

## zando la técnica HPLC/ICP-MS para la separación y arsénico presentes en muestras de agua potable.

M. V. Moreno López<sup>1</sup>, C. P. Peregrino Ibarra<sup>1</sup>, H. R. Nájera González<sup>2</sup>, A. D. Rubio Gómez<sup>1</sup>, S. V. Miranda Navarro<sup>1</sup>.

### Introducción

El arsénico se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza, principalmente en forma de sulfuro. El principal mineral del arsénico es la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) otras formas son realgar ( $\text{As}_2\text{S}_4$ ), y orpimenta ( $\text{As}_4\text{S}_6$ ) (Burguera y Burguera, 1997; Espino-Valdés et. al., 2009). Una serie de actividades naturales (disolución del mineral) y antropogénicas (minería, fundición, fabricación de vidrio, refinerías o fabricación de pesticidas, entre otras) pueden conducir a la concentración de arsénico en entornos específicos, como los cuerpos de agua o el suelo. Los seres humanos están expuestos al arsénico a través de la ingesta de alimentos y agua (Williams et. al., 2009).

La mayor amenaza del arsénico para la salud pública proviene del agua de bebida, generalmente como resultado de la ingestión prolongada de agua con bajas concentraciones de arsénico inorgánico. El arsénico ingresa en los acuíferos previa disolución de minerales y menas que lo contienen, y se encuentra presente en concentraciones elevadas en las aguas subterráneas de algunos lugares (OMS, 2006). Por lo tanto en las áreas mineralizadas, especialmente las que tienen actividad minera, se incrementa el riesgo de incidencia de este elemento en el agua.

Se han detectado elevadas concentraciones de arsénico en el agua subterránea de un gran número de acuíferos de todo el mundo: Argentina, Australia, Chile, Hungría, México, Perú, Tailandia y los Estados Unidos de América. Los mayores valores corresponden a Bangladesh, India, Nepal, Pakistán, Camboya, China, Laos y Vietnam (Espino-Valdés et. al., 2009).

En el territorio nacional se han identificado concentraciones de arsénico que rebasan el límite permisible vigente en fuentes de abastecimiento de agua en los estados de Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo y Morelos (Rivera y Piña, 2002).

La Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) establece que el nivel máximo permisible para el arsénico es de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , la organización mundial de la salud (OMS) establece un valor máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , en el año 2001 la Agencia de Protección Ambiental (EPA) redujo el límite para el arsénico en agua potable de 50 a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . En Canadá la concentración máxima aceptable es de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ , en Australia es de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$ , mientras que en la Unión Europea se estableció un estándar de arsénico de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (OMS, 2006; ATSDR, 2007; Thirunavukkarasu, 2002; Stone, 2007).

En el estado de Chihuahua el agua subterránea es el principal recurso para el abastecimiento público, así como para usos industriales y el riego agrícola. De los acuíferos existentes en el estado algunos presentan condiciones de sobreexplotación. El desequilibrio observado entre la extracción y la recarga de los acuíferos chihuahuenses ha sido acrecentado por los eventos prolongados de sequía que

afectan al estado. Tales fenómenos, además de impactar negativamente en el volumen de agua disponible, han venido a afectar también la calidad de los recursos hidrológicos, especialmente de aquellos que se destinan al consumo humano.

Piñón y colaboradores (2002) y años después Espino-Valdés y colaboradores (2009), realizaron estudios en muestras de aguas subterráneas demostrando que se han presentado niveles elevados de algunas sales entre las que se encuentran compuestos de arsénico y otros constituyentes del agua que pueden ocasionar daños a la salud.

El objetivo de este estudio fue determinar los parámetros óptimos de operación para la especiación química de arsénico en muestras de agua de consumo humano de las especies orgánicas arsenobetaina (AB), ácido dimetil arsénico (DMA), ácido monometil arsénico (MMA) y de las especies inorgánicas arsenito ( $\text{As III}$ ) y arsenato ( $\text{As V}$ ).

### Metodología

Para la preparación de las soluciones estándar y fases móviles se utilizó agua desionizada tipo I ( $18 \text{ M } \Omega$ ). Las soluciones estándar de calibración se prepararon a partir de los siguientes reactivos: arsenobetaina (AB, Sigma Aldrich), ácido cacodílico sal de sodio (DMA, J.T. Baker), disodio metilarsenato (MMA; Chem Service), soluciones estándar de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  de arsenito en 2% HCl ( $\text{As III}$ , High Purity Standards) y arsenato en 2% NaOH +  $\text{TrBr}_2$  ( $\text{As V}$ , High Purity Standards).

Previo al análisis de especiación de arsénico, se requiere que las muestras se encuentren a temperatura ambiente y se filtren con filtros Millipore de  $0.20 \mu\text{m}$ .

Para la separación de las especies de arsénico se utilizó el equipo de cromatografía de líquidos de la marca Thermo Scientific, modelo Finnigan Surveyor, con un volumen de inyección de muestra de  $20 \mu\text{L}$ . Fue necesario preparar dos fases móviles: Fase A conteniendo  $10 \text{ mM}$  de carbonato de amonio (J.T. Baker) y Fase B conteniendo  $20 \text{ mM}$  de carbonato de amonio a pH de 8.83-9.35. La columna de cromatografía Hamilton PRP X100 se utilizó para la separación de las especies y se conectó directamente al equipo ICP-MS de la marca Thermo Scientific, modelo X-Serie II, para la detección y cuantificación de las especies. El tiempo de análisis por muestra se estableció en 30 minutos.

