SEGMENTADO

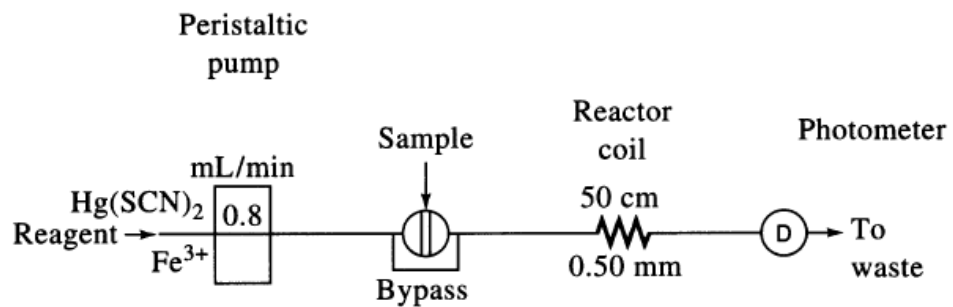
## ANALISIS POR INYECCION EN FLUJO (FIA)

### Determinación de cloruro en aguas

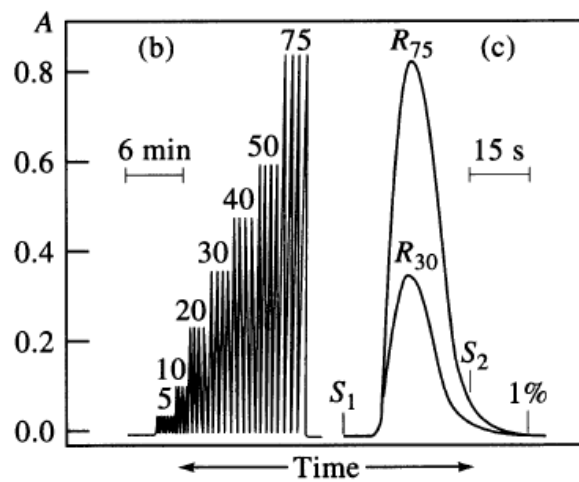
### Reacción analítica:



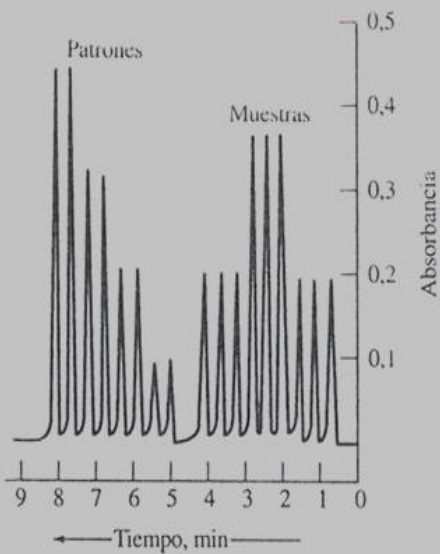
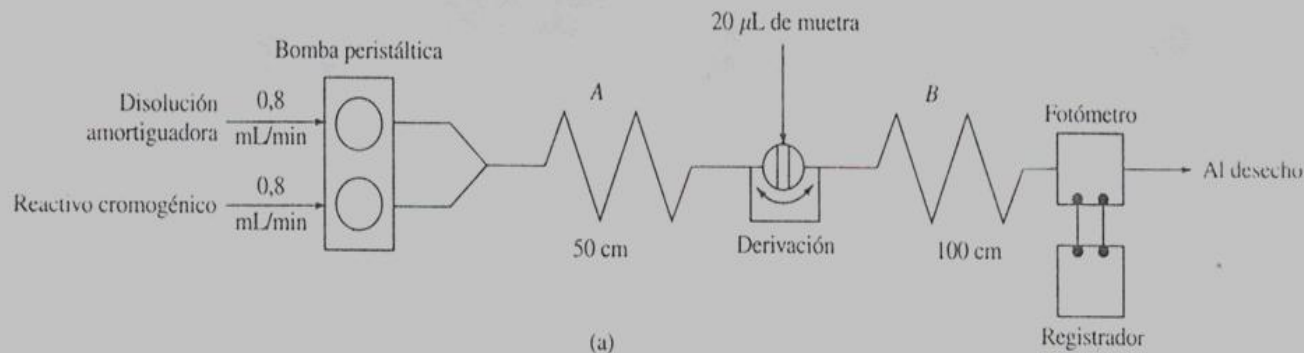
Absorbe alrededor de los 510 nm y su concentración es proporcional a la de cloruro en la muestra



(a)



(b)



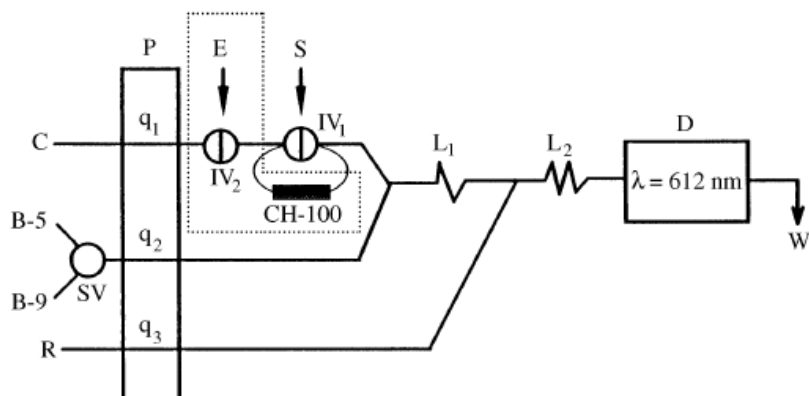
**Figura 33-7.** (a) Equipo de inyección en flujo para la determinación de calcio en agua mediante la formación, a pH 10, de un complejo coloreado con *o*-cresoltaleína complexona. Todos los tubos tiene un diámetro interno de 0,5 mm. A y B son reactores en serpentín con las longitudes indicadas. (b) Registro. Los tres conjuntos de picos de la derecha corresponden a inyecciones de tres muestras por triplicado. Los cuatro de la izquierda son inyecciones por duplicado de patrones de 5, 10, 15 y 20 ppm de calcio. (De E. H. Hansen, J. Ruzicka y A. K. Ghoe, *Anal. Chim. Acta*, 1978, 100, 151. Con autorización.)

# Ejemplos FIA

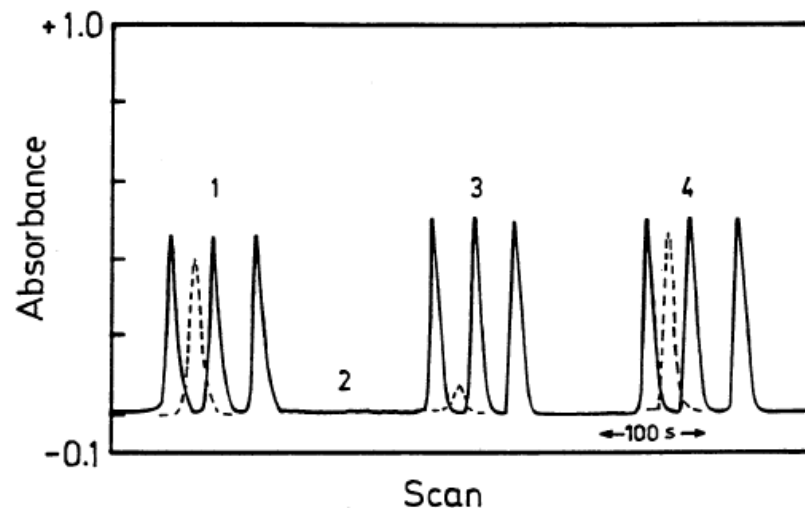
## Flow Injection Photometric Determination of Zinc and Copper With Zincon Based on the Variation of the Stability of the Complexes With pH

Pablo Richter<sup>\*a</sup>, M. Inés Toral<sup>a</sup>, A. Eugenia Tapia<sup>b</sup> and Emely Fuenzalida<sup>a</sup>

