



## DESARROLLO DE UN PROCEDIMIENTO PARA LA DEETERMINACION DE FLUORURO, CLORURO, BROMURO, NITRITO, NITRATO, FOSFATO Y SULFATO EN AGUAS POR CROMATOGRAFIA IONICA

***Carlos S. Cruz Gómez<sup>(1)</sup>, Malvis Jarrosay Candó<sup>(1)</sup>, José Rodríguez Balseiro<sup>(1)</sup>, Guillermo Cilano Campos<sup>(1)</sup>.***

***(1) Centro de investigaciones para la Industria Minero - Metalúrgica (CIPIMM), Carretera Varona 12028, Boyeros, CUBA. E mail: [carlos@cipimm.minbas.cu](mailto:carlos@cipimm.minbas.cu)***

### RESUMEN

En la primera etapa de la introducción de la cromatografía iónica en el Centro de Investigación para la Industria Minero Metalúrgica, se desarrolló un procedimiento analítico en el cual se validaron cuatro aniones (flúor, cloruro, sulfato y nitrato) y se llevó a cabo una comparación metrológica con relación a los procedimientos implementados en el laboratorio de acuerdo a la edición 20 del conocido Standard Methods for Water and Wastewater.

En el presente trabajo se amplió el alcance del procedimiento anterior para la determinación de tres aniones más (nitrito, bromuro fosfato) y además se llevo a cabo la misma comparación pero esta vez con respecto a la nueva edición 21 del Standard Methods for Water and Wastewater.

Finalmente se realizaron los cambios pertinentes para establecer el procedimiento para la determinación simultánea de los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato, en aguas que posean una conductividad menor que 10,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y en un intervalo de pH de 3 a 12. Además se presentan las principales ventajas y desventajas para las determinaciones de cada uno de los analitos, relacionados con los límites de detección y cuantificación, el tiempo de realización de los análisis, la seguridad para la salud del analista y el ahorro de energía.

### ABSTRACT

In the first stage of the introduction of the ionic chromatography in the Center of Investigation for the Miner Metallurgical Industry, an analytic procedure was developed in which four anions were validated (fluorine, chloride, sulfate and nitrate) and it was carried out a metrological comparison with relationship to the implemented procedures in the laboratory according to the edition 20 of the Standard acquaintance Methods for Water and Wastewater.

Presently work was enlarged the reach of the previous procedure for the determination of three more anions (saltpeter, bromide phosphate) and also it was carried out the same comparison but this time with regard to the new edition 21 of the Standard Methods for Water and Wastewater.

Finally the pertinent changes to establish the procedure for the simultaneous determination of the anions fluoride, chloride, bromide, nitrate, saltpeter, phosphate and sulfate were carried out, in waters that possess a smaller conductivity that 10,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and in a pH interval of 3 at 12. The main advantages and disadvantages are also presented for the determinations of each one of the analitos, related with the detection limits and quantification, the time of realization of the analyses, the security for the analyst's health and the energy saving.

### INTRODUCCIÓN

En la Dirección de Caracterización de Materiales (DCM) del Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), se realizan en la actualidad los análisis de la mayoría de los elementos metálicos a través de dos técnicas instrumentales modernas de gran exactitud. Una es la espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP), la cual es muy versátil y se pueden analizar de manera simultánea y con una alta sensibilidad, mas de veinte analitos, mientras que mediante la espectroscopia de absorción atómica, a pesar de analizar un elemento de una vez, es muy selectiva y de amplia sensibilidad.



Sin embargo, para el análisis de aniones no se dispone de una técnica instrumental que permita el análisis secuencial de varios de ellos. Algunos aniones se determinan por métodos gravimétricos, potenciométricos, colorimétricos o volumétricos y generalmente solo uno de ellos por cada análisis. Por otra parte, la existencia de interferencias, el gasto de reactivos, el tiempo invertido en la realización de los análisis y los riesgos que implican para la salud, constituyen algunas desventajas que deben ser tenidas en cuenta. Este es el caso de los métodos reportados en la norma especializada para los análisis de aguas y aguas residuales (Standard Methods, 2008), de los cuales están introducidos en la DCM las determinaciones de fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, nitrógeno oxidado, fosfato y sulfato.

Recientemente fue desarrollado y validado un procedimiento para la determinación de fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato y sulfato en aguas por cromatografía iónica con supresión química (Balseiro et.al, 2010), que se aplica también de manera rutinaria en la DCM.

El objetivo de nuestro trabajo consistirá en comparar los resultados que se obtuvieron de la validación (in house)\* del método cromatográfico desarrollado e introducido en la DCM para las determinaciones de fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato y sulfato con aquellos que aparecen reportados en la norma especializada.

