

Validación de la metodología para determinación cuantitativa de arsénico en aguas potables por generación de hidruros

Fecha de recepción: 21/06/2007

Fecha de aceptación: 20/09/2007

Paulina Silva Trejos¹

Palabras clave

Residuos, agua, arsénico, metales.

Key words

Residues, water, arsenic, metals.

Resumen

Se validó la metodología analítica para determinar cuantitativamente arsénico en agua potable utilizando el método de absorción atómica por generación de hidruros. Se determinó el porcentaje de recuperación para la digestión de las muestras en horno de microondas con diferentes cantidades de HNO_3 , los resultados obtenidos permitieron concluir que la cantidad óptima para 5,00 mL de muestra fue de 0,50mL con un porcentaje de recuperación obtenido de $90,5 \pm 0,5$. El ámbito de linealidad óptimo fue de 0-30 ppb con un coeficiente de correlación de 0,9994. Los límites de detección y los límites de cuantificación según Miller y Miller fueron de $1,20 \pm 0,02$ y

$4,01 \pm 0,02$, respectivamente. Se evaluó la precisión determinando la repetitividad y la reproducibilidad obteniéndose los siguientes resultados 0,34 y 0,30, respectivamente. La evaluación de la veracidad permite reportar un sesgo de -1,1. La muestra de agua potable tomada de la cañería del laboratorio mostró concentraciones de As inferiores a los límites de cuantificación reportados en esta investigación.

Abstract

The analytical methodology for quantitative determination of arsenic in drinking water by atomic absorption with vapor generation. was validated. The sample digestion was realized by microwave oven in closed vessels using different volumes of 65% m/m nitric acid; the optimum quantity for 5,00 mL aliquots was 0,50 mL with a recovery of $90,5 \pm 0,5$ %. The linearity range was from the detection limit to 30ppb with a correlation coefficient equal to 0,9994. The detection

1. Paulina Silva Trejos. Profesora e Investigadora de la Escuela de Química, Universidad de Costa Rica Tel: (506) 2207-4870, (506) Fax: 2253-5020. Correo electrónico: stpaulinita@gmail.com

and quantification limits were $1,20 \pm 0,02$ and $4,01 \pm 0,02$, respectively. The precision was evaluated by determining the repeatability and reproducibility, the results obtained were 0,34 and 0,30 ppb, respectively. The veracity evaluation reported a bias equal to 1,1 ppb. The drinking water sample was taken from the laboratory and the quantity of As detected was under the quantification limits reported in this research.

Introducción

La validación de la metodología para la cuantificación de arsénico es de gran importancia ya que este puede estar presente naturalmente en el agua y es un mineral ultra traza que requiere el organismo en dosis menores de 1 mg/día, en cantidades superiores es de alta peligrosidad (1).

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre y puede encontrarse combinado con el oxígeno, cloro y azufre, y formar compuestos inorgánicos. En plantas y animales se combina con el carbono y el hidrógeno para formar compuestos orgánicos del arsénico. El arsénico que entra al medio ambiente no se destruye, únicamente cambia de estado de oxidación. El arsénico presente en el aire se deposita en el suelo o se remueve por medio de la lluvia, donde muchos de sus compuestos se solubilizan. Entonces, los seres humanos estamos expuestos al arsénico al ingerir alimentos, agua o al respirar aire contaminado (2, 3).

Otra fuente de contaminación del agua con arsénico proviene del tratamiento de fluoración que se le aplica en el proceso de potabilización. En Estados Unidos, se utiliza fluoruro grado industrial y este se ha demostrado que está contaminado con metales pesados como plomo, mercurio y arsénico (4).

Estudios de laboratorio han demostrado que el arsénico en estado de oxidación +3 es

más tóxico que en el estado +5 debido a que los compuestos pentavalentes tienen menor efecto en actividades enzimáticas. En los últimos años, los países industrializados han establecido legislación para controlar los niveles máximos permitidos de arsénico en agua potable. Por ejemplo, la OMS (Organización Mundial de la Salud) lo establece en 10 ppb, la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) y la CEE (Comunidad Económica Europea) lo establecen en 50 ppb. En Costa Rica, el Reglamento de Calidad de Agua Potable establece el nivel máximo permitido en 10 ppb (3,5).

