

# Determinación de Arsenito, Sulfuro, Cianuro Libre y Tiosulfato en agua mediante Cromatografía Iónica con Detección Amperométrica Pulsada

*Juan M. Triszcz<sup>1</sup>, Cristhian Kuba<sup>1</sup>, Gabriela Delgado<sup>1</sup> y Juan C. Vuolo<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Laboratorio Central. Sector: Cromatografía. Planta Gral. San Martín. Agua y Saneamientos Argentinos S.A. (AySA S.A). Av. Pres. Figueroa Alcorta 6081. Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA), Argentina.

<sup>2</sup>Laboratorio Central. Jefatura del Área Técnica. Planta Gral. San Martín. Agua y Saneamientos Argentinos S.A. (AySA S.A). Av. Pres. Figueroa Alcorta 6081. Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA), Argentina.

E-mail: [juan\\_m\\_triszcz@aysa.com.ar](mailto:juan_m_triszcz@aysa.com.ar)

## RESUMEN:

En el presente trabajo se propone un método cromatográfico para la determinación de aniones electro-activos como arsenito, sulfuro, cianuro libre y tiosulfato en agua. En la realización de los ensayos fue empleado un cromatógrafo iónico (ICS-5000<sup>+</sup>, Thermo Scientific<sup>®</sup>) que operó con inyección en modo simultáneo y en condición de carga full-loop (25 µl). El tiempo total de corrida por muestra fue de 15 minutos lográndose reportar y cuantificar por una línea (L1) 10 parámetros (cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, fluoruros, nitritos, bromuros, cloratos, fosfatos y arseniatos) y por la línea 2 (L2) 4 parámetros (arsenito, sulfuro, cianuro libre y tiosulfato), potencialmente presentes dependiendo de la naturaleza de la muestra. Como metodología de detección fue empleada una celda conductimétrica (L1) mientras que sobre (L2) fue utilizado un detector amperométrico, ambos estabilizados en 35°C. Las líneas utilizaron KOH como fase móvil en condición de gradiente (23–52 mM) (L1) y en forma isocrática (63 mM) (L2). Con la finalidad de disminuir la señal de fondo en (L1) fue empleado un supresor electrolítico obteniéndose valores cercanos a 0,250 µS/cm. La señal de fondo para la (L2) fue cercana a los 8 nC. Como criterio analítico de optimización de método fue evaluada la resolución y asimetría de los picos como así también los límites de detección y cuantificación. La implementación de la (L2) muestra que podemos obtener información adicional sobre el estado de oxidación del arsénico, en particular, sobre el As(III) bajo la forma del oxoanión arsenito. Asimismo, la determinación de sulfuro, cianuro libre y tiosulfato en agua muestra un monitoreo específico y selectivo (libre de interferencias) hecho que reviste un gran interés desde el punto de vista técnico-operativo proponiendo una alternativa a las metodologías clásicas y conservando la calidad de los resultados emitidos.

## INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se propone un método cromatográfico automatizado con inyección simultánea para la determinación conjunta de aniones mayoritarios (cloruro, sulfato, nitrato, carbonatos) y minoritarios (fluoruro, nitrito, bromuro, clorato, fosfato y arseniato) presentes en diferentes abastos de agua empleando una línea (L1) de trabajo (Triszcz et. al, 2017). Mediante otra línea de trabajo (L2) fueron evaluados aniones minoritarios con características electro-activas como arsenito, sulfuro, cianuro libre y tiosulfato. El volumen de muestra empleado fue de 25 µl en cada línea y el tiempo total por corrida por muestra analizada fue de 15 minutos.

La implementación de la línea 2 (L2), reviste un gran interés desde el punto de vista técnico-operativo señalando que se pueden identificar y cuantificar la especie de As(III) (arsenito), sugiriendo además que, es posible realizar trabajos de especiación de As-inorgánico debido que por (L1) reportamos As(V) bajo la forma de oxoanión (arseniato). Otros tipos de estudios fueron realizados comparando las sumas obtenidas mediante esta metodología empleando un ICP-MS quien reporta el As-total presente en las muestras. En todos los casos, la suma algebraica de [As(III)+As(V)] fue ligeramente inferior al encontrado por la metodología ICP-MS indicando claramente que el As-total en la muestra se presenta mayoritariamente bajo la forma de As inorgánico (Triszcz et. al., 2018).