## MATERIALES Y MÉTODOS UTILIZADOS

El procedimiento cromatográfico desarrollado en la DCM para la determinación de fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato y sulfato, fue validado a partir de una guía de validación in house (Cilano, 2009) en la que se demostró primeramente la idoneidad inicial de cada una de las determinaciones teniendo en cuenta los lineamientos del control de la calidad establecidos (EPA, 1993; Standard Methods, 1998). Para ello, fueron evaluados el límite de detección del método (LDM), el límite de cuantificación del método (LQM) y el sesgo aportado por la matriz o prueba de recobrado, a través de la realización de los ensayos repetidos de blancos fortificados (BF), ensayos en blanco (EB) y matrices fortificadas (MF) respectivamente.

Los procedimientos normalizados que se emplean en la DCM y que fueron utilizados para la comparación fueron los siguientes:

- Determinación de fluoruro, método electrométrico utilizando electrodo selectivo de iones (Standard Method 4500-F<sup>-</sup>)

En el procedimiento se realiza una etapa previa de destilación del ácido fluorhídrico en presencia de ácido sulfúrico y posteriormente se mide la muestra con el electrodo selectivo a fluoruro contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl

- Determinación de cloruros en aguas, método argentométrico. (Standard Method 4500 Cl B)

En este procedimiento el cloruro es precipitado con una solución de nitrato de plata en medio neutro o ligeramente ácido. El punto final se determina por la precipitación del cromato de plata de color rojo (se utiliza unas gotas de solución de cromato de potasio como indicador)

- Determinación de cloruros en aguas, método mercurimétrico. (Standard Method 4500 Cl C)

El cloruro se valora con nitrato de mercurio en medio ácido para formar el cloruro de mercurio soluble y poco disociado. El punto final de la valoración se percibe utilizando difenilcarbazona como indicador la cual desarrolla un color púrpura con el exceso de mercurio.

- Determinación de bromo: En el departamento no se realiza este análisis

*\*(in house) término utilizado para referirse a los procedimientos que se validan en el laboratorio sin ser objeto de un ejercicio interlaboratorios.*



- Determinación de nitrógeno oxidado, método volumétrico. (Standard Method Derogado)

Los aniones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  se reducen a  $\text{NH}_3$  en condiciones alcalinas calientes, en presencia del agente reductor, la aleación de Devarda (aleación del 50% de Cu, 45% de Al y 5 % de Zn). La reducción se efectúa en un aparato de destilación Kjeldahl. En condiciones alcalinas, el  $\text{NH}_3$  formado se destila y se recoge en un matraz receptor que contiene ácido bórico. El  $\text{NH}_3$  se determina por valoración acidimétrica. Se recomienda este método para concentraciones de nitrógeno oxidado superiores a 2mg/L.

- Determinación de fósforo total, método colorimétrico utilizando ácido vanadomolibdofosfórico (Standard Method 4500-P C)

En este procedimiento el ortofosfato se hace reaccionar con molibdato de amonio para formar el fosfomolibdato de amonio que en presencia de vanadio forma el ácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo y cuya intensidad es proporcional a la concentración de fósforo

- Determinación de sulfatos, método gravimétrico usando cloruro de bario (Standard Method 4500  $\text{SO}_4$ )

En este procedimiento el sulfato es precipitado en solución de ácido clorhídrico por adición de cloruro de bario. La reacción se efectúa próximo al punto de ebullición de la muestra y después de un periodo de digestión se filtra el precipitado se lava con agua destilada hasta la eliminación de los iones cloruros. Después de secado se incinera y se pesa como sulfato de bario. Es aplicable a concentraciones de sulfatos mayores de 10 mg/L.

- Determinación de aniones por cromatografía iónica con supresión química de la conductividad del eluyente. (Standard Methods 4110B)

Este procedimiento se basa en la separación físico-química de los componentes de una mezcla los cuales se distribuyen entre una fase móvil (eluyente) y una fase estacionaria (columna) y la posterior detección y cuantificación. Este proceso se rige por las interacciones de coulomb entre las cargas netas de los iones de la solución y las cargas de los iones fijados a la fase estacionaria o columna. El análisis cualitativo se basa en la medición del tiempo o volumen de retención mientras que el análisis cuantitativo se basa en la medición de la altura o área de los picos cromatográficos que se relacionan con la concentración

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Dificultades o desventajas de cada uno de los métodos normalizados.

