

Determinación de trazas de bromato en agua

Esta nota ha sido desarrollada por
Metrohm, Suiza

SUPERTEC
Innovación y experiencia

Metrohm

Piedras 1930 (C1140ABP)
Buenos Aires, Argentina
Tel.: (54-011) 4307-2141
info@supertec.com.ar
www.supertec.com.ar

Este artículo describe un método innovador de análisis de trazas de bromatos en agua, mediante una derivatización post-columna optimizada y detección por UV/VIS como triyoduro.

Introducción

La desinfección de agua potable destruye microorganismos patógenos y elimina compuestos que causan regusto y/o hedor. La mayoría de los suministradores públicos de agua potable todavía desinfectan el agua con cloro. Sin embargo, además de su sabor desagradable, el cloro reacciona con los compuestos orgánicos omnipresentes que resultan en productos secundarios de la desinfección (DBP = Disinfection By-Products), tales como los trihalometanos, los que son potencialmente carcinogénicos [1].

Para controlar la formación de estos DBPs, se utilizan varios oxidantes fuertes, incluso permanganato y ozono. Mientras que el ozono es uno de los oxidantes más eficientes, también oxida cualquier bromuro naturalmente presente en el agua, formando bromato. Ya que la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC = International Agency on Research on Cancer) ha clasificado al bromato como un potencial carcinógeno, los niveles del bromato deberán ser controlados en agua potable y mineral. La Agencia de Protección Medioambiental

de los EE UU (US EPA) y la Comunidad Europea momentáneamente prescriben una concentración máxima de bromato de 10 µg/L en agua potable. Para agua mineral la regulación pertinente estipula un límite de 3 µg/L.

Para satisfacer a los requerimientos regulatorios, la determinación del bromato requiere métodos analíticos muy sensibles. La mayoría de los métodos para la cuantificación del bromato se basan en la cromatografía de intercambio aniónico (AEC = Anion-Exchange Chromatography). La detección por conductividad se caracteriza por sus altos límites de detección (0.5 a 20 µg/L), mientras que la detección por espectrometría de masas (MS = Mass

Spectrometry) acoplada a la cromatografía iónica (IC = Ion Chromatography) alcanza un límite de detección sobresaliente de 6 ng/L [2]. La detección por MS sin embargo, es muy exigente, y es una técnica muy costosa. Por esas razones se han investigado varias reacciones post-columnas (PCR = Post-Column Reaction) y sensibles, seguidos por una detección espectrofotométrica. La derivatización post-columna de bromato con o-dianisidina (ODA = o-Dianisidine) según el método EPA 317 alcanza un límite de detección de aproximadamente 0.2 µg/L [2], pero el uso de la ODA, potencialmente carcinogénica, es una desventaja importante. El método alternativo de la EPA, el 326, estipula una reacción postco-

lumna de bromato con yoduro, lo cual es menos nocivo, bajo condiciones ácidas. El bromato se detecta en forma del ión triyoduro a 352 nm. La muestra acuosa filtrada puede ser inyectada directamente sin ninguna preparación adicional.

En este trabajo se presentan los resultados de una optimización de la PCR con respecto a la temperatura, la composición del eluyente y la concentración de yoduro.

El método triyoduro

Como ya se mencionó, el análisis se basa en el método EPA 326. En este método de derivatización post-columna, el bromato -ayudado por el efecto catalítico del molibdato de amonio tetrahidrato- oxida el yoduro al triyoduro en un ambiente