Por otra parte, la búsqueda sostenida de cianuro libre en agua (parámetro incluído en diversas regulaciones para agua potable) también puede ser monitoreada en forma continua minimizando los costos operativos que demanda el empleo de las metodologías tradicionales para su cuantificación. Estudios previos realizados demuestran que, el cianuro complejado con metales como Cu, Ni, Hg, Fe y Co no son detectados por esta metodología de trabajo (Liu, et. al, 1990), mientras que, cuando se emplean soluciones acuosas preparadas a partir de sales iónicas como KCN o mediante el complejo (disponible comercialmente)  $K_2[Zn(CN)_4]$  si puede detectarse cianuros libres (Liu, et. al., 1990). Del mismo modo, fueron ensayados soluciones comerciales de tiocianatos y cianatos donde tampoco fueron identificados mediante la presente metodología (Triszcz et. al., 2018).

En cuanto a la identificación de sulfuros y tiosulfatos en agua son muy importantes cuando son analizadas fundamentalmente aguas residuales. El monitoreo de estos parámetros son de suma importancia su hallazgo ya que su presencia puede ocasionar el deterioro de las piletas de tratamiento y conductos generalmente construidos en hormigón (Castaño Driéguez, M., 2017).

Mediante la implementación de esta configuración de trabajo podemos separar, detectar y cuantificar 14 parámetros en un tiempo de 15 minutos, empleándose 50 µl de muestra, registrándose una mejora significativa en la optimización de recursos. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante cromatografía iónica no muestran desvíos significativos al ser comparados con la metodología clásica. Por otra parte, la participación de ejercicios comparativos (Interlaboratorios) nacionales e internacionales muestran que los resultados emitidos alcanzan valores satisfactorios verificándose la potencialidad de la metodología propuesta.

Cabe destacar que, actualmente en nuestro laboratorio se realizan de forma sostenida más de 2000 determinaciones mensuales, por ello, surge la necesidad de poner a punto técnicas alternativas automatizadas que permitan una rápida y confiable determinación empleando un mínimo volumen de muestra y sin poner en riesgo la calidad en los resultados.

## MATERIALES Y METODOS

### *Cromatógrafo Iónico*

Para la separación, detección y cuantificación de los aniones presentes en agua se utilizó un cromatógrafo iónico (ICS-5000<sup>+</sup>, Thermo Scientific<sup>®</sup>) acoplado a un automuestreador (AS-AP, Thermo Scientific<sup>®</sup>). Ambos módulos son controlados desde una PC que realiza la adquisición y procesamiento de datos mediante el software Chromeleon<sup>®</sup> (Versión 7.2 SR5). El equipo presenta 2 líneas de trabajo (L1) y (L2).

**Línea 1:** presenta una columna hidróxido-selectiva AS-18 (4x250 mm, Thermo Scientific<sup>®</sup>). Como sistema de detección fue utilizada una celda conductimétrica compensada por temperatura a 35°C. La preparación del eluyente (hidróxido de potasio, KOH) se realizó en forma automática mediante generación electroquímica y las corridas fueron realizadas en gradiente (23-52 mM) a razón de 1,0 ml/min. Con la finalidad de disminuir la línea de base fue empleado un supresor electrolítico aniónico (ACER, 4mm, Thermo Scientific<sup>®</sup>) arrojando valores de 0,250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

**Línea 2:** presenta una columna AS-15 (2x250 mm, Thermo Scientific<sup>®</sup>) como sistema separativo. Como eluyente de corrida fue utilizado KOH (63 mM) en condición isocrática, generado electroquímicamente, con un flujo de 0,25 mL/min obteniéndose una señal de fondo de 8 nC. La detección fue realizada mediante amperometría pulsada empleando tres variantes de potencial por el lapso de 1 seg. El volumen de la celda electroquímica fue <0,5  $\mu\text{l}$ , donde como  $E_{\text{Trabajo}}$  fue utilizado  $\text{Ag}^{\circ}$ ,  $E_{\text{Auxiliar}}$   $\text{Ti}^{\circ}$  y  $E_{\text{Referencia}}$  pH-Ag/AgCl.

