

DETERMINACIÓN DE F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ Y SO₄²⁻ EN MUESTRAS DE AGUA, POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA Y MÉTODOS TRADICIONALES

Danis Pirela^{1*}, Gleidy Vivas², Ligbel Sánchez², Hendrik Avila¹

¹Instituto para el Control y Conservación de la cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM). dpirela@iclam.gob.ve

²Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencia. Maracaibo, Venezuela

*Autor para la correspondencia. E-mail: dpirela@iclam.gob.ve

Recibido: 10-6-2017 / Aceptado: 29-8-2017

RESUMEN

El análisis químico debe generar resultados correctos y confiables, siendo importante la validación del método para la realización de servicios científicos técnicos, con calidad de los resultados. Se determinó la concentración de los F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ por métodos tradicionales y cromatografía iónica. Se evaluó la precisión en término de repetibilidad y la exactitud en porcentaje de recuperación utilizando patrones certificados. Se obtuvieron desviaciones estándar relativas en un intervalo de 0,70 a 4% y porcentajes de recuperación entre 98 y 99% para el análisis por cromatografía iónica. El límite de detección para el método de cromatografía iónica se encontró entre 0,005 y 0,1391 mg/L y mostró una linealidad de 0,999. Los resultados demuestran que el método de cromatografía iónica es más sensible y rápido al ser comparado con los métodos tradicionales, con comportamientos similares para la determinación de los iones de fluoruro y sulfato, pero diferentes en la determinación de los iones de cloruro y nitrato.

Palabras clave: Cromatografía iónica, fluoruro, cloruro, sulfato, nitrato, comparación de métodos.

DETERMINATION OF F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ AND SO₄²⁻ IN SAMPLES OF WATER, BY IONIC CHROMATOGRAPHY AND TRADITIONAL METHODS PROCESS

ABSTRACT

Chemical analysis must generate correct and reliable results, method validation for scientific-technical services with quality results, to be important. Comparing the results obtained by traditional methods and ion chromatography in the determination of F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ was conducted. Was evaluated in terms of repeatability precision and for accuracy tests of recovery using certified patterns were carried out. Relative standard deviations in a range from 0.70 to 4% and recovery rates between 98 and 99% for analysis by ion chromatography were. The limit of detection for ion chromatography method was found between 0.005 and 0.1391 mg/L and showed a linearity of 0.999. The results show that the ion chromatography method is more sensitive and faster when compared with the methods traditional, with similar behaviors for the determination of fluoride and sulfate ions, but different in the determination of the chloride and nitrate ions.

Key words: Ion chromatography, fluoride, chloride, sulfate, nitrate, comparison of methods



1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, muchos laboratorios han hecho un esfuerzo para garantizar la competencia técnica en el análisis de uno o un grupo de parámetros en ciertas matrices, debido a que los análisis químicos tienen una enorme relevancia para los clientes, particularmente en cuanto a que deben ser rápidos, confiables (López y col., 2010), cumpliendo tanto el sector público como del privado, con las normas de calidad de la práctica del sistema de gestión (Miskaki y col., 2007).

Diversos trabajos ambientales relacionados con el recurso hídrico usualmente están vinculados a la determinación de iones individuales mediante métodos convencionales (volumétricos, turbidimétricos y espectrométricos por absorción atómica), específicos para el análisis por separado de cada anión y caracterizados por muchas interferencias con otros aniones (Gómez y col., 2010). Aunque la cromatografía iónica tiene un mayor nivel de uso rutinario en aplicaciones industriales y comerciales, se ha convertido en un método de análisis sistemático en la determinación de iones inorgánicos, especialmente aniones, particularmente con la utilización de la tecnología supresora, la cual permite que las sustancias iónicas de polaridad opuesta a las sustancias iónicas de interés (supresor) sean eliminadas, disminuyendo la conductividad eléctrica del eluyente en gran medida, por lo que se incrementa la señal del analito y una mejor sensibilidad en el análisis (Sedyohutomo y col., 2008, Zivojinovic y col., 2011).

