

# Determinación de plomo y arsénico en tabletas y cremas elaboradas a partir de productos apícolas

Bárbara Luna, Odalys Quevedo y Ana Cecilia Rodríguez

Departamento de Química Analítica, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, AP 6880, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 2 de noviembre de 1999

Aceptado: 12 de julio del 2000

Palabras clave: Productos apícolas, procedimiento de digestión, generación de hidruros, absorción atómica  
Key words: Procedure of digestion, hydride generation, atomic absorption spectrometry

**RESUMEN.** El empleo de productos apícolas para la elaboración de cosméticos y fármacos, requiere conocer con exactitud el contenido de algunos metales tóxicos como el As y el Pb, que pueden estar presentes como trazas. En este trabajo se desarrolló un procedimiento de digestión con  $\text{HNO}_3$  concentrado en cremas y tabletas elaboradas a partir de productos apícolas para la cuantificación de As y Pb. El As fue determinado por generación de hidruros con detección por espectrometría de absorción atómica (GH-AAS) empleando como reductor  $\text{NaBH}_4$  al 3 %, como medio de reacción  $\text{HCl}$  3 M y como gas portador  $\text{N}_2$  a un flujo de  $21 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ . El Pb se determinó por espectrometría de absorción atómica con llama aire-acetileno. Se realizó un estudio de interferencias para determinar la influencia de las matrices en las determinaciones mediante la prueba de hipótesis de regresión lineal. Las concentraciones de As y Pb en las muestras son inferiores a 0.8 y  $10 \mu\text{g/g}$ , respectivamente. La exactitud del método se comprobó mediante una prueba de añadido y recobrado, lográndose una recuperación satisfactoria entre 95 y 105 %.

**ABSTRACT.** The use of beekeeping products for the fabrication of cosmetics and drugs requires to know the content of some toxic metals as As and Pb because they can be present as traces. In this paper was developed a procedure of digestion with  $\text{HNO}_3$  concentrated, in creams and drugs for the determination of As and Pb. In case of As it was used the technique of hydride generation with detection by atomic absorption spectrometry and  $\text{NaBH}_4$  3 % as reductor in  $\text{HCl}$  3 M medium. Pb was determinate by flame atomic absorption spectrometry. It was carried out a study of interferences in order to determine the influence of the wombs in the determinations. The concentrations of As and Pb in the patterns are below of 0.8 and  $10 \mu\text{g/g}$ , respectively. The accuracy was checked by tests of recuperation getting security values between 95 and 105 %.

## INTRODUCCION

El interés despertado en todo el mundo por la medicina verde, así como, por el uso y explotación de fuentes naturales de alimentos y medicamentos, ha estimulado durante años el estudio de los productos apícolas. Las investigaciones realizadas<sup>1-7</sup> han permitido profundizar los conocimientos sobre la naturaleza química y biológica del propóleo, la miel, el

pólen, la cera, la jalea real y el veneno de abejas, los cuales se han empleado como principios activos en alimentos y medicamentos. Gracias a sus propiedades,<sup>3</sup> estas sustancias se emplean en la elaboración de diferentes cosméticos con una calidad y acción biológica incomparable, además de utilizarse con fines médicos y farmacéuticos. Para el registro sanitario y la comercialización de éstos, es necesario conocer las concentraciones de deter-

minados metales de acción tóxica, como el As y el Pb. Tales elementos, deben estar presentes en concentraciones muy bajas, por lo que se hace necesario el uso de técnicas analíticas altamente sensibles y con bajos límites de detección.<sup>8,9</sup> Así, el acoplamiento de fases volátiles como los hidruros a técnicas espectroscópicas, como la absorción atómica, se ha convertido en una poderosa herramienta analítica para la determinación de estos elementos.<sup>10</sup> El objetivo de este trabajo fue la determinación de las concentraciones de As y Pb en tabletas elaboradas a partir de propóleo, pan de abejas y jalea real y en muestras de cremas de aplicación cosmética (limpiadora, de noche, antiarrugas y regeneradora) y cremas de aplicación terapéutica (quemaduras y veneno de abejas), por espectrometría de absorción atómica (EAA) y generación de hidruros (GH), con vistas a su registro sanitario y comercialización.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos

Toda la cristalería empleada fue tratada durante 72 h con  $\text{HNO}_3$  10 % (v/v) y después se enjuagó con agua destilada y desionizada.

Se emplearon disoluciones patrones de As (III) y Pb de  $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  (Spectrosol). La disolución del reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) fue preparada al 3 % en el día con una disolución de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (como disolvente y estabilizador) y filtrada antes de su empleo. Todos los reactivos fueron de pureza analítica (BDH).

**Equipos**

Se empleó el espectrómetro de absorción atómica Solar 919 (UNICAM). Para la determinación de As se utilizó un generador de hidruro no comercial.