El mecanismo de incorporación de la muestra al sistema fue realizado mediante el autosampler quien toma 1 ml de muestra, donde mediante un bifurcador dirige 500  $\mu\text{l}$  de muestra a (L1) y 500  $\mu\text{l}$  (L2). La conducción de 500  $\mu\text{l}$  por línea se necesitan para, en parte, enjuague de la línea de transferencia y carga del loop con 25  $\mu\text{l}$  para su posterior inyección en el sistema.

### *Reactivos y soluciones*

Los patrones de fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, sulfato, nitrato, clorato, fosfato y arseniato fueron preparados a partir de solución stock de 1000 mg/l (Merck, calidad cromatográfica). En todos los casos fueron empleadas sales sódicas conservadas en agua. Como patrón de cianuro libre fue utilizada una solución comercial de  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  en agua de 1000 mg/l (Merck). Los patrones de bicarbonato, meta-arsenito, sulfuro y tiosulfato (todas sales sódicas) fueron preparados a partir

de droga sólida (Merck®) con pureza > 99%. En todos los casos fue utilizada agua ultrapura (Tipo I) con un nivel de resistividad no menor a 18,2 MΩ.cm (25 °C) y COT inferior a 0,5 mg/L.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En una primera etapa fue evaluada la potencialidad de la corrida cromatográfica para separar los componentes de interés: arsenito, sulfuro, cianuro libre y tiosulfato. Como criterio de optimización fueron examinados en detalle los picos obtenidos. Las condiciones operativas finales de corrida fueron fijadas en: i) flujo de la fase móvil 0,25 ml/min ii) concentración de 63 mM KOH en condición isocrática. Mediante esta configuración se verificó que la carga (coulomb) de fondo toma valores cercanos a 8,3 nC en función del tiempo.

### *Separación de los diferentes aniones mediante cromatografía iónica con detector amperométrico pulsado (IC-PAD)*

La separación de los diferentes aniones mediante las condiciones operativas finales fue satisfactoria. Concentraciones variables de KOH fueron ensayadas como modificador de fase móvil. El proceso de optimización en la corrida fue testeado realizando modificaciones sobre el flujo de elución y la concentración del eluyente.

La detección de los analitos electro-activos, previa a su separación mediante una columna hidróxido-selectiva AS-15 (2x250 mm) estabilizada en 30°C, fue realizada en un detector amperométrico donde el potencial empleado fue variado entre -0.1 y -1.0 Volt (respecto del potencial de referencia, pH-Ag/AgCl) por un lapso de 1 segundo. La temperatura de la celda electroquímica fue controlada a 35°C. El volumen de la celda electroquímica fue inferior a 0,5 uL, donde como  $E_{Trabajo}$  fue utilizado  $Ag^{\circ}$ ,  $E_{Auxiliar}$   $Ti^{\circ}$  y  $E_{Referencia}$  pH-Ag/AgCl.

### *Determinación de Límite de detección (LDM) y Límite de cuantificación (LQM)*

Mediante la realización 7 determinaciones, en forma independiente y a método completo, fueron calculadas los valores medios y su respectiva desviación estándar (s). Los límites de detección (LDM) y cuantificación (LQM) fueron calculados mediante las expresiones indicadas en (1) y (2), respectivamente. (Ver **Tabla 1**)

$$LDM = t_{v=(n-1)}^{99\%} \cdot s \quad (1)$$

$$LQM = 10 \cdot s \quad (2)$$

Con los datos obtenidos en los diferentes ensayos fue evaluada la eficiencia del método utilizando el número de platos teóricos, el factor de asimetría de los picos y la resolución de los mismos (datos no mostrados).

**Tabla 1.-** Valores obtenidos expresados en µg/l para los LDM y LQM para los diferentes aniones.

| N                   | Arsenito     | Sulfuro      | Cianuro Libre | Tiosulfato   |
|---------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| 1                   | 0,701        | 1,037        | 1,023         | 0,502        |
| 2                   | 0,709        | 1,028        | 0,982         | 0,561        |
| 3                   | 0,698        | 1,025        | 0,975         | 0,523        |
| 4                   | 0,726        | 1,016        | 0,986         | 0,533        |
| 5                   | 0,683        | 1,010        | 1,013         | 0,521        |
| 6                   | 0,775        | 1,001        | 1,010         | 0,524        |
| 7                   | 0,638        | 0,990        | 0,986         | 0,543        |
| <b>Promedio</b>     | <b>0,704</b> | <b>1,015</b> | <b>0,996</b>  | <b>0,530</b> |
| <b>Desv. Std.</b>   | <b>0,042</b> | <b>0,016</b> | <b>0,018</b>  | <b>0,02</b>  |
| <b>LDM</b>          | <b>0,13</b>  | <b>0,05</b>  | <b>0,06</b>   | <b>0,06</b>  |
| <b>LQM</b>          | <b>0,41</b>  | <b>0,16</b>  | <b>0,18</b>   | <b>0,20</b>  |
| <b>LQM Adoptado</b> | <b>1,0</b>   | <b>2,0</b>   | <b>10</b>     | <b>2,0</b>   |