### Resultados

Para la validación del método analítico se utilizó el material de referencia certificado NIST 2669 (Arsenic species in frozen human urine) y muestras de agua adicionadas con las especies de arsénico AB,  $\text{As III}$ , DMA, MMA y  $\text{As V}$ . Para el cálculo del límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de cada una de las especies de arsénico se analizaron seis blancos de

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31109. Chihuahua, Chih. Tel. (614) 4394821. e-mail: [myriam.moreno@cimav.edu.mx](mailto:myriam.moreno@cimav.edu.mx)

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Chihuahua. Av. Tecnológico No. 2909. Col. 10 de Mayo. C.P. 31310. Chihuahua, Chih.

ultados  
do a la

agua. Los tiempos de retención para la cuantificación de las especies de arsénico se distribuyeron en 30 minutos y se logro que su comportamiento fuera estable durante el análisis.

Tabla 1 Límites de detección y Límites de cuantificación.

As especies	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Coefficientes de correlación
AB	0.086	0.225	0.9991
As(III)	0.320	0.738	0.9992
DMA	0.117	0.307	0.9999
MMA	1.900	5.026	0.9999
As(V)	0.104	0.348	0.9994

Las curvas de calibración utilizadas para el análisis de especiación de arsénico se prepararon tomando en cuenta los límites de cuantificación establecidos para este método analítico (Tabla 2).

Tabla 2 Curvas de calibración utilizadas para análisis de especiación de arsénico en muestras de agua.

STD	Especies de arsénico				
	AB	AS III	DMA	MMA	AS V
I	0.518	0.5	0.5	0.5	0.5
II	1.038	1	1	1	1
III	5.188	5	5	5	5
IV	10.38	10	10	10	10
V	20.75	20	20	20	20
CC	0.9999	0.9996	0.9999	0.9996	0.9996

STD= Estándar

CC= Coeficiente de correlación

La exactitud del método se determino analizando el material de referencia certificado (SRM 2669, arsenic species in frozen human urine), se preparo una alícuota 1:4 con agua desionizada para eliminar los efectos de matriz al momento del análisis. En todos los casos las concentraciones obtenidas se encuentran dentro de la incertidumbre reportada en el certificado para cada especie, sin embargo, la especie MMA no fue posible analizarla debido a que la concentración esperada se encontraba por debajo de los límites de cuantificación de la técnica analítica para esta especie (Tabla 3).

Tabla 3 Resultados cuantitativos del MRC 2669.

As especies	As ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	SRM 2669 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
AB	11.228	$12.4 \pm 1.9$
As (III)	4.752	$5.03 \pm 0.31$
DMA	3.352	$3.47 \pm 0.41$
As (V)	5.313	$6.16 \pm 0.95$

Muestras de agua se adicionaron con  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de las especies AB, As (III), DMA, MMA y As (V). La tabla 4 muestra los porcentajes de recuperación para cada una de las especies. Se obtuvieron buenas recuperaciones en las muestras adicionadas para todas las especies bajo estudio, considerando el criterio de aceptación de 80-120% establecido por la entidad mexicana de acreditación (ema), demostrando que la metodología propuesta es adecuada para el análisis de estas especies de arsénico en muestras de

Tabla 4 Porcentaje de recuperación en muestras de agua.

As especies	% recuperación muestras adicionadas ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ )
AB	101.71
As (III)	110.21
DMA	108.79
MMA	95.70
As (V)	98.58

## Conclusiones

Los resultados muestran que la metodología propuesta HPLC/ICP-MS es una técnica analítica sensible, reproducible y exacta para la determinación de niveles traza en muestras de agua de las especies de arsénico AB, As (III), DMA, MMA y As (V).

## Bibliografía

- ATSDR. 2007. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Arsénico (As). Resumen de Salud Pública.
- Burguera Marcela, Burguera Josh Luis. 1997. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*. 44. 1581-1604.
- Espino-Valdés M.S., Yaravi Barrera-Prieto, Eduardo Herrera-Peraza. 2009. Presencia de arsénico en la sección norte del acuífero Meoqui-Delicias del estado de Chihuahua, México. *Tecnociencia Chihuahua*. 3(1). 8-18.
- NOM-127-SSA1-1994. Norma Oficial Mexicana "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- OMS (Organización Mundial de la Salud). 2006. Mitigación de los efectos del arsénico presente en las aguas subterráneas. 1-6.
- Piñón M., A. Pérez, R. Bautista. 2002. Disminución de flúor y arsénico utilizando sulfato de aluminio y polímero aniónico en agua subterránea. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México. 1-6.
- Rivera M., Piña M. 2002. Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*. 1-11.
- Stone D., Sherman J., Hofeld E. 2007. Arsenic in Oregon community water systems: Demography matters. *Science of the Total*. 382. 52658.
- Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S., Tanjore S. 2002. Organic arsenic removal from drinking water. *Urban Water*. 4. 4156421.
- Williams Gemma, West Jan M, Koch Iris, Reimer Kenneth J., Snow Elizabeth T. 2009. Arsenic speciation in the freshwater crayfish, *Cherax destructor* Clark. *Science of the Total Environment*. 407. 265062658.

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120. Complejo Industrial Chihuahua. C.P. 31109. Chihuahua, Chih. Tel. (614) 4394821. e-mail: [myriam.moreno@cimav.edu.mx](mailto:myriam.moreno@cimav.edu.mx)

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Chihuahua. Av. Tecnológico No. 2909. Col. 10 de Mayo. C.P. 31310. Chihuahua, Chih.