Los métodos cuantitativos para determinar arsénico en las cantidades permitidas en agua potable, utilizan la técnica de absorción atómica con generador de hidruros. Se utiliza una longitud de onda de 193,7 nm con lámpara de deuterio para corrección de radiación de fondo. Para reducir el arsénico al estado de oxidación +3 se tratan los patrones y las muestras con disolución de KI al 1% m/v y se calientan a 70 °C por 4 minutos en ácido clorhídrico 1 mol/L.(6)

Sección experimental

Los patrones de arsénico para obtener la curva de calibración se prepararon a partir de una disolución madre de 1000 ± 3 ppb, preparada por dilución de una disolución patrón, J.T.Baker trazable a la NIST con una concentración de 1000 ± 1 ppm en As en medio de HNO_3 al 5%. Todos los patrones y las muestras se prepararon con agua desionizada 1 mol/L en HCl preparada a partir del reactivo Riedel-de Haen, ACS al 37 %m/m.

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian SpectrAA, modelo 220Fast Sequential provisto de un generador de hidruros VGA 77. Se utilizó argón como gas inerte a una presión de 50 psi.

La validación de la metodología para la cuantificación de arsénico es de gran importancia ya que este puede estar presente naturalmente en el agua y es un mineral ultra traza que requiere el organismo en dosis menores de 1 mg/día, en cantidades superiores es de alta peligrosidad (1).

El reductor utilizado fue una disolución al 0,6% de borohidruro de sodio preparada a partir del reactivo sólido al 98% de pureza de la casa Sigma y disuelto en NaOH al 0,5%. Como ácido se utilizó una disolución de HCl 8 mol/L preparada a partir del reactivo Riedel-de Haen, ACS al 37 %m/m.

Para determinar la linealidad se prepararon patrones en los siguientes ámbitos de concentración: 0-30 ppb, de 0-60 ppb y de 0-100 ppb. Se observó que el ámbito de 0-30 ppb fue el que reportó mejor coeficiente de correlación (0,9994).

Para la evaluación de la precisión se determinó la repetibilidad midiendo repetidamente la concentración de una disolución patrón de concentración igual a 20,00±0,05 ppb, obteniéndose una desviación estándar de 0,34. La reproducibilidad se evaluó con la misma disolución midiéndola diariamente durante una semana, obteniéndose una desviación estándar igual a 0,30.

La veracidad se determinó midiendo la absorbancia repetidamente una disolución de 20,00±0,05 ppb, la concentración obtenida fue de 18,9±0,4 el sesgo obtenido fue de -1,1.

En el tratamiento de las muestras para garantizar que todo el As se encontrara en forma inorgánica las mismas se digirieron de acuerdo con el método 3015 US EPA, para ello se midieron alícuotas de 5,00 mL de la muestra y se les agregó 0,5 mL de HNO₃ al 65 % y se digirieron en un recipiente cerrado en horno de microondas 10 minutos a 160 °C y 10 minutos a 165 °C y se aforaron en balón aforado a 50,0 mL con HCl 1mol/L. Para garantizar que la totalidad del As se encuentre en estado de oxidación +3, se les adicionó 0,1mL de disolución de KI al 20% m/v y se calentaron a (70-90) °C por 4 minutos.

Para determinar la cantidad óptima de HNO₃ necesaria para la digestión se montaron ensayos de recuperación con alícuotas de 5,00 mL de muestra a las que se le agregaron alícuotas de 1,00 mL de patrón de disolución de As de 100,0±0,1 ppb y las siguientes cantidades de HNO₃ al 65 %: 0,3-0,4-0,5-0,6-0,7 y 0,8 mL de HNO₃. Posteriormente se digirieron de acuerdo con el procedimiento descrito en el párrafo anterior y se aforaron a 50,0 mL con HCl 1 mol/L.