Todos los métodos presentados tienen sus características específicas en función de los equipos necesarios, tiempo de ejecución, interferencias físicas o químicas, la toxicidad de los reactivos empleados, etc. A continuación se exponen las principales dificultades o desventajas de cada uno de ellos teniendo en cuenta estos aspectos

### Determinación de fluoruro, método electrométrico utilizando electrodo selectivo de iones (Standard Method 4500-F<sup>-1</sup>)

- Este método es muy específico para el ion fluoruro y es el mas recomendado por su sensibilidad
- Se requiere tratamiento previo a la muestra con el objetivo de transformar los diversos compuestos de flúor en fluoruro volátil

### Determinación de cloruros en aguas, método argentométrico. (Standard Method 4500 Cl B)

- El bromuro, yoduro y cianuro se valoran como cloruro por lo cual interfieren.
- Se requiere tratamiento previo a la muestra con el objetivo de eliminar los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito.



- El hierro enmascara el punto final.

### **Determinación de cloruros en aguas, método mercurimétrico. (Standard Method 4500 Cl C)**

- Alta toxicidad acumulativa del mercurio.
- No se diferencian los aniones bromuro y yoduro del cloruro.
- Interfieren otros iones cuando están en concentraciones superiores a 10 mg/L.

### **Determinación de bromo: En el departamento no se realiza este análisis**

- Por la baja incidencia de este anión y la complejidad de su análisis nunca se ha desarrollado un procedimiento específico para éste

### **Determinación de nitrógeno oxidado, método volumétrico. (Derogado Standard Method)**

- Se debe determinar primeramente el amoníaco libre y luego eliminarlo para que no interfiera.
- No se pueden separar las especies nitrito y nitrato.
- Procedimiento muy prolongado 6 horas aproximadamente.

### **Determinación de fósforo total, método colorimétrico utilizando ácido vanadomolibdofosfórico (Standard Method 4500-P C)**

- Procedimiento muy prolongado ( 8 horas aproximadamente) y el límite de detección no sobrepasa de 2 mg/L
- Interfiere el anión fluoruro y varios cationes
- Se requiere tratamiento previo a la muestra con el objetivo de solubilizar todas las especies

### **Determinación de sulfatos, método gravimétrico usando cloruro de bario (Standard Method 4500 SO<sub>4</sub>)**

- Utilización de mufla con el consiguiente gasto energético y un tiempo de digestión y lavado prolongados.

### **Determinación de aniones por cromatografía iónica con supresión química de la conductividad del eluyente. (Standard Methods 4110B)**

- Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular (1 a 4 átomos de carbono) pueden interferir en la determinación del fluoruro.
- En los casos en que la conductividad es muy alta se debe determinar la carga iónica. (*determinación por ICP de los elementos que puedan envenenar la columna*)
- Los iones de plata pueden envenenar la columna o fase estacionaria.

### **Resultados de la validación del procedimiento cromatográfico desarrollado por la DCM y su comparación con los métodos normalizados.**

A partir de la validación del procedimiento cromatográfico desarrollado en la DCM, se llevó a cabo una comparación de los intervalos de concentración de trabajo, los límites de detección y cuantificación, la precisión, la incertidumbre y el número de laboratorios participantes, con respecto a los valores reportados para cada uno de los procedimientos normalizados del Standard Methods.

Los resultados de esta comparación se muestran en las Tablas I, II, III, IV, V, VI y VII para los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato, nitrito fosfato y sulfato respectivamente.



Tabla I Comparación de métodos para la determinación de cloruro

Parámetro	Standard Method			Cromatográfico desarrollado DCM (iónico)
	Argentométrico	Mercurimétrico	Cromatográfico (iónico)	
Intervalo de concentración (mg/L)	1,5- 100	1,5- 100	5 - 20	0,1 - 50
LDM, (mg/L)	—	—	0,1	0,01
LQM, (mg/L)	—	—	—	0,1
Desviación Standard Relativa, (%)	4,2	3,3	6,6	1,4
Error relativo, %	1,7	2,9	0,5	—
Incertidumbre expandida U, (mg/L)	—	—	—	1.8
Número laboratorios participantes	41	10	19	1

LDM- Límite de Detección del Método

LQM- Límite de Cuantificación del Método

Tabla II Comparación de métodos para la determinación de nitrato

Parámetro	Standard Method		Cromatográfico desarrollado DCM (iónico)
	Potenciométrico	Cromatográfico (iónico)	
Intervalo de concentración (mg/L)	0.14 -1 400	3 - 12	0,2 - 50
LDM, (mg/L)	-	0,1	0,07
LQM, (mg/L)	-	-	0,20
Precisión	$\pm 0,4$ mV, $c(\text{NO}_3)=2,5\%$	0,07	0,03
Error relativo, %	-	9,1	-
Incertidumbre expandida U, (mg/L)	-	-	0,06
Número laboratorios participantes	1	19	1