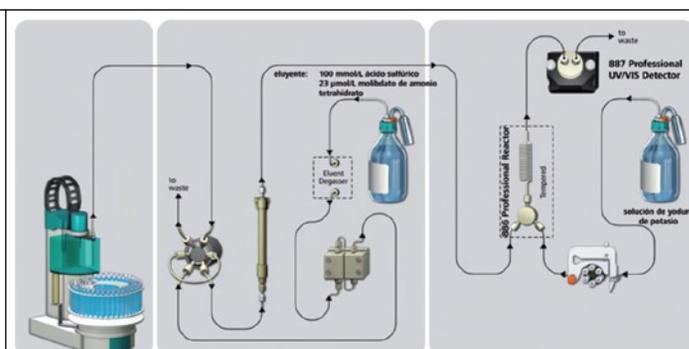
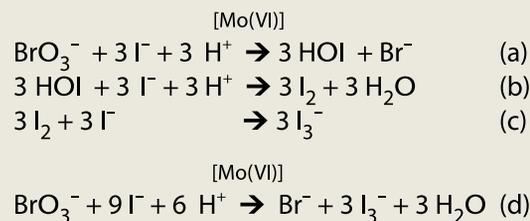


Figura 1: Ilustración esquemática de la derivatización post-columna siguiendo la cromatografía iónica.

ácido de acuerdo a las ecuaciones (a) hasta (d). Según la ecuación (d), el anión bromato es "amplificado estequiométricamente" por un factor de tres.

La velocidad de la reacción (a) es suficientemente rápida solo en presencia del catalizador molibdeno (VI) y con altas concentraciones de ácido sulfúrico. Sin embargo, una acidificación directa de la solución del yoduro de potasio facilita la oxidación del yoduro por oxígeno y resulta en la formación de aniones de triyoduro amarillentos interferentes [3].

Mientras que este problema se suele solucionar mediante una acidificación en línea a través del supresor con una micro membrana, instalada inmediatamente antes del bucle de mezcla T y del bucle de reacción [4, 5], nosotros hemos usado un eluyente de ácido sulfúrico con cantidades catalíticas de molibdato de amonio tetrahidrato, ver figura 1. Esto significa, que solamente deberá ser añadida una solución del yoduro de potasio como un reactivo de derivatización. Este método es idealmente apto para la determinación selectiva de bromato, y no es afectado por otros aniones dentro de la matriz de agua potable. Un reciente ensayo interlaboratorio (borrador ISO/DIS 11206) ha confirmado que la detección UV /VIS después de reacción post-columna gana en la comparación con detección por conductividad debido a su mayor precisión y a la desviación menor con respecto a valores de referencia.

Las modificaciones del procedimiento experimental presentadas, las cuales utilizan un eluyente de carbonato/ hidrógeno y carbonato, y dos reactivos post-columnas diferentes, como fue descrito por Bogenschütz et al. (2007) [6], y en la nota de aplicación de Metrohm AN-U-009 [7], permiten la detección simultánea de yodato, clorito, bromato y nitrito por espectrofotometría. Estos aniones oxidan específicamente el anión yoduro al triyoduro en soluciones ácidas. Sin embargo, otros oxidantes fuertes, tales como el clorato y el perclorato, no reaccionan con yoduro bajo las condiciones dadas, y por eso se los pueden determinar mejor por conductividad con supresión y/o por MS. Si se combinan un detector de conduc-

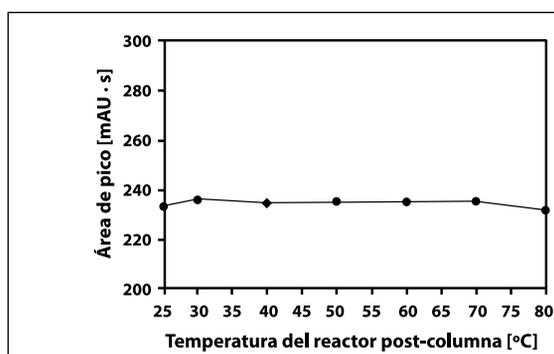


Figura 2: Respuesta del detector a 10 µg/L de bromato en función de la temperatura (25, 30, 40, 50, 60, 70, y 80 °C) del reactor post-columna. Cada punto del gráfico corresponde a un valor medio de cuatro determinaciones.