Los análisis cromatográficos han mejorado con el empleo de columnas de mayor selectividad, menor cantidad de inyección en el bucle y la utilización de detectores de conductividad, convirtiendo a la cromatografía iónica (CI) en una poderosa técnica analítica para la separación y cuantificación simultánea de aniones tales como: fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato, preferentemente en soluciones de matriz limpia, como por ejemplo agua (Gómez y col., 2010, Jeyakumar y col., 2008, Pohl 2017), ya que esta matriz contiene compuestos inocuos, deseables o contaminantes, que no presentan estructuras químicas complejas y frecuentemente se encuentran los analitos como iones libres en solución. Sin embargo, aunque se busque determinar en el laboratorio solo los elementos deseables o solo los contaminantes, la separación de los mismos puede hacerse compleja, siendo la selección adecuada del método de análisis cromatográfico un proceso arduo y complejo para mejorar la precisión, la exactitud, la sensibilidad y el control de las posibles interferencias existentes en el análisis (Jiménez 2005; Rajmund 2007). La CI puede identificar y cuantificar aniones y cationes en concentraciones por debajo incluso de 0,05 mg/L,

dependiendo del detector, fase móvil y definición de columna utilizados sin emplear reactivos tóxicos o contaminantes (Smith y col., 2008; Trujillo y col., 2009).

En virtud de todo lo expuesto en este trabajo se determinó la concentración de muestras en agua de río (Río La Grita), optimizando las técnicas de análisis de iones fluoruros, cloruros, nitrato y sulfatos por dos métodos, cromatografía iónica y métodos tradicionales (colorimétricos, electrodo selectivo y turbidimétrico).

2. METODOLOGIA

2.1. Captación de las muestras

Se captaron 15 muestras de agua a lo largo del Río La Grita ubicado en el Estado Táchira, en época de sequía entre los meses de Febrero – Marzo de 2012. Las cuales fueron colocadas en botellas plásticas. Las muestras para el análisis por cromatografía iónica se filtraron, con el fin de remover posibles partículas presentes y se preservaron a 4°C de temperatura.

Los análisis realizados para la determinación de F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ en muestra de agua por ambos métodos se realizaron en dos etapas:

La primera fue la validación del método con respecto a los límites de detección y de cuantificación, precisión y exactitud, que se realizó con base en lo establecido en el método estándar (Eaton y col., 2005). La precisión del método se evaluó en condiciones de repetitividad y con la desviación estándar relativa (%), establecida en el estándar método para cada ion, mientras que la exactitud se evaluó utilizando patrones preparados de las sales y patrones certificados SRM, luego la cuantificación se determinó realizando las curvas de calibración y considerando la ecuación de la recta ($y = mx + b$).

2.2. Métodos Tradicionales

2.2.1. Métodos con electrodo selectivo

Fluoruro y cloruros: se utilizaron electrodos marca Termo Scientific números 961700 y 960900 (Manual del electrodo Fluoruro Modelo 960900, Manual de electrodo Cloruro Modelo 961700), donde se prepararon soluciones Stock de Fluoruro y Cloruro para construir las respectivas curvas de calibración según los rangos establecidos en los manuales de cada electrodo. La pendiente de la curva de calibración debe estar en un intervalo de 56 ± 4 mV y a partir de esta y aplicando la ecuación de la recta se calculó la concentración de las muestras.

2.2.2. Método por espectrofotometría

Nitrato se determinó por la columna de cadmio y sulfato por turbidimetría, en ambos métodos se construyó la curva de calibración en el rango establecido, nitrato de 0,10 a 1,00 mg/L y sulfato de 5 a 40 mg/L, las muestras fueron filtradas antes del análisis, a una longitud de onda de 543 y 420 nm respectivamente y utilizando la ecuación de la recta, se calcula la concentración en mgL⁻¹ (Eaton y col., 2005).