Resultados y discusión

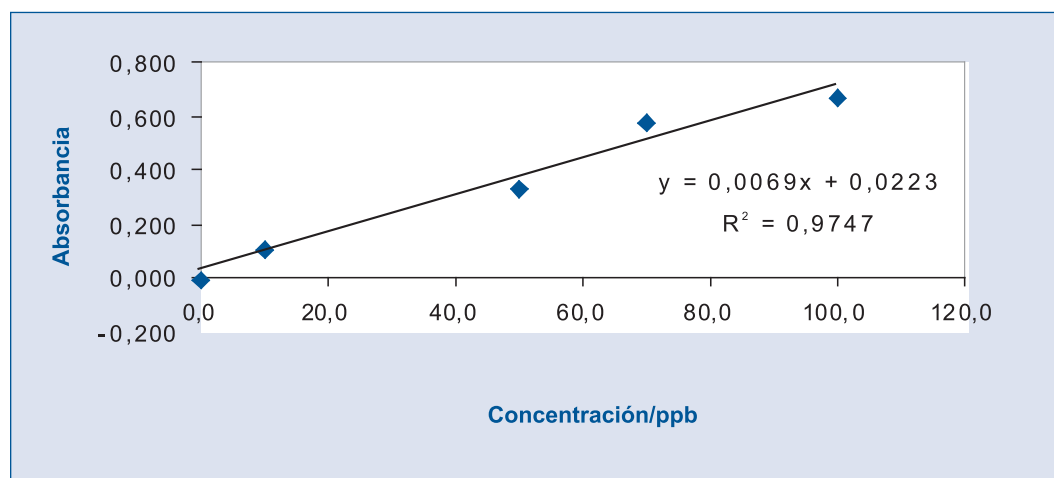


Figura 1. Curva de calibración para la determinación de As en aguas.

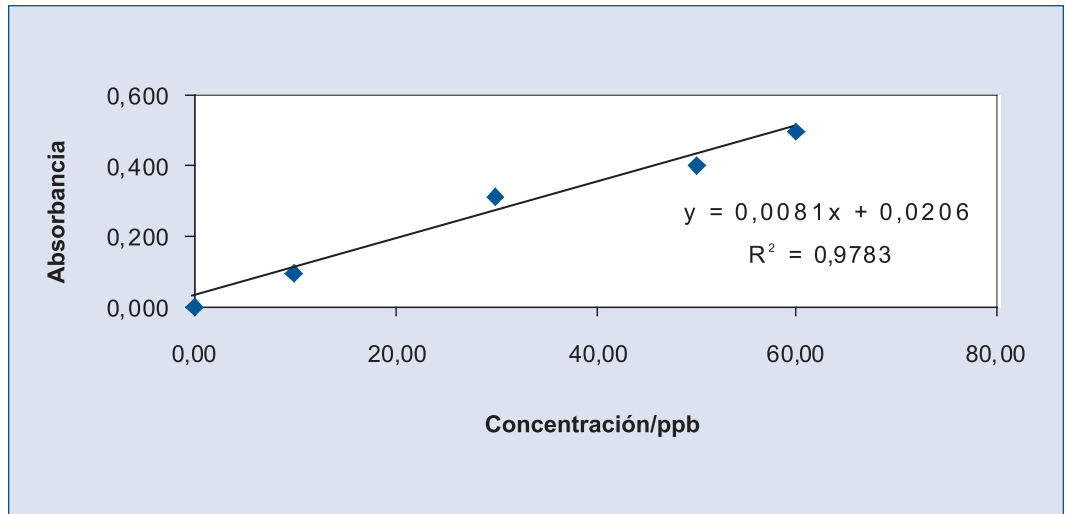


Figura 2. Curva de calibración para la determinación de As en aguas.