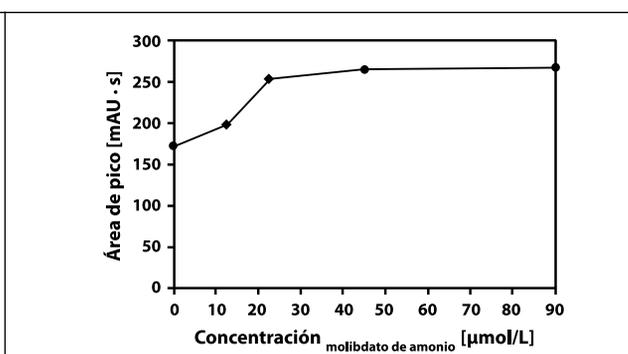


Figura 3: Respuesta del detector a 10 µg/L bromato en función de concentraciones del molibdato de amonio tetrahidrato de 0; 12,5; 22,5; 45; y 90 µmol/L. Cada punto del gráfico corresponde a la media de cinco determinaciones.

tividad con una reacción post-columna y con una detección por UV subsiguiente, los aniones de la matriz de agua (cloruro, nitrato, sulfato, etc.), los oxihaluros (BrO₃⁻, IO₃⁻, ClO₂⁻) y el nitrito, pueden ser detectados en un análisis único.

Experimental

Reacción post-columna: Las reacciones post-columnas se realizaron en el 886 Professional Reactor (Metrohm AG, Herisau, Suiza). Una bomba peristáltica transfirió la solución del yoduro de potasio con un flujo de 0,2 mL/min al reactor (con un volumen de 0.39 mL. 0.5 mm i.d. x 2 m) donde se mezcló con el flujo efluente ácido de la columna. Como se muestra en la figura 1, el triyoduro generado fue transportado seguidamente al 887 Professional UV /VIS Detector, donde fue detectado con un coeficiente de extinción molar de 26400 L/(mol·cm) a la longitud de onda de 352 nm.

Instrumentación: Todas las determinaciones fueron realizadas en el 850 Professional IC utilizando una columna Metrosep A Supp 16 -100/4.0 (ambos Metrohm AG). En todos los experimentos el flujo de la fase móvil era de 0,8 mL/min, y el volumen de inyección de 10 µL. El control del instrumento, la adquisición de datos y su procesamiento fueron realizados por el software MagIC Net™ (Metrohm AG).

Soluciones estándar: Todos los reacti-

vos post-columnas y eluyentes utilizados en este trabajo fueron de la más alta pureza (puriss. p.a.). El yoduro de potasio, el estándar bromato de potasio, el ácido sulfúrico, y el molibdato de amonio tetrahidrato fueron adquiridos de Fluka (SigmaAldrich, Buchs, Suiza). Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una resistencia específica mayor a 18 M Ω·cm.

Resultados y discusión

Este artículo describe la influencia de la temperatura, de las concentraciones del molibdato y del ácido sulfúrico en el eluyente, así como también de la concentración del yoduro de potasio sobre el rendimiento del método triyoduro. Se registró la respuesta del detector causada por una inyección de un estándar de 10 µg/L de bromato mientras se variaba uno de estos parámetros. Posteriormente se analizó una muestra de agua potable de la ciudad de Herisau (Suiza) según su contenido de bromato utilizando las condiciones optimizadas.

a) Influencia de la temperatura

La variación de la temperatura del PCR afecta solo ligeramente la señal del bromato, ver figura 2. El flujo de la solución de yoduro de potasio se mantuvo constante a 0.2 mL/min. Por eso la derivatización post-columna puede ser realizada a una temperatura del reactor post-columna a 25 °C como fue reportado por Salí y von Gunten [4]. Según Wagner et al. [8],

un flujo más rápido requiere un volumen mayor del reactor post-columna y/o una temperatura más alta del reactor.

b) Influencia de la composición del eluyente

Se variaron las concentraciones del molibdato de amonio tetrahidrato y del ácido sulfúrico buscando los valores óptimos.