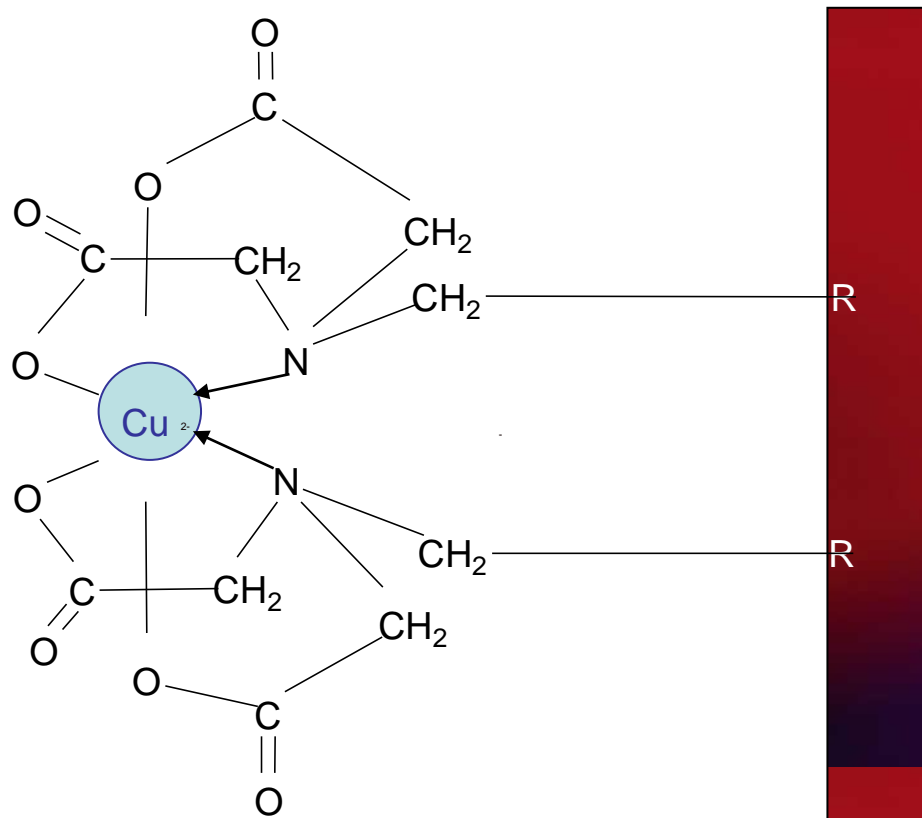
*Analyst*, October 1997, Vol. 122 (1045–1048)



**Fig. 1** Flow injection manifold for implementation of the method. P = peristaltic pump, E = eluting agent, S = sample, C = carrier ( $\text{H}_2\text{O}$ ) stream, B-5 and B-9 = buffer systems of pH 5 and 9, respectively, R = reagent (zincon), q = flow rate, SV = selection valve, IV = injection valve, CH-100 = Chelex-100 microcolumn, L = mixing coil, D = detector and W = waste. The dotted section indicates the preconcentration system.



**Fig. 2** Analytical signals obtained with the manifold in Fig. 1. 1, Copper at pH 5.0; 2, zinc at pH 5.0; 3, copper at pH 9.0, and 4, zinc at pH 9.0. Segmented signals were obtained under the same experimental conditions but in the presence of citrate as masking agent.



**Table 2** Features of the method

Analyte*	pH	Equation†	Correlation coefficient	Determination range/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	RSD (%) ( $n = 11$ )	LOD‡/ $\text{ng ml}^{-1}$
Cu	5	$A = 5.82 \times 10^{-2}[\text{Cu}] + 2.3 \times 10^{-3}$	0.9997	0.30–8.0	0.72	90
Cu(P)	5	$A = 6.60[\text{Cu}] + 2.5 \times 10^{-2}$	0.9998	0.0026–0.025	1.50	0.8
Cu	9	$A = 6.34 \times 10^{-3}[\text{Cu}] + 2.8 \times 10^{-4}$	0.9997	—	1.16	—
Cu(P)	9	$A = 0.750[\text{Cu}] + 3.6 \times 10^{-3}$	0.9998	—	3.10	—
Zn	9	$A = 6.40 \times 10^{-2}[\text{Zn}] - 3.8 \times 10^{-4}$	0.9989	0.14–8.0	1.80	40
Zn(P)	9	$A = 7.65[\text{Zn}] + 5.0 \times 10^{-2}$	0.9998	0.0012–0.025	1.90	0.35

\* (P): preconcentration unit included in the manifold. †  $A$  in absorbance units, analyte concentration in  $\mu\text{g ml}^{-1}$ . ‡ LOD: Limit of detection for a preconcentration time of 2 min.

# Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Water by Using a New Electrochemical Flow Through Cell

Pablo Richter,<sup>\*a,b</sup> M. Inés Toral,<sup>c</sup> Bernardo Abbott<sup>b</sup>

Electroanalysis 2002, 14, No.18 1288

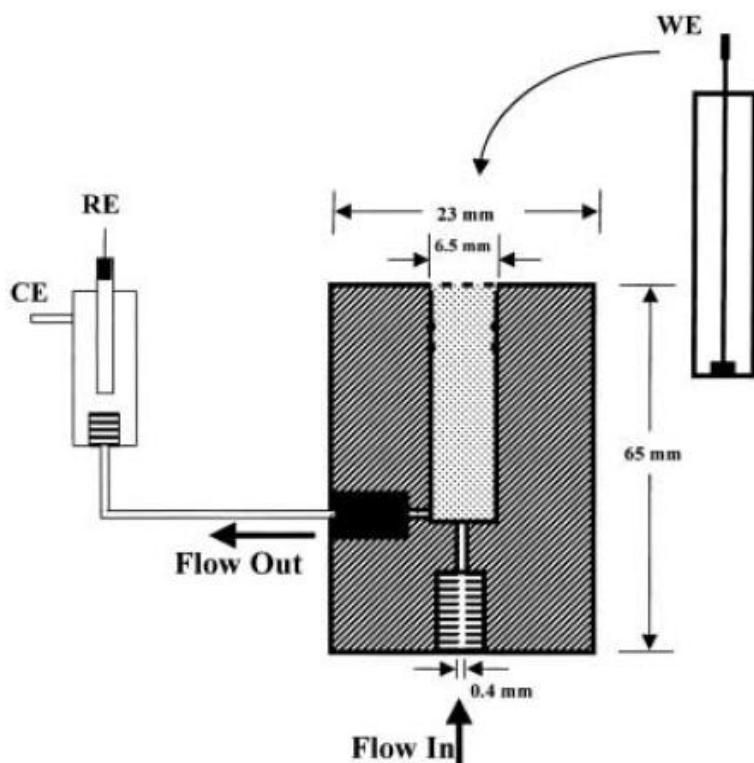


Fig. 1. Flow through electrochemical cell. WE, working electrode; RE, reference electrode; CE, counter electrode.

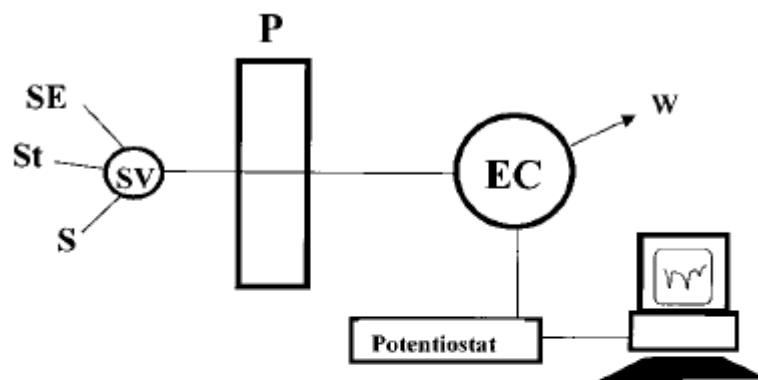


Fig. 2. Schematic diagram of the electrochemical flow system. SE, supporting electrolyte; St, standard solution of mercury; S, sample; P, peristaltic pump; EC, electrochemical flow through cell; W, waste.