### **Curva de calibración - Sistema Multicomponente**

En la **Tabla 2** se presentan 5 niveles de concentración seleccionados para la preparación de la curva de calibración de cada componente (patrón multianalito), el rango de concentración, el tiempo de retención y el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) obtenido para cada caso. Cabe destacar que, no es necesario el acondicionamiento previo (diluciones) de las muestras analizadas mediante los rangos de calibración propuestos. Las curvas-respuestas fueron ensayadas por triplicado para cada nivel.

**Tabla 2.-** Rangos de las curvas de calibración para los diferentes aniones de interés en agua.

| ANIÓN                | Rango (µg/l) | $r^2$<br>n = 15 | t. Ret. (min.) | Conc. de Patrones (µg/l)<br>Niveles: 1-5 |
|----------------------|--------------|-----------------|----------------|------------------------------------------|
| <b>Arsenito</b>      | 1,0 – 50     | 0,998           | 3,58           | 1,0 – 5,0 – 10 – 25 – 50                 |
| <b>Sulfuro</b>       | 2,0 – 100    | 0,998           | 6,08           | 2,0 – 10 – 20 – 50 – 100                 |
| <b>Cianuro Libre</b> | 10 – 500     | 0,999           | 7,17           | 10 – 50 – 100 – 250 – 500                |
| <b>Tiosulfato</b>    | 2,0 – 100    | 0,999           | 13,33          | 2,0 – 10 – 20 – 50 – 100                 |

## CONCLUSIONES

Las condiciones óptimas de corrida sobre (L2) fueron determinadas en función de los iones interés: arsenito, sulfuro, cianuro libre y tiosulfato, tomando como variables la concentración de eluyente y el flujo de la fase móvil. La implementación de una metodología en modo isocrático favoreció considerablemente sobre el equilibrio de la línea de base del detector amperométrico. Desde el punto de vista técnico se concluye que los resultados de desempeño de método como límite de detección y cuantificación son adecuados para la medición de muestras en matriz acuosa. Los rangos de calibración de los diferentes parámetros fueron ajustados según los valores que habitualmente podemos encontrar en diversos abastos de aguas (superficiales y subterráneas), así como también, cuando se analizan diferentes etapas en procesos de potabilización de aguas y sistemas depuradores abarcando un gran universo de matrices acuosas.

## REFERENCIAS

Castaño Driéguez, M. 2017. Predicción de las tasas de corrosión debidas a la acción del sulfuro de hidrógeno en puntos de la red de saneamiento de la región de Murcia. Cartagena, Colombia.

Liu, Y., Rocklin, R. D., Joyce, R. J., & Doyle, M. J., 1990. Photodissociation/gas diffusion/ion chromatography system for determination of total and labile cyanide in waters. *Analytical Chemistry*, 62(7), 766–770.

Triszcz, J.M., Barrio, J.L., Delgado, G. y Vuolo, J.C., 2017. Empleo de una columna hidróxido-selectiva para la determinación de aniones en agua mediante cromatografía iónica. *9<sup>no</sup> Congreso Argentino de Química Analítica*. Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

Triszcz, J.M., Salas, A.C. y Bello, B., 2018. Presentación: “Especiación de arsénico inorgánico en agua mediante el empleo de IC-PAD e ICP-MS”. *Seminarios Internacional: “Tratamiento de aguas subterráneas con énfasis en la remoción de arsénico”*. FUSATRAFODE. CABA, Argentina.

Triszcz, J.M., Kuba, C., Delgado G. y Vuolo, J.C., 2018. Determinación directa de cianuro libre en agua mediante cromatografía iónica con detección amperométrica pulsada (IC-PAD). *5<sup>to</sup> Congreso Uruguayo de Química Analítica. Sección: Química Analítica Ambiental*. Montevideo, Uruguay.