- Molibdato de amonio tetrahidrato:

Se ha evaluado el efecto catalítico del molibdato en la formación del triyoduro manteniendo constante la concentración del yoduro de potasio y variando la concentración del molibdato de amonio tetrahidrato en el eluyente, ver figura 3. No se ha observado ninguna mejora significativa en la sensibilidad para concentraciones excedentes a 23 µmol/L de molibdato de amonio tetrahidrato. Las concentraciones más bajas muestran una pérdida de sensibilidad. En ausencia de iones del molibdato, la reacción post-columna tiene una efectividad de solamente 70 %. Consecuentemente los ensayos posteriores fueron realizados con una concentración del molibdato de amonio tetrahidrato de 23 µmol/L.

- Ácido sulfúrico:

En la figura 4 se puede evaluar la influencia de la concentración del ácido sulfúrico en el eluyente sobre el área de pico de bromato. Este efecto se evaluó para temperaturas del reactor de 25 y 80 °C. Para ambas temperaturas, no se detectó ninguna

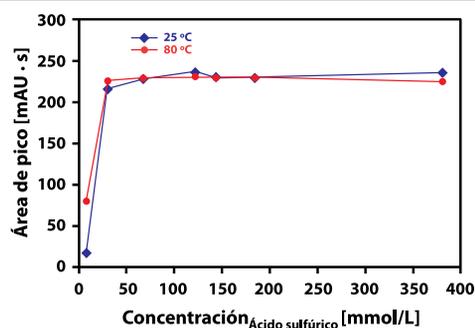


Figura 4: Respuesta del detector a 10 µg/L de bromato en función de las concentraciones del ácido sulfúrico de 8; 31; 68; 122; 144; 185; y 381 mmol/L. Cada punto del gráfico corresponde al valor medio de tres determinaciones.

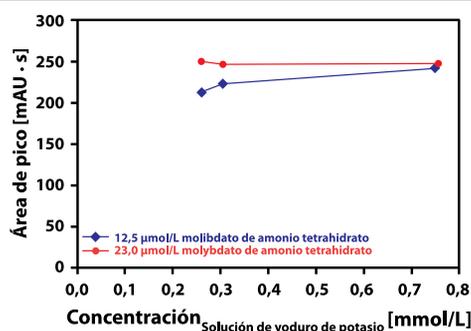


Figura 5: La respuesta del detector a 10 µg/L de bromato en función de la concentración de yoduro de potasio de 0,26; 0,305; y 0,75 mol/L de KI. En el eluyente la concentración del ácido sulfúrico (100 mmol/L) fue mantenida constante, mientras la del molibdato de amonio tetrahidrato se varió (12,5 y 23 mmol/L). Cada punto del gráfico corresponde al valor medio de tres determinaciones.

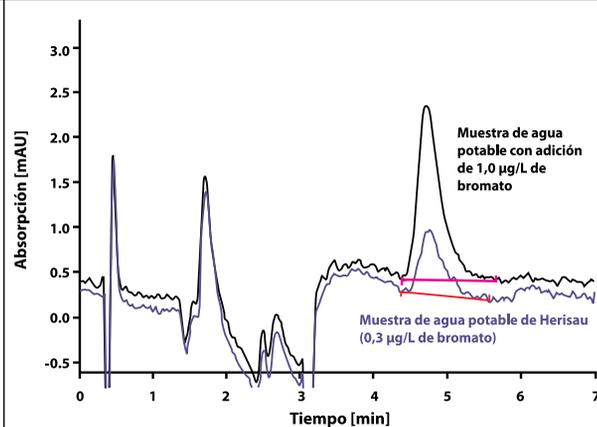


Figura 6: Cromatograma aniónico por UV de una muestra de agua potable de la ciudad de Herisau (Suiza) y de la misma muestra con adición previa de 1 µg/L de bromato.

mejora de la señal para concentraciones del ácido sulfúrico mayor a 31 µmol/L. Por debajo de este valor umbral, la respuesta de la señal de bromato decrece rápidamente. Además, incrementando el pH resulta en una prolongación de los tiempos de retención, lo que implica tiempos de análisis más largos. Por lo tanto, los ensayos posteriores se han realizado con una concentración del ácido sulfúrico de 100 µmol/L.

c) Influencia de la concentración del yoduro

Para examinar el efecto de las concentraciones del yoduro de potasio sobre la formación del ión triyoduro, se varió la concentración de KI entre 0.26 y 0.75 mol/L.

