

VALIDACIÓN DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR BROMATOS EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA

Ortiz, N. D., Galli, A. H.
INTI-Química,
nortiz@inti.gob.ar

Introducción

El bromo se encuentra en aguas dulces naturales como ión bromuro (Br^-) en una concentración generalmente menor a 0,01mg/l. Puede encontrarse en concentraciones mayores en aquellas aguas de origen profundo o en regiones costeras. En aguas de mar la concentración media de bromuros es de 65-68 mg/l.

El ión bromato (BrO_3^-) no se encuentra naturalmente en el agua, pero puede formarse por la oxidación del bromuro presente en la misma durante el proceso de ozonización. El ozono es ampliamente utilizado en la industria del agua embotellada para mejorar su sabor por eliminación de los iones ferroso y/o manganoso, y para la desinfección del agua producto. En la industria farmacéutica se utiliza el ozono para la obtención de agua ultra pura, en redes municipales de agua potable y en tratamientos de efluentes como desinfectante.

La International Agency for Research on Cancer, o IARC, etiqueta al bromato como posible cancerígeno categoría 2B. En las "Guías de la Calidad del Agua para Consumo Humano" 3^o ed. de la Organización Mundial de la Salud (OMS) se recomienda un valor guía de bromatos de 10 $\mu\text{g/l}$ como criterio de aceptabilidad. El Código Alimentario Argentino se ajusta al valor recomendado por la OMS.

Objetivo

- Validar un método de análisis por cromatografía iónica con detección conductimétrica para determinar la concentración de bromatos en aguas de consumo humano.
- Incluir esta determinación al protocolo de análisis del laboratorio según Código Alimentario Argentino para agua potable de suministro público, agua potable de uso domiciliario y aguas de bebida envasadas.

Descripción

La metodología está contemplada en la norma EPA 300.1 parte B, los parámetros analizados para la validación son: especificidad, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), linealidad, precisión (%RSD), exactitud (%R), incertidumbre de la medición (μ).

Condiciones cromatográficas:

Equipo: Metrohm 881 Compact IC pro.

Muestreador automático: Metrohm 858 Professional Sample Processor.

Pre-columna: Metrosep RP2 Guard.

Columna cromatográfica: Metrosep A Supp 7 250/4.0

Detector: conductividad eléctrica

Eluyente: carbonato de sodio 3.2 mM preparado a partir de carbonato de sodio 64 mM.

Flujo: 0.7 ml/min.

Temperatura de la columna: 45°C.

Presión: 10 MPa .

Agua ultra pura: conductividad menor a 1 $\mu\text{S/cm}$.

Volumen de inyección: 200 μl .



Equipo cromatógrafo de iones en INTI-Química

Reactivos:

Se preparó una solución patrón de bromato 100 mg/l con una sal de bromato de potasio marca Mallinckrodt calidad p.a. para calcular límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), linealidad y precisión. Simultáneamente se preparó otra solución de bromato 100 mg/l con una sal de bromato de potasio marca Merck calidad p.a. para incertidumbre y exactitud.

Resultados

Especificidad: se realizaron determinaciones de blanco de agua, solución de bromato 50 ppb, matriz representativa de una muestra y la misma matriz con agregado de bromato, obteniendo como resultado que otros analitos presentes en la muestra no afectan la determinación del analito en cuestión (figura 1).

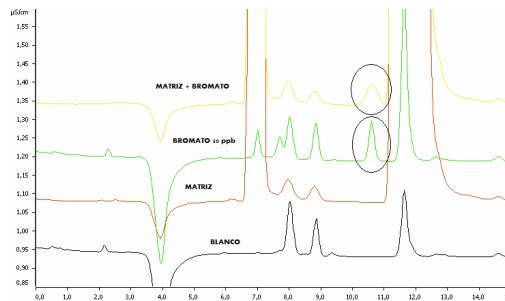


Figura 1

LD y LC: se realizaron 30 determinaciones con una solución 10 µg/l preparada a partir de la solución patrón, se calcula el desvío estándar (DS) y se toma t de student=3 (t). Se hallan valores que cumplen con el marco regulatorio que exige el Código Alimentario Argentino (CAA) (tabla 1).

Desvío estándar (DS)	0,9085	
Límite de detección	(t)x(DS)	2,7 µg/l
Límite de cuantificación	(DS)x10	9,1 µg/l

Tabla 1

Linealidad: el equipo realiza la curva de calibración en forma automática a partir de una solución origen de 100 ppb de bromato, inyecta diferentes volúmenes para obtener patrones de 10, 25, 50 y 100 ppb. Para el análisis de regresión se realizaron tres replicados de cada estándar. Según el análisis de residuos estandarizados, todos los puntos de la curva se encuentran por debajo de 1.5, lo cual indica un buen ajuste de la regresión siendo el coeficiente de correlación, pendiente y ordenada al origen adecuados para el rango de concentraciones de trabajo (figura 2).

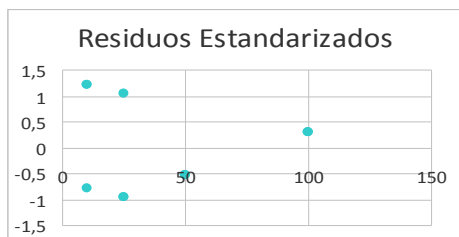


Figura 2

Exactitud: se determina el % de recuperación mediante el siguiente cálculo:

$$\%R = ((C_s - C) / s) \times 100$$

cc. Inicial (ppb)	Fortificada (ppb)	%R
5.32	25.20	99.40
5.42	24.39	94.84
5.39	24.65	96.33
		%R=96.9

Tabla 2

Cs: concentración de la muestra fortificada
C: concentración inicial (5 ppb)
s: concentración equivalente agregada a la muestra (20 ppb).

Según la norma EPA 300.1, parte B (rangos aceptables entre 75-125%), puede entenderse que en condiciones de trabajo, el porcentaje de recuperación fue óptimo (tabla 2).

Precisión: se preparó una solución de concentración dentro del rango de trabajo (25 ppb) y se realizaron 12 replicados. El % RSD es muy inferior al calculado por la fórmula de Horwitz (criterio de aceptación orientativo), asegurando una precisión muy buena (tabla 3).

Promedio (ppb)	DS	%RSD
25.24	0.47	1.87

Tabla 3

Incertidumbre: para el cálculo de incertidumbre se analizaron en diferentes días una solución control preparada a partir de una matriz representativa de una muestra, fortificada con una solución de bromato marca Merck cuya concentración se encuentra en el rango de linealidad. Se utilizó un factor de cobertura k=2 y un número de determinaciones n=14. Se obtuvo un valor de incertidumbre que indica buena calidad de medición (tabla 4).

Promedio (ppb)	DS	K=2	µ porcentual
44.1	1.4	2.8	6.5

Tabla 4

Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos, el laboratorio Química del Agua de INTI-Química se encuentra en perfectas condiciones de ofrecer el servicio y ampliar la oferta tecnológica para el protocolo de potabilidad establecido en nuestro Código Alimentario Argentino (CAA).