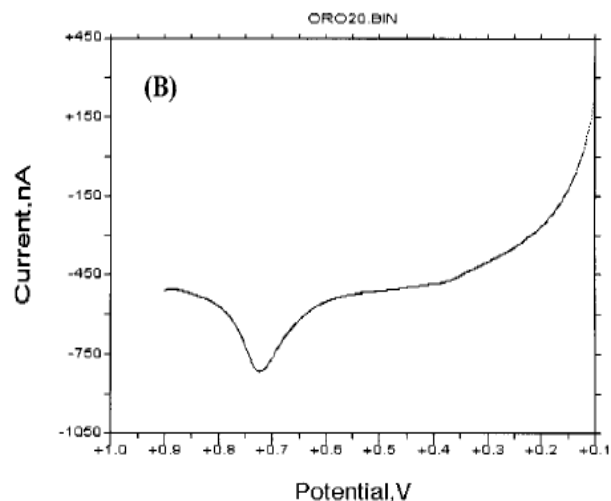
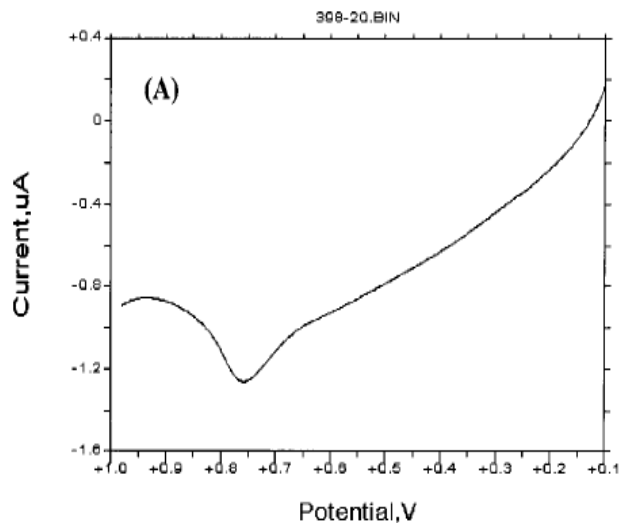


Fig. 3. Anodic stripping voltammograms for mercury, using A) solid gold electrode, and B) gold film electrode. Electrolysis time 60 s. Other conditions as in general procedure.

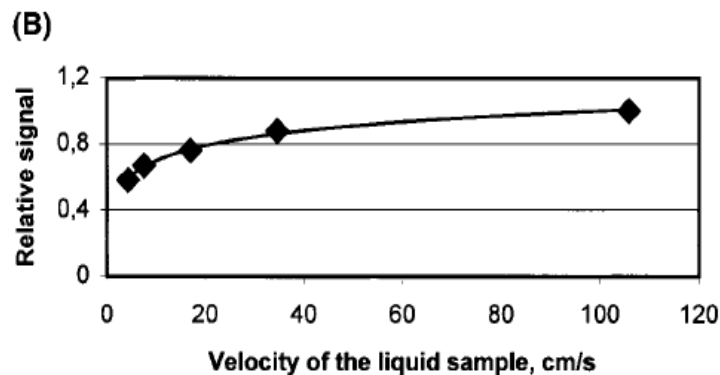
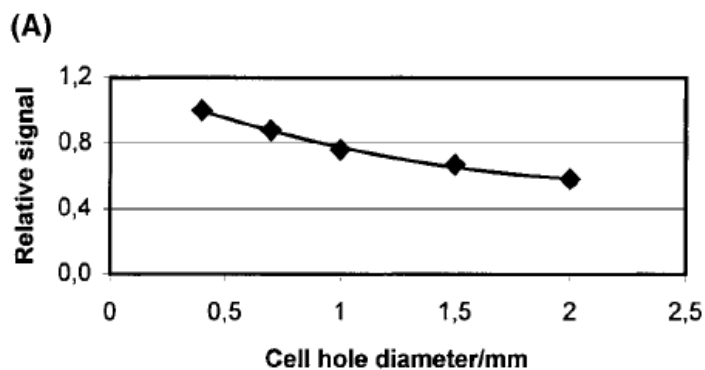


Fig. 4. A) Effect of the cell hole diameter on the analytical signal. B) Effect of the velocity of the liquid sample on the analytical signal. Signals were normalized to the highest response.

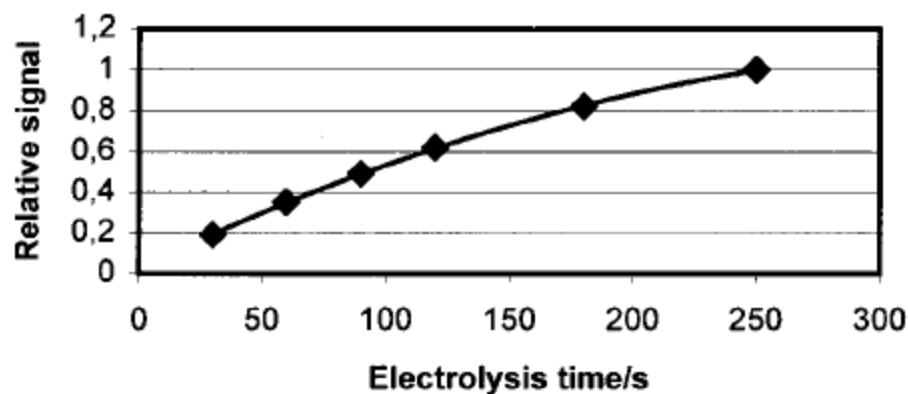


Fig. 7. Effect of the electrolysis time (preconcentration time) on the analytical signal. Signals were normalized to the highest response.

Table 1. Study of variables.

<i>Variable</i>	<i>Range studied</i>	<i>Selected value</i>
Cell hole diameter (mm)	0.4–2.0	0.4
Velocity of the sample (cm/s)	4.25–105.8	105.8
Flow rate (mL/min)	1.3–8.0	8.0
Potential scan rate (mV/s)	10–130	35
Electrolysis time (s)	25–600	Depends on concentration of the analyte

Table 2. Calibration equations.

<i>Gold Electrode</i>	<i>Concentration range/<math>\mu\text{g/L}</math> (prec. time/s)</i>	<i>Regression equation (n = 7)</i>	<i>R</i>
Solid	5–50 (60)	$I_p (\mu\text{A}) = 0.0025 + 0.0167 [\text{Hg}(\mu\text{g/L})] - 0.0001 [\text{Hg}(\mu\text{g/L})]^2$	0.99999
Solid	0.5–5 (540)	$I_p (\mu\text{A}) = 0.0081 + 0.0500 [\text{Hg}(\mu\text{g/L})]$	0.99996
Film	5–20 (60)	$I_p (\mu\text{A}) = 0.0031 + 0.0192 [\text{Hg}(\mu\text{g/L})]$	0.99967
Film	0.3–5 (540)	$I_p (\mu\text{A}) = 0.0021 + 0.0581 [\text{Hg}(\mu\text{g/L})]$	0.99968

Table 3. Features of the method.

<i>Electrode</i>	<i>Detection limit (<math>\mu\text{g/L}</math>) (Prec. time (s))</i>	<i>RSD[a] (%) (Concentration (<math>\mu\text{g/L}</math>))</i>
Solid	0.05 (540)	2.25 (2)
Solid	0.14 (60)	1.23 (30)
Film	0.14 (540)	2.55 (2)
Film	0.40 (60)	1.62 (30)

[a] Repeatability of the method expressed as relative standard deviation ( $n = 11$ ).

Table 5. Determination of mercury in water samples.

<i>Sample</i>	<i>Determined (ng/mL)</i>	<i>Added (ng/mL)</i>	<i>Recovery (%) (RSD)</i>
Tap water [a]	< DL	10.0	97.7 (1.5)
Tap water [a]	< DL	0.8	116.0 (3.0)
Sea water [b]	< DL	10.0	105.3 (2.1)
Sea water [b]	< DL	0.5	108.9 (2.1)
River water [c]	< DL	0.5	112.8 (3.1)

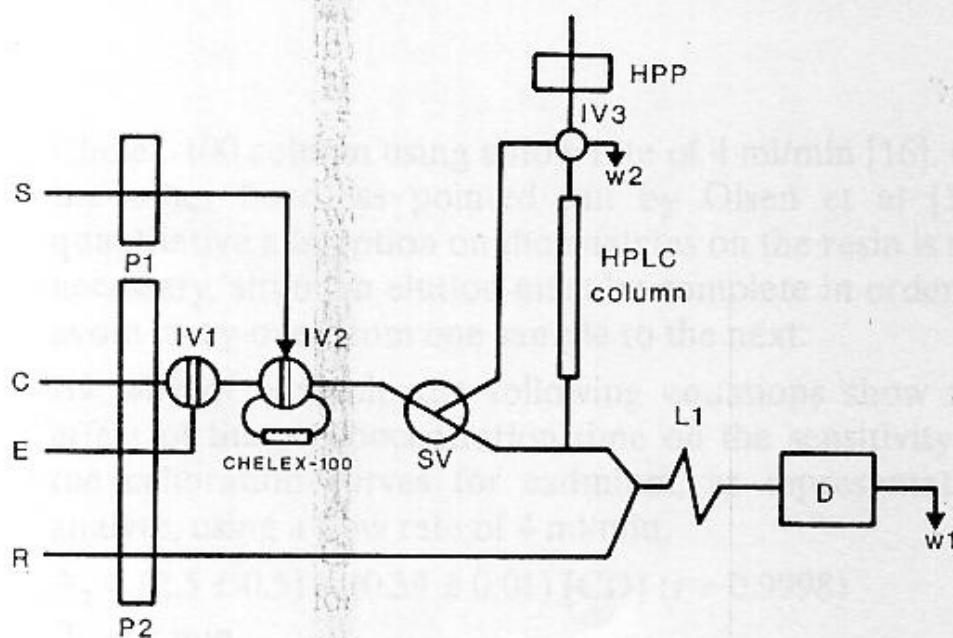
[a] from Santiago, Metropolitan Region, Chile.