En el rango investigado la variación de la concentración del yoduro no ha tenido un efecto significativo sobre la sensibilidad del método triyoduro, ver figura 5.

Análisis de agua potable

Las condiciones optimizadas, resumidas en la tabla 1, fueron utilizadas para la determinación del bromato en una muestra de agua potable de Herisau (Suiza). El pico negro del cromatograma UV en figura 6 corresponde a una concentración de bromato de aproximadamente 1.3 µg/L. el pico azul a una de 0.3 µg/L.

Conclusión

Bromato puede ser determinado, según el método de la US EPA Method 326, a niveles de trazas por la cromatografía de intercambio aniónico seguido por una derivatización post-columna con una detección subsiguiente por UV. El mismo método también ha sido evaluado en un reciente ensayo interlaboratorio (el borrador ISO/DIS 11206), lo cual constató la conformidad con las exigencias establecidas por la directiva de agua potable de la Comunidad Europea (Drinking Water Directive). El procedimiento analítico utiliza un eluyente que contiene ácido sulfúrico, cantidades catalíticas de molibdato de amonio tetrahidrato y una solución de yoduro de potasio como reactivo post-columna. El método presentado no requiere de una supresión, ni de pasos de preparación de muestras. La respuesta al bromato no depende de la temperatura de la reacción, investigado en el rango entre 25 y 80 °C, ni de la concentración de yoduro (examinada entre 0.26 y 0.75 mol/L de yoduro de potasio).

En cambio, las concentraciones del molibdato y del ácido sulfúrico han tenido una influencia importante sobre la sensibilidad del método. Concentraciones elevadas de ácido sulfúrico mejoraron la sensibilidad hasta una concentración de

Columna analítica	Metrosep A Supp 16 - 100/4.0
Eluyente	100 mmol/L ácido sulfúrico 23 µmol/L molibdato de amonio tetrahidrato
Flujo	0,8 mL/min
Volumen del bucle de la muestra	10 µL
Reactivo post-columna	0,26 mol/L solución de yoduro de potasio
Volumen del bucle de reacción	0,4 mL
Flujo del yoduro de potasio	0,2 mL/min
Temperatura post-columna	25°C
Longitud de onda del detector UV	352 nm

Tabla 1: Condiciones de la cromatografía iónica y reacción post-columna para la determinación de bromato.

31 mmol/L y generalmente desplazaron los picos de bromato hacia tiempos de retención más breves. Las concentraciones del molibdato de amonio tetrahidrato superiores de 23 µmol/L en el eluyente produjeron los mejores resultados. Aplicando las condiciones óptimas del método triyoduro elaboradas en este trabajo se obtuvo un límite de detección para bromato de aproximadamente 50 ng/L.

Referencias

- [1] S.W. Krasner et al., Environmental Science and Technology, 40, 7175-7185 (2006).
- [2] A. Wille and S. Czyborra, IC-MS coupling – Theory, concepts and applications, Technical Paper, Metrohm AG, Herisau, Switzerland (2007).

- [3] Y. Bichsel and U. von Gunten, Analytical Chemistry 71, 34-38 (1999).
- [4] E. Salhi and U. von Gunten, Water Research 33, 3239-3244 (1999).
- [5] H.S. Weinberg and H. Yamada, Analytical Chemistry 70, 1-6 (1998).
- [6] G. Bogenschütz, W. Frenzel, H. Schafer, A. Seubert and A. Wille, Advanced detection techniques in ion chromatography, Metrohm Monograph, Herisau, Switzerland (2007).
- [7] Metrohm Application Note AN-U-009, Iodate, chlorite, bromate and nitrite by suppressed ion chromatography applying post column reaction (PCR) and UV/VIS detection.
- [8] H.P. Wagner et al., Journal of Chromatography A. 956, 93-101 (2002).

Metrohm, Suiza - Anote el 410-310 ■