Tabla III Comparación de métodos para la determinación de nitrito

Parámetro	Standard Method		Cromatográfico desarrollado DCM (iónico)
	Colorimétrico	Cromatográfico (iónico)	
Intervalo de concentración (mg/L)	5 -100	3 - 12	0,2 - 50
LDM, (mg/L)	-	0,1	0,07
LQM, (mg/L)	-	-	-
Precisión, (mg/L)	0,04 $\pm$ 0,005 0,24 $\pm$ 0,004 0,55 $\pm$ 0,005 1,04 $\pm$ 0,01	0,06	0,04
Error relativo, %	-	4,0	-
Incertidumbre expandida U, (mg/L)	-	-	-
Numero laboratorios participantes	7	19	1



Tabla IV Comparación de métodos para la determinación de sulfato

Parámetro	Standard Method		Cromatográfico desarrollado DCM (iónico)
	Gravimétrico	Cromatográfico (iónico)	
Intervalo de concentración (mg/L)	➤ 10	20 - 80	0,5 - 50
LDM, (mg/L)	-	0,1	0,19
LQM, (mg/L)	10	-	0,56
Desviación Standard Relativa, (%)	4,7	5,3	0,5
Error relativo, %	9	14,7	-
Incertidumbre expandida U, (mg/L)	-	-	1,8
Número laboratorios participantes	32	19	1

Tabla V Comparación de métodos para la determinación de fluoruro

Parámetro	Standard Method		Cromatográfico desarrollado DCM (iónico)
	Electrodo selectivo	Cromatográfico (iónico)	
Intervalo de concentración (mg/L)	0,2 - 20	0,2 - 20	0,1 - 50
LDM, (mg/L)	-	0,2	0,025
LQM, (mg/L)	0,2	0,5	0,079
Desviación Standard Relativa, (%)	4,8	0,5	0,0039
Error relativo, %	0,2	6,7	-
Incertidumbre expandida U, (mg/L)	-	-	1,0
Número laboratorios participantes	111	19	1

Tabla VI Comparación de métodos para la determinación de bromuro

Parámetro	Standard Method		Cromatográfico desarrollado DCM (iónico)
	Gravimétrico	Cromatográfico (iónico)	
Intervalo de concentración (mg/L)	➤ 10	2 - 20	0,2 - 50
LDM, (mg/L)	-	0,5	0,11
LQM, (mg/L)	10	1	0,35
Desviación Standard Relativa, (%)	4,7	5,5	0,89
Error relativo, %	9	-	5,7
Incertidumbre expandida U, (mg/L)	-	-	1,3
Número laboratorios participantes	32	19	1



Tabla VII Comparación de métodos para la determinación de fosfato

Parámetro	Standard Method		Cromatográfico desarrollado DCM (iónico)
	colorimétrico	Cromatográfico (iónico)	
Intervalo de concentración (mg/L)	1 - 5	10 - 50	1 - 50
LDM, (mg/L)	0,2	0,5	0,220
LQM, (mg/L)	0,9	0,1	0,692
Desviación Standard Relativa, (%)	6,2	1,1	0,006
Error relativo, %	1	11,2	2,3
Incertidumbre expandida U, (mg/L)	-	-	1,9
Número laboratorios participantes	21	19	1

Se observa que a pesar de que fue utilizada en el CIPIMM la variante in house para la validación del procedimiento por cromatografía iónica, se obtuvieron parámetros de desempeño similares a los reportados por los procedimientos normalizados del Standard Methods, en los que comúnmente participan más de 15 laboratorios en los ensayos comparativos.

Además, la experiencia práctica mostró que los resultados para la determinación de los siete elementos en una muestra típica de agua se obtuvieron en un tiempo de 120 minutos de forma secuencial, con un mínimo de gasto de tiempo y reactivos y con una mayor seguridad para la salud de los operadores lo cual es una gran ventaja de este método en comparación con los métodos tradicionales que se realizan separadamente y algunos con alto riesgo para el operador. También se debe significar que el procedimiento cromatográfico es capaz de cuantificar separadamente el nitrato del nitrito que por los métodos tradicionales conllevan grandes dificultades

## CONCLUSIONES

- Cada uno de los métodos normalizados reportados por el Standard Methods tienen sus particularidades y desventajas, las cuales deben tenerse en cuenta para ser utilizados por los laboratorios en función de los fines propuestos.
- El procedimiento desarrollado y validado por el CIPIMM para la determinación de fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato, nitrito, fosfato y sulfato, presenta parámetros de desempeño similares a los del Standard Methods. El mismo tiene un tiempo de duración de 120 minutos para los siete elementos de una muestra de agua.

## BIBLIOGRAFÍA

- Balseiro, R. J., Cruz, G.C., y otros, 2010 "Determinación de fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, bromuro, fosfato y sulfato en aguas por cromatografía iónica con supresión química", Informe, CIPIMM.
- Cilano, C.G., 2010 Guía para la validación de procedimientos analíticos, Procedimiento Específico DCM, PE-3,3-01, b.
- EPA Method 300.1, U.S. , 1993. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 20t