[b] From Valparaíso, V Region, Chile.

# Integrated FIA/HPLC Method for Preconcentration and Determination of Transition Metal Ions

P. Richter<sup>(a)</sup> / J. M. Fernández-Romero / M. D. Luque de Castro\* / M. Valcárcel

Chromatographia Vol. 34, No. 9/10, November 1992



**Figure 1**

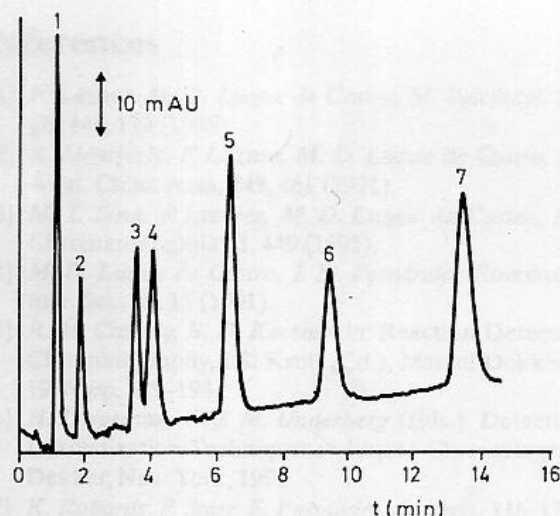
FIA/HPLC integrated manifold. S denotes sample, C, carrier ( $H_2O$ ), E, eluting agent (0.1 M  $HNO_3$ ), R, derivatizing solution (0.1 mM PAR in 0.4 M  $NH_3$ /0.2 M  $NH_4Ac$ ), P low pressure pump, HPP, high pressure pump, IV1, IV2 and IV3, injection valves, Chelex-100 minicolumn of the dimensions given in Table I packed with resin, SV, the selecting valve, W, waste and D detector.

Variable <sup>(1)</sup>	Range studied	Optimum value
<b>FIA subsystem</b>		
Flow rate (P1), ml/min	1.1–4.5	3.2
Flow rate (P2), ml/min	0.9–4.2	4.0
Injected volume (IV1), $\mu$ l	30–500	50
Length of reactor ( $L_1$ ), cm	30–200	30
Length of CHELEX-100 column, cm	0.5–3.0	1.0 (50 mg)
Preconcentration time ( $T_p$ ), cm	–	relative
Switching time <sup>(2)</sup> , s	5–15	10
[ $HNO_3$ ], mol/l	0.001–1.0	0.1
[PAR], mmol/l	0.01–2.0	0.1
[ $NH_3$ ], mol/l	0.01–2.0	0.4
[ $NH_4Ac$ ], mol/l	0.01–2.0	0.2
<b>HPLC subsystem</b>		
Flow rate (HPP), ml/min	0.3–1.5	1.3
Injected volume (IV3), $\mu$ l	20–200	100
Switching time <sup>(3)</sup> , s	30–40	35
[Tartaric acid], mmol/l	–	50
[OSS], mmol/l	–	2.0
pH	3.0–4.0	3.5

**Table II** Features of the FIA method

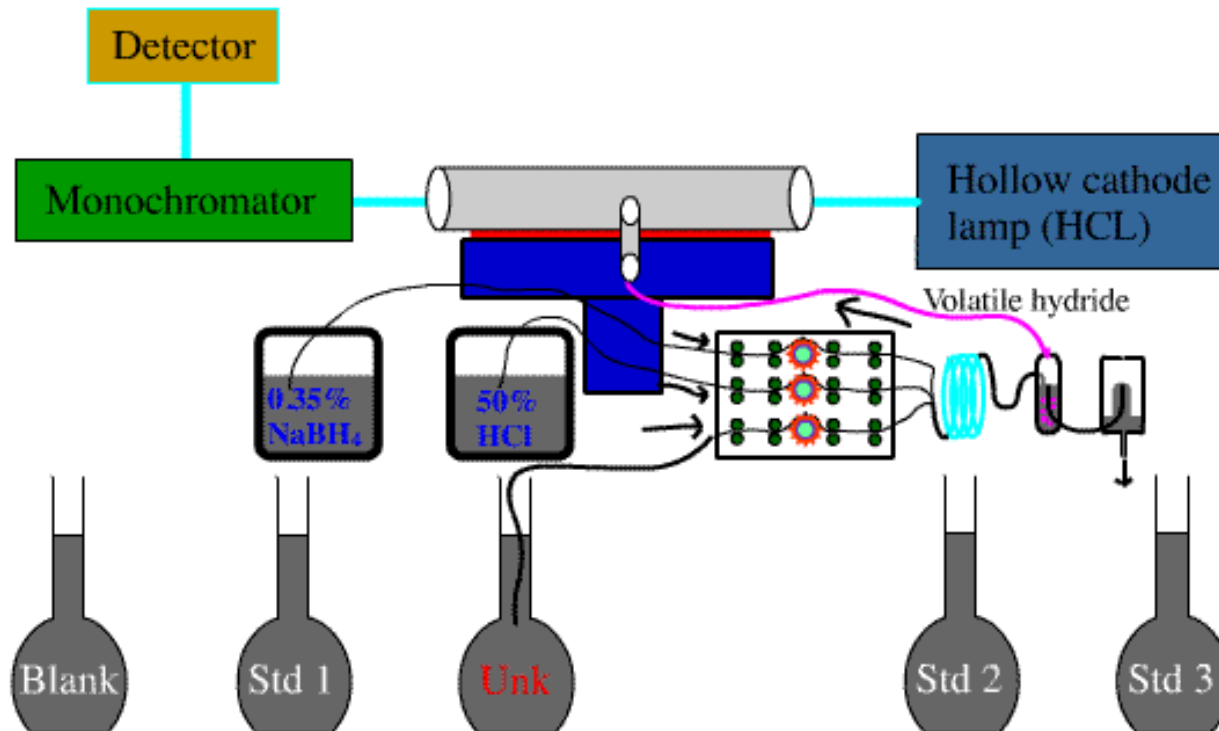
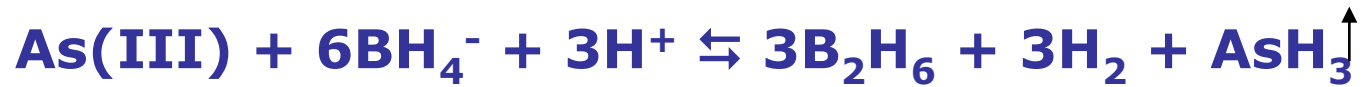
Metal	Equation <sup>(1)</sup>	Correlation Coefficient	Detection limit <sup>(2)</sup> (ng/ml)	R.S.D % <sup>(3)</sup> (n = 11)
Cu	$A = -3.5 \pm 0.5 + (0.416 \pm 0.009) [\text{Cu}] \text{ Tp}$	0.9998	0.5	1.20
Pb	$A = 3.5 \pm 0.7 + (0.082 \pm 0.007) [\text{Pb}] \text{ Tp}$	0.9991	2.7	2.36
Zn	$A = -2.4 \pm 0.2 + (0.810 \pm 0.004) [\text{Zn}] \text{ Tp}$	0.9998	0.3	1.08
Ni	$A = 3.0 \pm 0.3 + (0.535 \pm 0.008) [\text{Ni}] \text{ Tp}$	0.9997	0.4	0.98
Co	$A = 3.3 \pm 0.7 + (0.682 \pm 0.001) [\text{Co}] \text{ Tp}$	0.9998	0.3	1.49
Cd	$A = 2.3 \pm 0.4 + (0.383 \pm 0.006) [\text{Cd}] \text{ Tp}$	0.9993	0.6	1.95
Mn	$A = -2.4 \pm 0.4 + (1.021 \pm 0.008) [\text{Mn}] \text{ Tp}$	0.9997	0.2	1.01

(1) A in miliabsorbance units, [ ], concentration in ng/mL, Tp, preconcentration interval (2) Tp = 5 min, (3) 30 ng/ml of each metal, Tp = 5 min

**Figure 2**

Separation of transition metal ions by HPLC/FIA integrated system. (1) 25 ng/ml Cu; (2) 70 ng/ml Pb; (3) 10 ng/ml Zn; (4) 15 ng/ml Ni; (5) 25 ng/ml Co; (6) 25 ng/ml Cd; (7) 15 ng/ml Mn. Chromatographic conditions: Column, Ultrabase C-18 (25 × 4.6 mm 5.0 μm); Mobile phase, 50 mM tartaric acid and 2mM OSS, pH 3.5; Flow rate, 1.3 ml/min. FIA conditions: Flow rate, (P1), 3.2 ml/min, (P2), 4.0 ml/min; Tp, 5 min; Preconcentration column, Chelex-100.