2.3. Método de Cromatografía Iónica

Se utilizó un cromatografo Dionex modelo ion pack AS18 con un material de relleno de etilvinilbenceno con 55 % de divinilbenceno con una capa de intercambio de anión de grupos de amonio cuaternarios muy hidrófilico, un volumen de inyección de 10 µL, con un flujo de columna de 0,25 mL min⁻¹, a una temperatura de 30 °C en la columna, la concentración del eluyente a 23 mM KOH (Manual de operación del cromatógrafo iónico, Marca Dionex, Modelo DX-600).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Métodos Tradicionales

En los métodos tradicionales se realizaron las curvas de calibración correspondiente a cada uno de los iones, donde se obtuvieron los coeficientes de correlación de 1,0 para cloruro y nitrato y un coeficiente de correlación de 0,997 y 0,999 para fluoruro y sulfato, respectivamente. Estos coeficientes son altamente significativos, indicando linealidad en las curvas de calibración. Obtenida las curvas de calibración se analizaron patrones certificados, como se muestran en la **Tabla 1**, las desviaciones estándar relativas y los porcentajes de recuperación obtenidos para una muestra certificada.

Tabla 1. Concentración encontrada de los patrones certificados precisión y exactitud

Iones	Valor Certificado (mg L ⁻¹)	Valor Encontrado (mg L ⁻¹) ± DE	%DER	%R	%DERM
Fluoruro	19,00	19,07 ± 0,071	0,37	100	2,00
Cloruro	71,26	68,39 ± 0,570	0,83	95	2,00
Nitrato	0,40	0,39 ± 0,015	0,38	99	1,18
Sulfato	15,00	15,04 ± 0,095	0,63	100	4,00

%DER: porcentaje de la desviación estándar relativa, %R: porcentaje de recuperación, %DERM: porcentaje de la desviación estándar relativa del método

La precisión se determinó comparando el valor de la desviación estándar relativa (%DER) con la desviación estándar relativa del método y la exactitud con el porcentaje de

recuperación (%R), se confirmó por los resultados de recuperación (100 ± 5 %) la buena reproducibilidad de las concentraciones de los iones.

3.2. Método Cromatográfico

En la **Figura 1**, se muestran la resolución y el tiempo de retención de la mezcla de una solución preparada y sulfato, una muestra de agua del río la grita y un blanco (agua desionizada). Como se puede observar, la separación entre cada pico para todas las muestras mostró una buena resolución (picos simétricos, no ensanchados) y muy buena reproducibilidad entre el rango del tiempo de retención, obteniéndose los resultados en menos de 20 min para los iones.