**Condiciones instrumentales**

Se utilizaron las líneas principales del As (193,7 nm) y del Pb (283,3 nm) con un paso de banda espectral de 0,5 nm para ambos elementos, logrando una precisión adecuada. La intensidad de la corriente fue de 8 mA para ambos elementos, lo que representó el 70 % de la máxima establecida por el fabricante. La determinación de plomo se realizó con una llama estequiométrica de aire-acetileno, empleando una altura de observación de 10 mm. Se empleó un sistema de flujo continuo con detección por EAA.<sup>10</sup> La muestra se mezcló con una disolución de borohidruro de sodio 3 %, en HCl 3 M y la arsina generada fue transportada por una corriente de nitrógeno de 21 L · h<sup>-1</sup> a la celda de cuarzo donde ocurre su descomposición para la detección final en el espectrómetro.

**Preparación de las muestras**

Se pesó 1 g de muestra por triplicado en una balanza analítica Mettler modelo AJ 180 con precisión de ± 0,01 mg. Se añadieron 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado y se colocaron en una plancha de calentamiento a una temperatura de 80 °C por 30 min, y luego se colocaron 2 mL más y se continuó el calentamiento hasta disolución

total. Mediante el empleo de una disolución de HCl se logró una concentración 3 M en la disolución final. Las disoluciones se llevaron a un volumen de 25 mL con agua desionizada. Este tratamiento se aplicó a ambos tipos de muestra. Paralelamente se prepararon 5 blancos.

**RESULTADOS Y DISCUSION**

**Estudio de interferencias**

Para ganar seguridad en el uso de las rectas de calibrado, o sea de la correcta similitud en el comportamiento de patrones y muestras, se utilizó el método de adición de estándar.<sup>11, 12</sup>

Se prepararon disoluciones estándar entre 20 y 80 ng · mL<sup>-1</sup> para As y entre 0,5 y 4 µg · mL<sup>-1</sup> para el Pb. Se preparó un patrón de 1 µg · mL<sup>-1</sup> de As del que se tomaron alícuotas para tener concentraciones adicionadas desde 0 hasta 60 ng · mL<sup>-1</sup> y de un estándar de 10 µg · mL<sup>-1</sup> de Pb se tomaron alícuotas para tener concentraciones adicionadas entre 0 hasta 3 µg · mL<sup>-1</sup>.

Para analizar si existe o no interferencia de la matriz en ambas determinaciones se realizó la prueba de hipótesis de regresión lineal entre las pendientes correspondientes a las curvas en medio acuoso y a las curvas con adición de estándar (Tabla 1).

El método de las adiciones de estándar se apoya en dos premisas no siempre válidas; una es suponer que en el sistema analítico los patrones

adicionados se comportan de la misma forma que lo hace la sustancia contenida en la muestra, pues no podemos asegurar que correspondan a la misma especie o combinación química (estado de oxidación, o de complejación, etc.). Otra suposición es que la relación señal/concentración mantenga la misma función lineal (concretamente la misma pendiente) fuera del margen calibrado, pues se deduce la concentración por extrapolación.<sup>11</sup>

Si la recta de las adiciones tiene la misma pendiente que la recta de los patrones, se acepta que el resultado por interpolación sobre la recta de calibrado con patrones es adecuada. Si las dos pendientes son distintas, deducimos que existe alguna interferencia en la matriz de la muestra y por lo tanto no es correcta la comparación de patrones y muestras, para lo cual se recomienda modificar las condiciones experimentales o utilizar modificadores de matriz para eliminar o reducir al mínimo la interferencia.<sup>12, 13</sup>

En este caso se comprobó, que no existen diferencias significativas entre las pendientes de las curvas en medio acuoso y las pendientes de las curvas con adición de estándar para los dos elementos estudiados, lo que demuestra que no hay interferencia de las matrices en ambas determinaciones y permitió realizar las determinaciones de As y Pb en las muestras por interpolación directa en las curvas de calibración en medio acuoso (Tabla 2).

**Tabla 1.** Comparación de las pendientes y coeficientes de correlación de las curvas en medio acuoso y las curvas con adición de estándar

Muestra	Elemento	Curva en medio acuoso		Curva con adición de estándar	
		Pendiente	Coefficiente de correlación	Pendiente	Coefficiente de correlación
Cremas	As	1,98 · 10 <sup>-3</sup>	0,9982	2,00 · 10 <sup>-3</sup>	0,9943
	Pb	1,28 · 10 <sup>-3</sup>	0,9995	1,31 · 10 <sup>-3</sup>	0,9978
Tabletas	As	2,00 · 10 <sup>-3</sup>	0,9975	1,97 · 10 <sup>-3</sup>	0,9985
	Pb	1,32 · 10 <sup>-3</sup>	0,9990	1,30 · 10 <sup>-3</sup>	0,9998