# Generación de hidruros



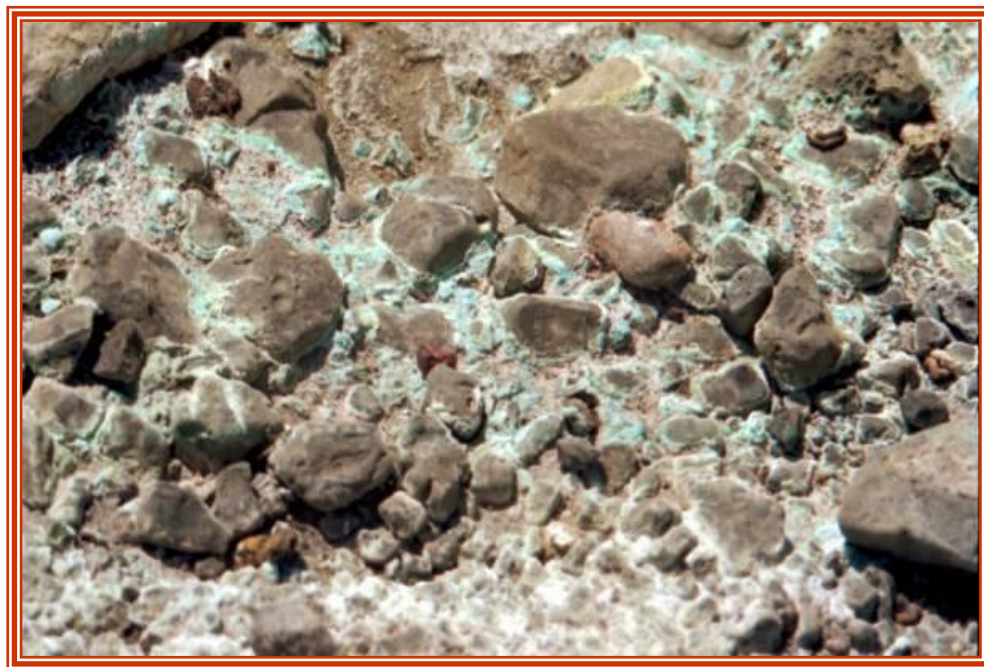
## TECHNICAL NOTE

Jessica Narváez · Pablo Richter · M. Inés Toral

# **Arsenic speciation in water samples containing high levels of copper: removal of copper interference affecting arsine generation by continuous flow solid phase chelation**

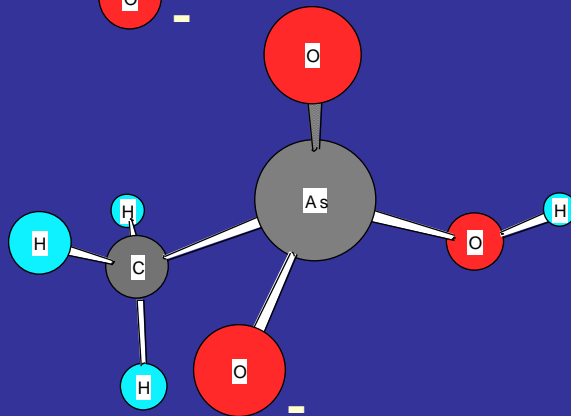
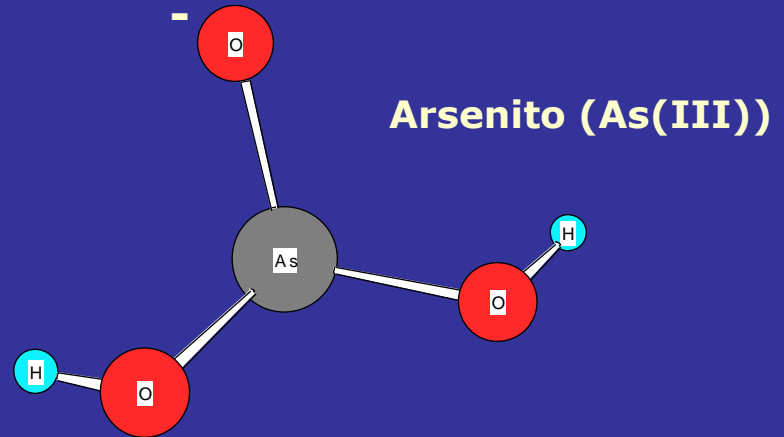
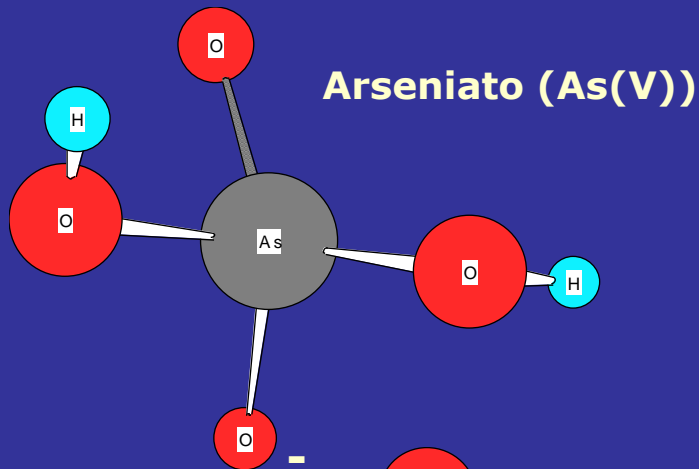


**Fundición de  
cobre Caletones**

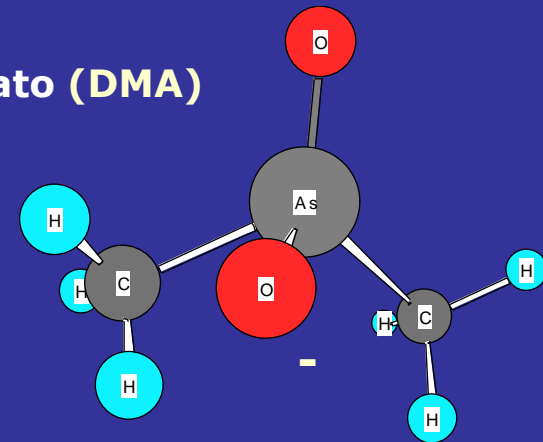


**Río Coya  
VI Región de Chile.**

Desde un punto de vista medioambiental, las formas de As más relevantes que consideramos en el presente estudio son:

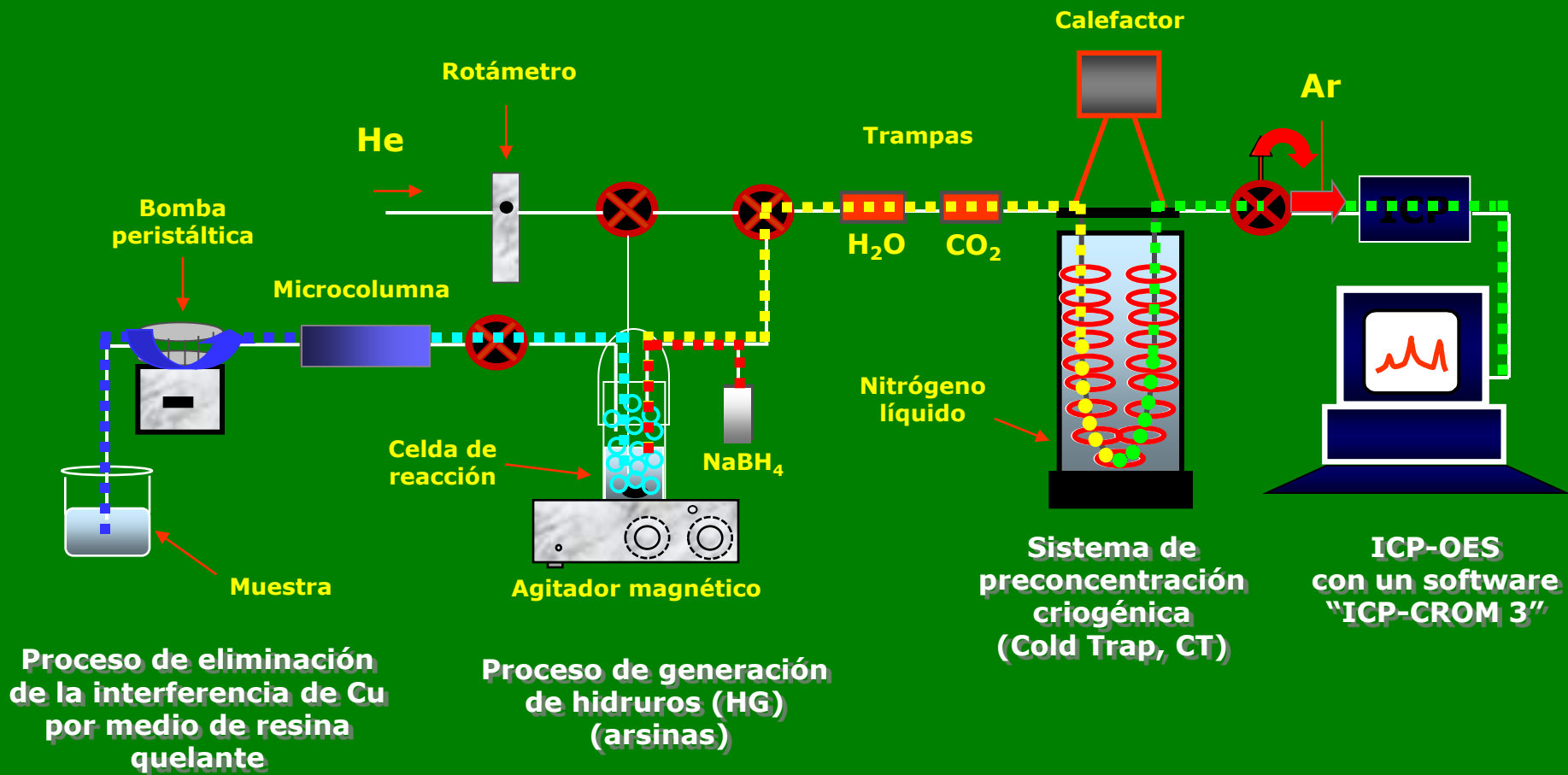


**Dimetilarsinato (DMA)**





# CONFIGURACIÓN ANALÍTICA PARA LA ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO Y ELIMINACIÓN DE LA INTERFERENCIA DE COBRE

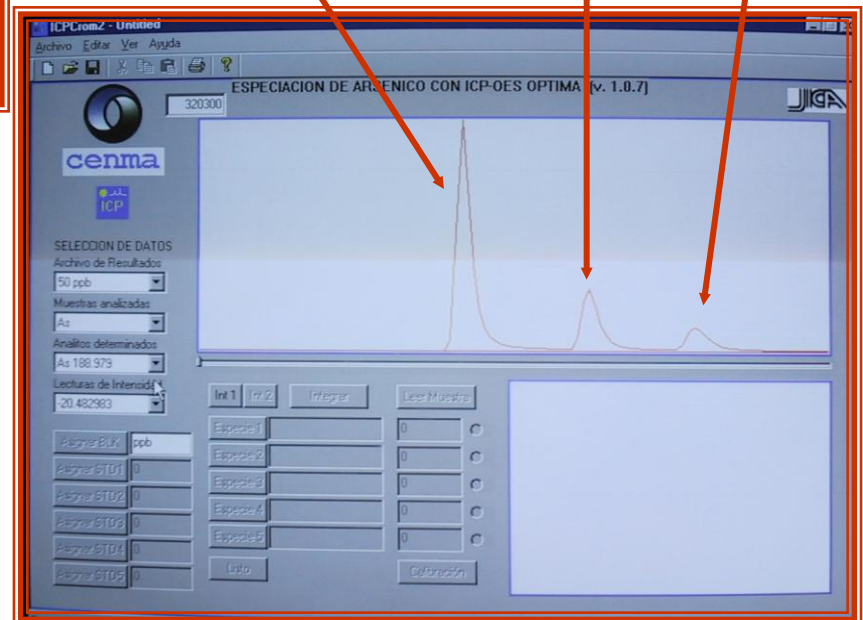




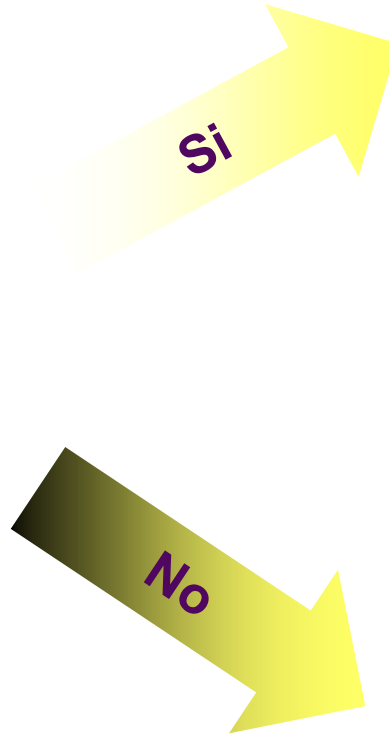
**As inorgánico**

**MMA**

**DMA**



# *Eliminación de la interferencia de cobre*



**Table 1** Recoveries of the arsenic species As(III), As(V), MMA and DMA at different copper concentrations

Copper (mg l <sup>-1</sup> )	Recovery (%)			
	As(V)	As(III)	MMA	DMA
1	99.8	100	99.8	100
10	97.4	99.9	99.7	99.9
20	92.8	100	99.5	99.9
20 <sup>a</sup>	98.7	100	99.8	100
50	89.4	99.9	99.3	99.8
50 <sup>a</sup>	98.1	100	99.7	100
100	88.6	99.9	99.0	99.6
100 <sup>a</sup>	97.6	100	99.8	99.9

Working conditions: [As species]: 50 µg l<sup>-1</sup>, microcolumn length: 20 cm, resin: Muromac A-1, flow rate: 5 ml min<sup>-1</sup>, pH 4.5, sample volume: 5 ml

<sup>a</sup>The first 200 ml of sample circulating through the microcolumn were discarded

**Table 2** Total concentrations of Cu and As, and the concentrations found for As(III), As(V), MMA and DMA with and without the removal of copper

Sample	Cu total (mg l <sup>-1</sup> )	As total (µl <sup>-1</sup> )	With elimination of copper interference				Without elimination of copper interference			
			As(V) (µg l <sup>-1</sup> )	As(III) (µg l <sup>-1</sup> )	MMA (µg l <sup>-1</sup> )	DMA (µg l <sup>-1</sup> )	As(V) (µg l <sup>-1</sup> )	As(III) (µg l <sup>-1</sup> )	MMA (µg l <sup>-1</sup> )	DMA (µg l <sup>-1</sup> )
Coya river <sup>a</sup>	23.0 ± 0.2	289 ± 3	201 ± 8	53.3 ± 0.8	ND	ND	150 ± 8	51 ± 2	ND	ND
Cachapoal river <sup>a</sup>	6.0 ± 0.1	112 ± 1	81 ± 3	17.2 ± 0.3	ND	ND	71 ± 4	17 ± 1	ND	ND
Coya river <sup>b</sup>	59.2 ± 0.3	358 ± 4	176 ± 7	145 ± 2	4.6 ± 0.1	2.4 ± 0.1	140 ± 8	135 ± 4	ND	ND
Cachapoal river <sup>b</sup>	4.7 ± 0.1	80.8 ± 0.9	59 ± 2	12.5 ± 0.2	ND	ND	49 ± 3	12 ± 1	ND	ND