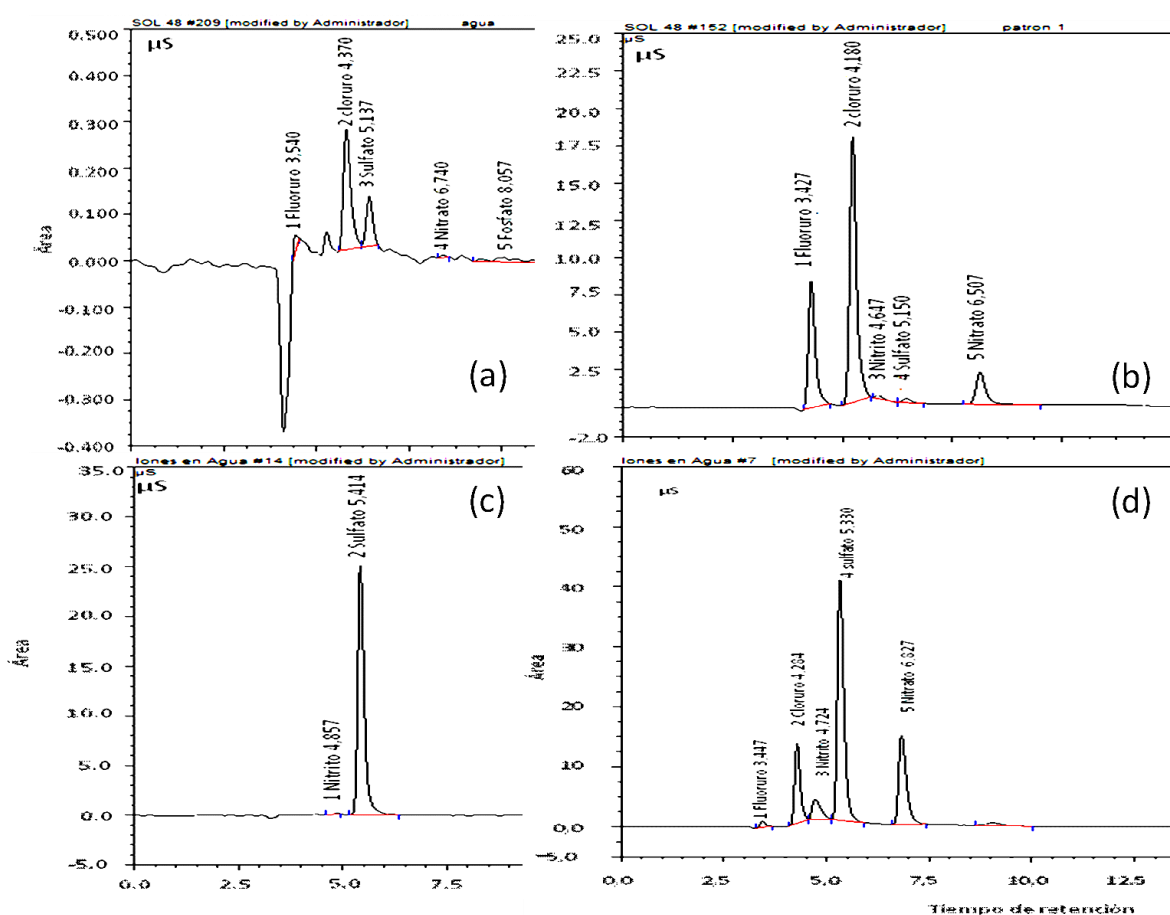


Figura 1. Separación de aniones: cloruro, fluoruro, nitrato y sulfato en una columna AS18 (a) blanco, (b) solución estándar, (C) solución estándar de sulfato, (d) muestra agua de Río

La mezcla de los patrones fue preparada a partir de sales certificadas (SRM 2203 F⁻, SRM 2201 Cl⁻, SRM 193 NO₃⁻) y sulfato a partir de una sal Na₂SO₄ al 99,98% de pureza marca Merck, obteniendo los cromatogramas ya mencionados. En el blanco se observan señales de los iones, los cuales fueron restados a las muestras y como se puede ver en el cromatograma la

conductividad está por debajo de 0,300 μS , indicando esto que los iones están en muy baja concentración y en el cromatograma de la muestra se observa las altas concentraciones de los iones analizados.

Para garantizar la efectividad del método propuesto para el análisis cuantitativo de las muestras, es necesario estudiar la precisión en condiciones de repetitividad y exactitud, las cuales se evaluaron a través de la recuperación de concentraciones conocidas de soluciones patrones y patrones certificados SRM (**Tabla 2**),

Tabla 2. Precisión y exactitud de los iones por Cromatografía Iónica y Métodos

Iones	Concentración (mg L^{-1}) preparada	Concentración (mg L^{-1}) \pm DE obtenida	%DER	%R ($100 \pm 5\%$)	%DERM
Fluoruro	1,90	1,88 \pm 0,073	3,9	99	NR
Cloruro	7,13	7,01 \pm 0,135	1,9	98	4,5
Nitrato	0,505	0,501 \pm 0,003	0,6	99	2,6
Sulfato	15,00	14,90 \pm 0,606	4,0	99	4,0

3.3. Análisis estadístico de la optimización de los métodos

En la **Tabla 3** se presentan los valores de límite de detección y cuantificación, para el método de cromatografía iónica son menores que los obtenidos en los métodos tradicionales. Estos resultados indican que el método de análisis por CI es lo suficientemente sensible para detectar valores de concentración más bajos en las muestras en estudio.