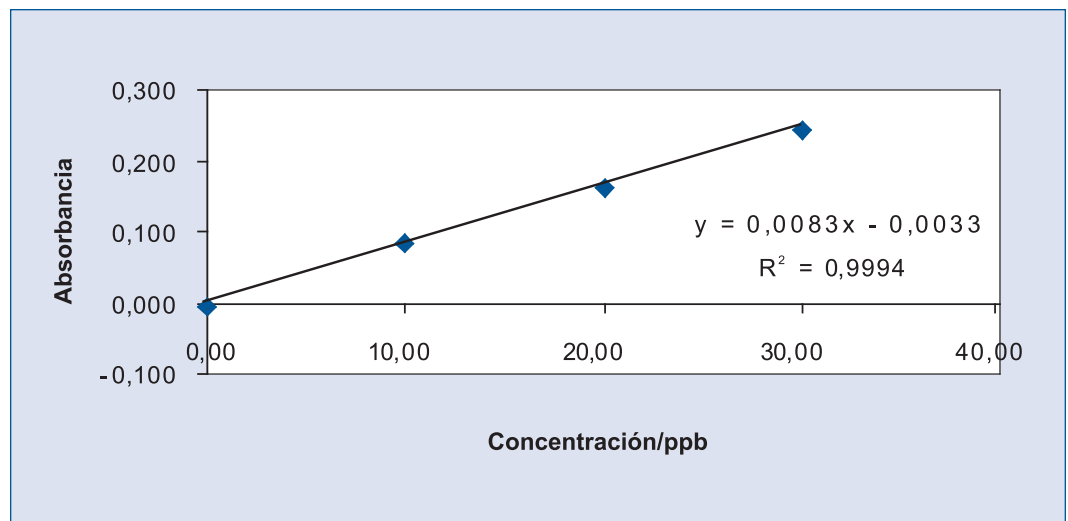


Figura 3. Curva de calibración para la determinación de As en aguas.

Cuadro 1. Ámbito de linealidad para la determinación de arsénico en aguas.

Ámbito/ppb	R ²
0-100	0,9747
0-60	0,9783
0-30	0,9994

Para evaluar el ámbito de linealidad se obtuvieron curvas de 0 a 100 ppb, de 0 a 60 ppb y de 0 a 30 ppb, las mismas se muestran en las figuras 1,2 y 3.

Cuadro 2. Límites de detección y cuantificación según Miller y Miller para la determinación de arsénico en aguas.

Ambito de concentración/ppb	Límite de detección (ppb)	Límite de cuantificación (ppb)
0-100	23,2±0,5	77,4±0,5
0-60	13,2±0,5	43,8±0,5
0-30	1,2±0,5	4,0±0,5

Cuadro 3. Porcentaje de recuperación de arsénico en agua para la digestión con diferentes cantidades de HNO₃ de 5,00 mL de muestra.

V/mL de HNO ₃ al 65%	% de recuperación
0,30	20,5±0,5
0,40	53,5±0,5
0,50	90,5±0,5
0,60	23,5±0,5
0,70	23,5±0,5
0,80	35,5±0,5

Los coeficientes de correlación obtenidos para cada caso, que se incluyen en el cuadro 1, permiten concluir que el ámbito ideal para trabajar es de 0 a 30 ppb ya que el coeficiente de correlación obtenido es de 0,9994.

La muestra de agua analizada se tomó del agua del tubo y se obtuvieron concentraciones inferiores a los límites de cuantificación reportados en esta investigación.

Conclusiones

La determinación de arsénico en agua potable por absorción atómica puede realizarse por la técnica de generador de hidruros. Su tratamiento debe consistir en la digestión para convertirlo a la forma inorgánica, debe validarse el procedimiento para determinar las condiciones óptimas que permitan buenos porcentajes de recuperación. Una vez digeridas las muestras, se deben tratar con yoduro de potasio para convertir el arsénico al estado +3 y calentarlas a (70-90) °C mínimo por un tiempo de 4 minutos. El tratamiento con yoduro de potasio se debe aplicar exactamente igual a todos los patrones para la preparación de la curva de calibración. La muestra de agua analizada presentó concentraciones de arsénico inferiores a las exigidas por nuestra legislación.

Bibliografía

1. Estados Unidos, ATSDR: Agency for Toxic Substances and Diseases Register. (2003). Extraído el 10 de Marzo, 2005 de www.atdsrdcdc.gov.
2. Estados Unidos, ATSDR: Agency for Toxic Substances and Diseases Register. CAS # 7440-38-2 (2003). Extraído el 10 de marzo, 2005 de www.atdsrdcdc.gov.
3. Argentina, Salud, Seguridad y Medio Ambiente en la Industria (2005). Extraído el 10 de marzo, 2005 de www.estrucplan.com.ar.
4. Estados Unidos, How Much Arsenic is Fluoridation Adding to the Public Water Supply? FLUORIDE ACTION NETWORK (2000). Extraído el 10 de marzo, 2005 de www.fluridealert.org.