ND not detected

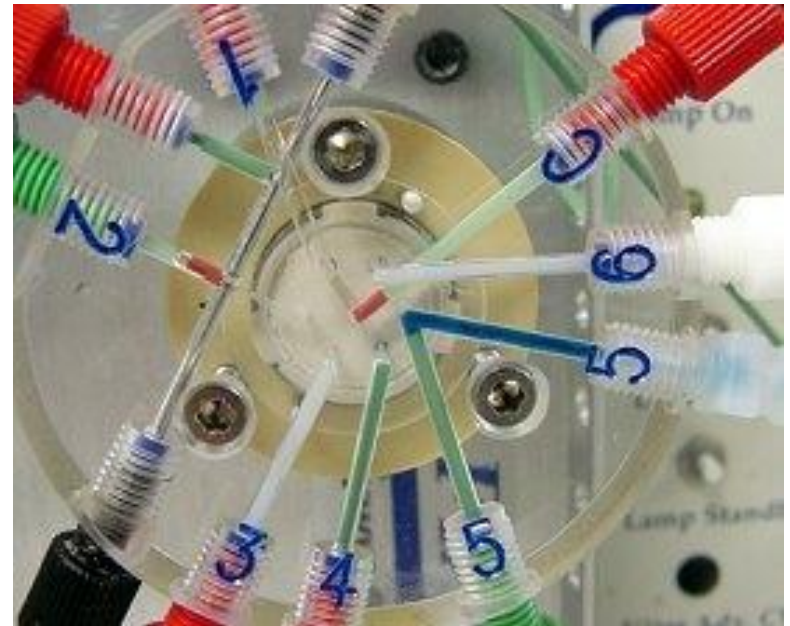
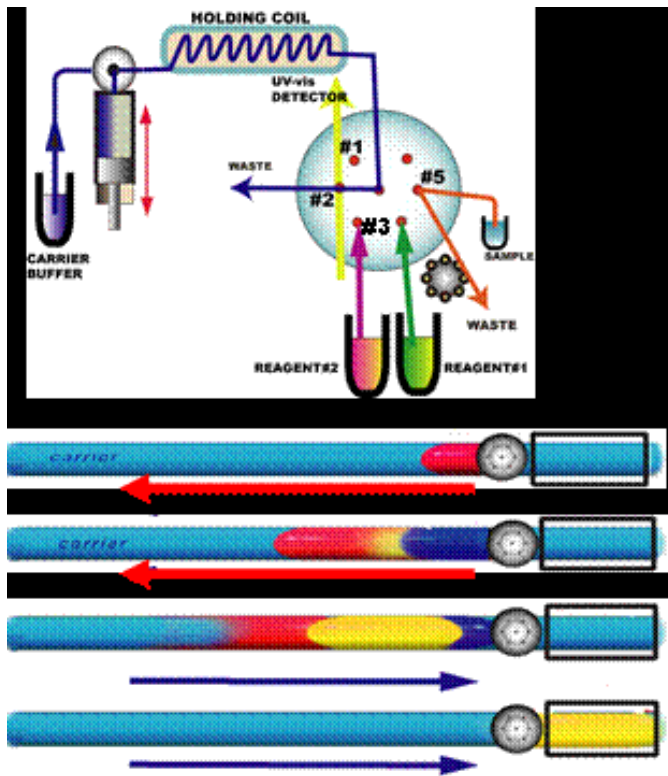
<sup>a</sup>River water sampled in autumn

<sup>b</sup>River water sampled in spring

# Sequential injection analysis, SIA

- En la década del 90, se introduce la segunda generación del FIA conocida como **análisis por inyección secuencial**, (sequential injection analysis, **SIA**).
- Se basa en el uso de una **válvula de selección de multi- posición**, que tiene un canal central (CC) de comunicación con una línea central de comunicación. SIA por lo general consiste en una bomba bidireccional monocanal de alta precisión, un coil (holding coil), una válvula de multiposición, y detector en línea. El sistema se llena inicialmente de una corriente de portador en la cual una zona de muestra y una zona de reactivo se aspiran secuencialmente en el holding coil.
- Estas zonas se comienzan a superponer debido al perfil parabólico inducido por diferencias entre los caudales. Las inversiones de flujo y la aceleración de flujo promueven la mezcla. En seguida, la válvula de multiposición es cambiada a la posición de detector, y la dirección de flujo es invertida, propulsando las zonas de muestra/reactivo al detector.
- La ventaja de SIA sobre el análisis de inyección de flujo más tradicional (FIA) consiste en que **SIA típicamente consume menos que un décimo el reactivos y produce mucho menos desechos.**

# SIA



**LAB ON A VALVE**

# FIA vs $\mu$ FIA

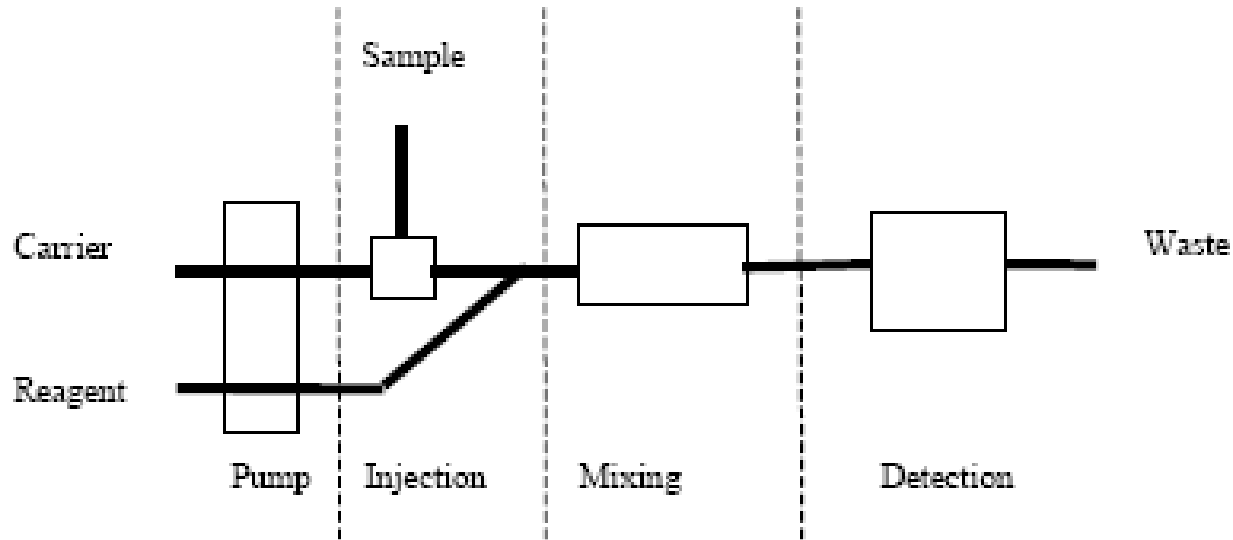
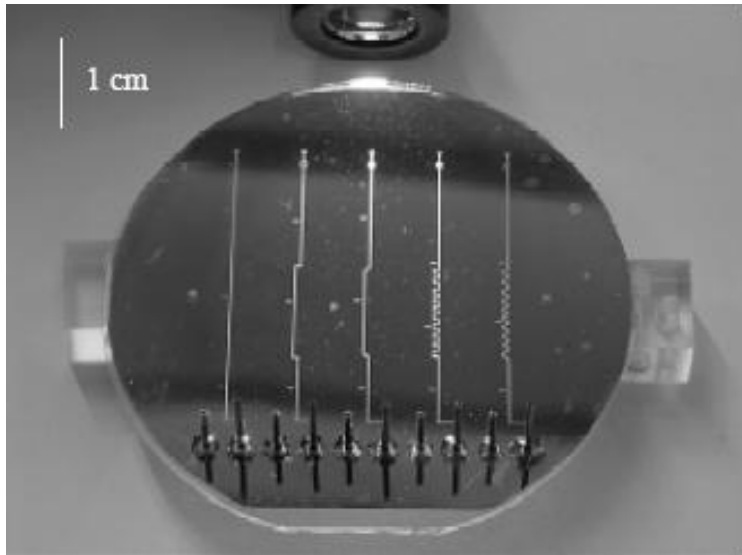


Figure (1.1) A simple flow injection system

**Una determinación simple de cloruro en un sistema FIA, el volumen de inyección es de 30  $\mu$ l, el volumen de detección de 10  $\mu$ l y el volumen del sistema de 196  $\mu$ l.**