Tabla 3. Límites de detección y cuantificación (mg/L) de los iones por Cromatografía Iónica y Métodos Tradicionales.

Iones	CI		MT	
	LD	LC	LD	LC
Fluoruro	0,007	0,012	0,019	0,190
Cloruro	0,139	0,178	0,354	3,545
Nitrato	0,005	0,009	0,010	0,050
Sulfato	0,078	0,123	1,0	1,0

LD = Valor promedio del blanco + 3 S. LC = Valor promedio del blanco + 10 S)

Al comparar los límites de detección y cuantificación de los iones obtenidos en esta investigación por cromatografía iónica (**Tabla 4**), son comparativamente similares a los obtenidos por otros investigadores los cuales utilizando condiciones diferentes en el equipo tales como: diferente columna, fase móvil, temperatura de columna y velocidad de flujo. Algunos valores reportados son menores a los obtenidos en este trabajo, pero de igual forma estos resultados son aceptables.

Tabla 4. Comparación de los LD y LC de este trabajo con otros autores.

Autores	F ⁻		Cl ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻		Referencias
	LD	LC	LD	LC	LD	LC	LD	LC	
Miskaki 2007	0,02	0,050	0,027	0,068	0,006	0,015	0,009	0,09	9
Gómez 2010	0,002	0,01	0,002	0,01	0,004	0,01	0,003	0,01	2
Sedyohutomo 2008	0,009	NR	0,016	NR	0,067	NR	0,082	NR	12
Zivojinovic 2011	0,008	NR	0,016	NR	0,018	NR	0,002	NR	15
Este trabajo	0,007	0,012	0,139	0,178	0,078	0,123	0,005	0,009	

3.4. Análisis de los iones en muestra de agua del Río La Grita

En la **Tabla 5**, se muestran las concentraciones de los iones analizados en el Río La Grita por métodos tradicionales y por cromatografía iónica, donde se observa en algunas muestras diferencia en los valores obtenidos. Es importante recordar que en los métodos tradicionales existe interferencia cuando se analiza la muestra, por ejemplo el ajuste de pH antes de realizar el análisis de cloruro y nitrato. Los resultados obtenidos en las muestras, se encuentran dentro de lo establecido por el método estándar, a excepción del ion fluoruro y sulfato cuyos resultados demuestran que ambos métodos son iguales. Con todos estos resultados podemos decir que existe una serie de ventajas en cuanto al uso del método de cromatografía iónica sobre los métodos tradicionales encontrándose que la cromatografía iónica genera menos volumen de desechos con relación a las técnicas tradicionales, los tiempos de trabajo se reducen aproximadamente a 4 días y el costo es menor ya que se consume poco reactivos, existe menos interferencias de matriz y disminuye los errores de tipo personal obteniéndose resultados precisos y exacto al emplear la técnica de cromatografía iónica.

Tabla 5. Concentración de los iones determinados por cromatografía iónica y métodos tradicionales.

Punto de muestreo	F ⁻ (mgL ⁻¹)		Cl ⁻ (mgL ⁻¹)		NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)		SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	
	CI	MT	CI	MT	CI	MT	CI	MT
1	0,245	0,264	3,90	4,631	2,70	2,05	6,97	2,117
2	0,463	0,490	2,87	4,058	2,03	1,28	5,80	< 1,00
3	0,544	0,590	0,91	1,705	0,20	0,24	5,27	< 1,00
4	0,536	0,542	5,48	8,619	2,70	1,45	24,37	27,44
5	0,218	0,139	0,66	1,333	0,10	0,21	1,57	< 1,00
6	0,217	0,240	5,29	7,860	3,19	2,82	23,53	24,02
7	0,201	0,164	6,38	8,448	1,62	1,16	23,43	23,97
8	0,419	0,423	6,68	9,008	1,77	1,36	20,79	20,66
9	0,133	0,095	4,03	5,867	1,19	1,85	161,8	155,04
10	0,144	0,147	4,37	8,242	3,93	3,04	80,20	73,64
11	0,153	0,155	6,39	10,36	3,85	2,47	78,38	75,90
12	0,372	0,364	7,15	8,388	2,69	1,92	40,88	37,97
13	0,264	0,355	4,68	6,097	2,74	1,66	35,43	36,40
14	0,218	0,256	4,32	5,903	2,17	1,04	38,77	31,81
15	0,074	0,076	1,07	2,48	0,24	0,37	17,81	18,37