**Tabla 2.** Contenidos de As y Pb en cremas y tabletas en µg · g<sup>-1</sup>

Muestras	As	Pb	Muestras	As	Pb	Muestras	As	Pb
Crema regeneradora	< 0.8	< 10	Crema limpiadora	< 0.8	< 10	Tableta de propóleo	< 0.8	< 10
Crema antiarrugas	< 0.8	< 10	Crema noche	< 0.8	< 10	Tableta de jalea real	< 0.8	< 10
Crema quemadura	< 0.8	< 10	Crema veneno abejas	< 0.8	< 10	Tableta de pan abeja	< 0.8	< 10

La Farmacopea establece que las concentraciones de As y Pb para productos similares, tanto cosméticos como medicinales, deben ser inferiores a  $12 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , por lo que de acuerdo a los resultados ambos tipos de productos pueden ser empleados con fines terapéuticos, sin riesgos de tipo toxicológico en cuanto al contenido de estos metales.<sup>14</sup>

#### Validación del método de digestión

Es muy importante en un procedimiento analítico saber si los resultados obtenidos están libres de errores sistemáticos y, por tanto, si pueden considerarse exactos. Para validar la exactitud de un procedimiento analítico y los resultados del mismo, la opción más confiable es emplear un material de referencia certificado, el cual debe tener una matriz lo más parecida posible a la matriz de la muestra a analizar.<sup>11, 15</sup>

En este trabajo, por no contar con un material de referencia certificado, similar a las muestras que serían analizadas fue necesario el empleo del método de añadido y recobrado para validar el procedimiento de digestión ácida utilizado para las muestras. Para esto se hicieron adiciones por triplicado, a dos niveles diferentes de concentración ( $20 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  y  $60 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) (Tabla 3).

En el estudio de añadido y recobrado tanto para el As como para el Pb se obtuvieron porcentajes de recuperación entre 95 y 105,<sup>10</sup> lo cual nos demuestra que existe una buena exactitud en ambas determinaciones, pues no existen pérdidas, ni contaminación de los analitos durante el proceso de digestión por tanto, los resultados son exactos y confiables, así como el método de digestión empleado es válido para estos productos.

#### CONCLUSIONES

No se encontró influencia de la matriz en las determinaciones de As y Pb para ninguno de los dos productos, lo cual permite realizar las determinaciones de ambos elementos por interpolación directa en una curva de calibración en medio acuoso, lográndose un ahorro de tiempo y reactivos en el análisis. Se comprobó que para la determinación de As y Pb en estos productos el método de digestión ácida empleado es válido para las concentraciones estudiadas (entre  $20\text{-}60 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  para el As y entre  $1\text{-}3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  para el Pb). Las concentraciones de As y Pb determinadas en las muestras son inferiores a  $0,8$  y  $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Estos valores resultan inferiores al límite establecido ( $12 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) por la Farmacopea para productos similares, lo cual los avala para su registro sanitario y comercialización.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Asis M. El oro púrpura de las abejas: Editorial Centro de Información y Documentación de la Agricultura, Ciudad de La Habana, Cuba, 22-38, 1989.
2. Contari G. *L'Apicultore Moderno*, 78, 147, 1987.
3. Bracho J.C. Caracterización de propóleos cubanos. Tesis en opción al grado de Maestro en Ciencias Químicas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, 1993.
4. Ghisalberti E. *Bee World*, 60, 59, 1979.
5. Marcucucci M. *Química e Industria*, 1, 26, 1995.
6. Manolova N. Spisanie na Bahigarskata Akademya na Naukyte, 1, 16, 1988.
7. Popescu A. *Dermato-Venerol*, 12, 57, 1967.
8. McKenzie H.A. Quantitative trace analysis of biological materials. Elsevier Science Publishers, New York, 350-358, 1988.
9. Price J. Analytical Atomic Absorption Spectrometry. Ed. Heyenan Son Ltd, 85-93, 1978.
10. Quevedo O. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 29, 37, 1998.
11. Valcárcel M. y Ríos A. La calidad en los laboratorios analíticos. Cap. VI. páginas 72, 185, 245, Edit. Reverté, S.A., 1992.
12. Miller J.C. and Miller J.N. "Statistics for Analytical Chemistry", Ellis Harwood, 1988.
13. Katemin G. and F.W.PIPERS, "Quality Control in Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, 1981.
14. IUPAC. Nomenclature, Symbols, Units and their usage in Spectrochemical Analysis. Parts II and III, Pergamon Press, Oxford, 1975.
15. Alpízar J.L., Albertus F. y Llerena A. Manual de Prácticas de Laboratorio de Análisis Instrumental II. Ciudad de La Habana, 1989.

Tabla 3. Resultados del experimento de añadido y recobrado en las determinaciones de As y Pb

	% recobrado As (cremas)		% recobrado Pb (cremas)		% recobrado As (tabletas)		% recobrado Pb (tabletas)	
	$20 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	$60 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	$1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	$3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	$20 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	$60 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	$1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	$3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$
Antes de la digestión	95	97	96	103	96	101	103	98
Después de la digestión	97	98	105	99	97	95	101	105