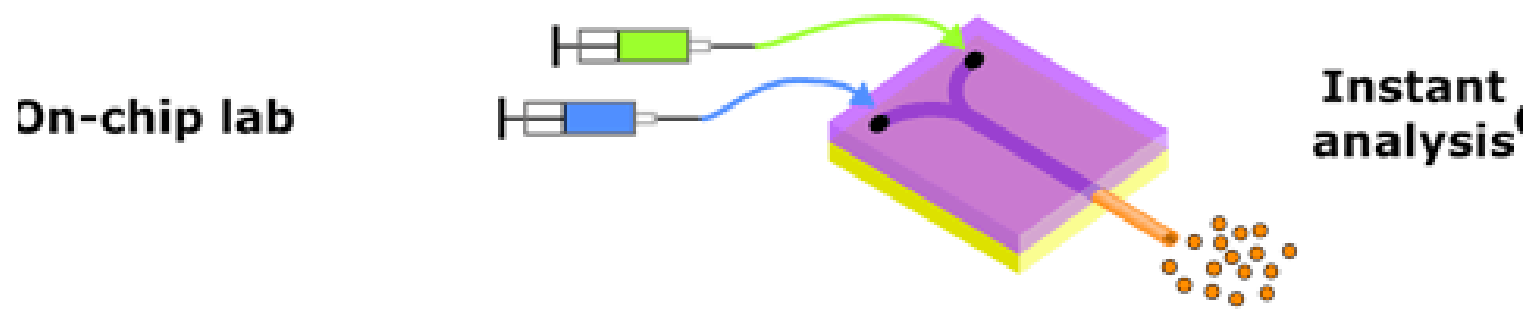
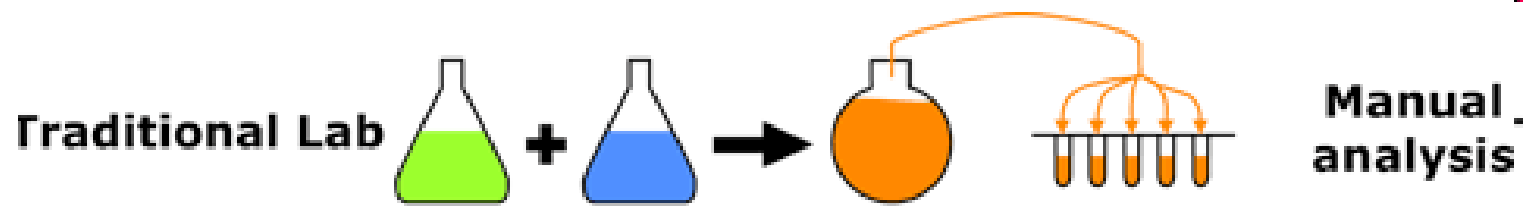
# $\mu$ FIA



Un sistema  $\mu$ FIA (micro Flow Injection Analysis) reduce la cantidad de reactivos usados, la velocidad de procesamiento de muestras y permite que el sistema sea portable. La Figura muestra una  $\mu$ -configuración con 5 canales.

El diámetro de cada canal es de 200  $\mu\text{m}$ . En este caso el volumen del canal es de 1  $\mu\text{l}$ , el volumen de inyección de 0.067  $\mu\text{l}$  y el volumen de detección de 0.047  $\mu\text{l}$ . La disminución en el volumen de reactivos utilizados es obvia.



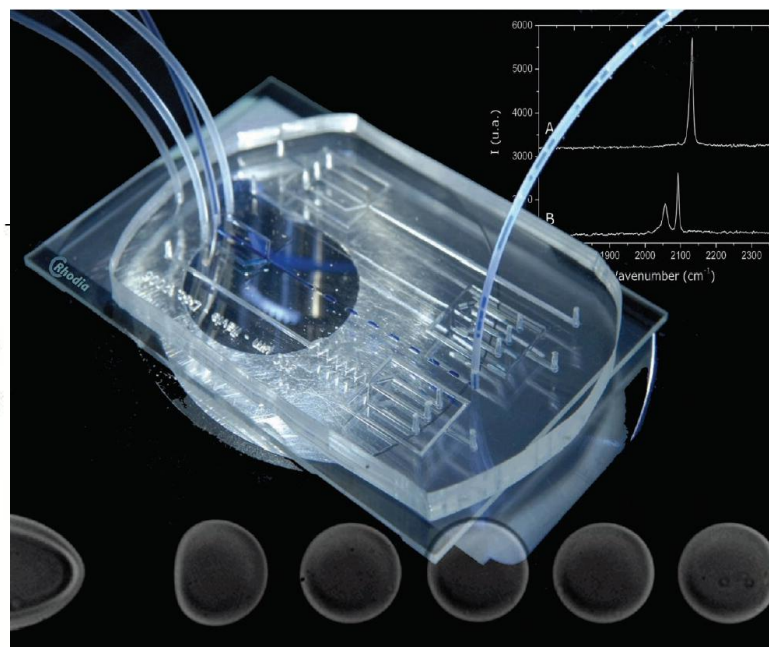
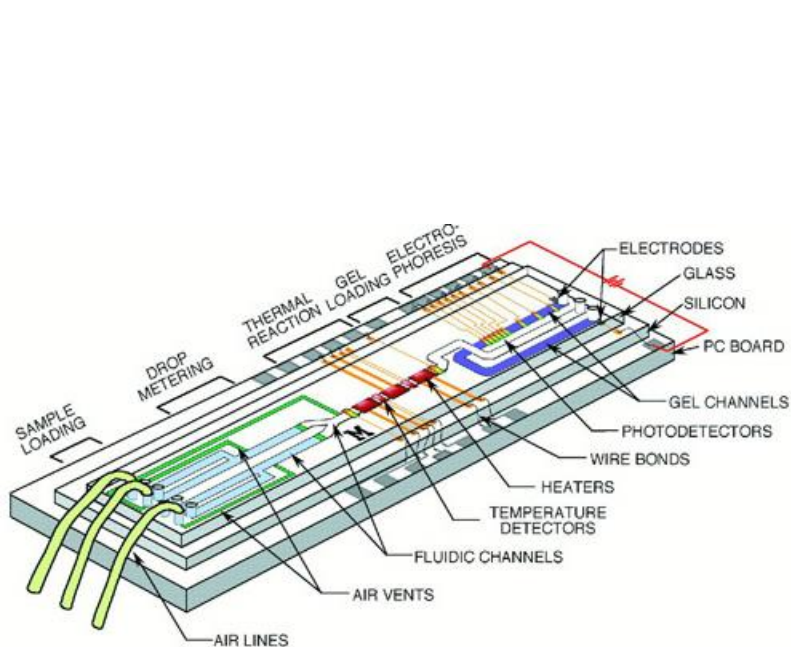


Redrawn from: Brivio, M., Verboom, W., & Reinhoudt, D. N. (2006). Miniaturized continuous flow reaction vessels: influence on chemical reactions. *Lab on a Chip*, 6, p. 329.

## Desventajas de $\mu$ -FIA

- El volumen de inyección, en un sistema  $\mu$ -flow, debería decrecer en un factor alrededor de 450 manteniendo la misma exactitud y reproducibilidad. Esto quiere decir que el hardware, usado para la inyección, debe ser miniaturizado. Es un problema que por el momento las bombas y válvulas en miniatura no estén disponibles.
- El volumen de detección también debe ser miniaturizado para mantener la misma resolución espacial. Este hecho causa un problema aun mayor que el caso de la inyección. Por lo tanto la detección a este nivel también debe ser ajustada.
- El módulo de bombeo también debe ser miniaturizado. Afortunadamente existe la posibilidad de trabajar con bombas de jeringa muy exactas. Estas bombas pueden generar el flujo que requiere un sistema micro (rango  $\mu$ l/min).
- El modulo de transporte (y todos los otros módulos) son fácilmente obstruidos, debido a sus pequeños diámetros. Esto es particularmente problemático con el uso de muestras reales. Se deben tomar medidas especiales (filtración).

Otra forma de hacer fluir las soluciones es a través del uso de flujo electroosmótico (electroosmotic flow, EOF). EOF se utiliza en sistemas FIA macro debido a su habilidad de separación, lo cual ha incrementado su popularidad en la comunidad  $\mu$ -FIA.



**LAB ON A CHIP**