4. CONCLUSIONES

1. Se determinaron los iones F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ por ambos métodos, métodos tradicionales y método de cromatografía iónica. Ambos métodos se obtuvo buena precisión y exactitud.
2. El límite de detección y cuantificación por cromatografía iónica fueron menores a las obtenidas en los métodos tradicionales, indicando esto que el método por CI es más sensible y puede determinar concentraciones más bajas.
3. En este trabajo se demuestra que el método de cromatografía iónica tiene ventajas sobre los métodos tradicionales encontrándose que la cromatografía iónica genera menos volumen de desechos, los tiempos de trabajo se reducen y el costo del análisis es menor, existe menos interferencias de matriz y disminuye los errores de tipo personal.

5. REFERENCIAS

- Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; Greenberg, A. (2005). Standard methods for the examination of water & wastewater, Edition 21, Editorial Centennial, pp. 4-3, 4-73, 4-84, 4-120, 4-188.
- Gómez, E.; Alonso, E.; Rupérez, P. (2010). "A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds". *Talanta* 82 (4): 1313-1317.

- Jeyakumar, S.; Raut, V.; Ramakumar, K. (2008). "Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography after their extraction by pyrohydrolysis". *Talanta* 76 (5): 1246-1251.
- Jiménez, B. (2005). *La contaminación ambiental en México. Causa, efecto y tecnología apropiada*, Editorial Limusa, México. pp. 113, 115.
- López, M.; Viera, I.; Urbano, A. (2010). "Validation of an ion chromatographic method for the quantification of anions in water". *Desalination* 261 (1-2): 111-116.
- Manual de Instrucción para electrodo del ion Fluoruro. Thermo Fischer Scientific. Environmental Instruments Water Analysis Instruments. Modelo 960900.
- Manual de Instrucción para electrodo del ion Cloruro. Thermo Fischer Scientific. Environmental Instruments Water Analysis Instruments. Modelo 961700.
- Manual de operación del cromatógrafo iónico, Marca Dionex, Modelo DX-600.
- Miskaki, P.; Lytras, E.; Kousouris, L.; Tzoumerkas, P. (2007). "Data quality in water analysis: Validation of the determination of routine ions in potable water". *Desalination* 213: 182-188.
- Pohl, C. (2017). Chapter Ten – Use of Ion Chromatography for Monitoring Ionic Contaminants in Water. En: *Chemistry and Water. The Science Behind Sustaining the World's Most Crucial Resource*, Editor Satinder Ahuja. ELSEVIER, United States, Pages 353–391.
- Rajmund, M. (2007). Ion Chromatography as a Reference Method for Determination of Inorganic Ions in Water and Wastewater. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 36(2):107-127.
- Sedyohutomo, A.; Lim, L.; Takeuchi, T. (2008). "Development of packed-column suppressor system for capillary ion chromatography and its application to environmental waters". *J. Chromat. A* 1203 (2): 239-242.
- Smith, Jr.; Frank, C.; Chang, R.; Stevens, T. (2008). Ion Chromatography. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 9(3):197-217.
- Trujillo, E.; Fonseca, G.; García, A.; Martínez, V. (2009). "Evaluación de la cromatografía iónica para fomentar su uso en la investigación y estudios de posgrado en ciencias del agua". *Formación Universitaria* 2 (1): 7-16.
- Zivojinovic, D.; Rajakovic, L. (2011). "Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis corrosive anions in conditioned water-steam cycles". *Desalination* 275 (1-3): 17-25.