



Application Note AN-U-049

Análisis de bromato en agua potable según ISO 11206 y EPA 317

Mejora de la precisión y la sensibilidad para la detección de trazas de bromato con IC-UV/VIS

El agua potable es esencial para la vida humana y también es a menudo un privilegio. Ya sea que la fuente sea agua superficial o subterránea, la presencia de bacterias patógenas, el mal sabor y un olor detectable requiere procesos de desinfección para garantizar la calidad adecuada para fines de agua potable [1,2]. La cloración se introdujo a principios del siglo XX como un proceso estándar de tratamiento de

agua. Este proceso ayudó a proteger la salud humana y a reducir la mortalidad por infecciones y enfermedades microbianas transmitidas por el agua.^{3,4} Sin embargo, el proceso de cloración forma subproductos dañinos (p. ej., trihalometanos) de la reacción del cloro con los componentes orgánicos del agua.

Para evitar este tipo de reacciones, los procesos de

desinfección modernos utilizan oxidantes fuertes como el permanganato o el ozono. Sin embargo, si el agua contiene bromuro, la ozonización y la oxidación conducen a la formación de bromato, un carcinógeno potencial. Por ello, el bromato está regulado a un máximo de 10 µg/L en el agua potable y requiere un control regular para garantizar la calidad del agua. La cromatografía iónica (CI) proporciona una técnica

robusta, eficaz y sensible para controlar el bromato incluso a niveles de trazas, de acuerdo con la norma ISO 11206 y el método 317 de la EPA. La reacción específica posterior a la columna (PCR) del triyoduro formador de bromato permite la determinación de concentraciones tan bajas como 1 µg/L, incluso en matrices ricas en carbonato y cloruro.

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se analizaron muestras de agua corriente (Zúrich, Suiza) y agua mineral (Evian) con y sin adición de colorantes para probar la confiabilidad y validez de este método. Además de enriquecer muestras de agua del grifo suiza (0,2 y 1 µg/l de bromato), también se investigaron trazas de bromato en

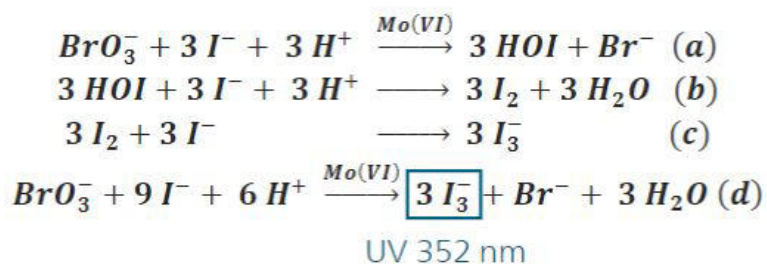
matrices ricas en carbonato y cloruro para mostrar la ausencia de interferencias. Para estas pruebas, se agregaron 0,2 µg/L de bromato al agua Evian (357 mg/L de carbonato y 5 mg/L de cloruro) y al agua ultrapura enriquecida (UPW que contenía 100–500 mg/L de carbonato y 5–100 mg/L de cloruro).).

PRÁCTICA

La separación IC con reacción posterior a la columna (PCR) y la posterior detección UV/VIS proporciona un método dedicado para determinar concentraciones muy bajas de bromato en el agua. Después de la separación del bromato de los componentes de la matriz con una columna analítica, se forma triyoduro a través de la PCR (**reacción 1**). Esta reacción es muy específica, lo que permite la determinación sensible de bromato a través de la detección de triyoduro a una longitud de onda de 352 nm. Debido a la alta selectividad, la influencia de las interferencias se reduce significativamente. Esto permite la detección de trazas de bromato incluso en matrices con alto contenido de carbonato y cloruro.

La configuración es simple (930 Compact IC Flex, 947

Professional UV/VIS detector, un procesador de muestras y un Dosino para la adición precisa de reactivos) y cumple con **Método 317 de la EPA de EE. UU.** y **DIN EN ISO 11206**. La separación del bromato de otros aniones se logra utilizando el **Metrosep A Supl 17 - 250/4.0** columna y un eluyente de ácido sulfúrico-molibdato. El eluyente, que contiene molibdato como catalizador para la PCR, se bombea continuamente a través de la columna. Antes de entrar en el bloque del reactor, el yoduro de potasio (**reacción 1**) es anadido por un Dosino para la formación de triyoduro y su posterior detección UV/VIS. La calibración de esta configuración osciló entre 1 y 20 µg/L utilizando un volumen de inyección de 1000 µL.



Reaction 1. Ruta de reacción de bromato con yodo y molibdato como catalizador en solución ácida formando triyoduro como se describe en los métodos de triyoduro en US EPA 317 e ISO 11206. La reacción ocurre después de la columna antes de la detección espectral de triyoduro a 352 nm.

Sin embargo, si es necesario determinar el bromato en concentraciones muy bajas por debajo de 1 µg/L y especialmente **junto a altas concentraciones de cloruro o carbonato**, la configuración se puede modificar fácilmente para cumplir con estos requisitos. También en este caso se utiliza la PCR y posterior detección UV/VIS para garantizar una determinación selectiva de bromato. Para la separación analítica de bromato en una matriz

compleja, la columna de alta capacidad **Metrosep A Supl 10 - 100/4.0** y se usa un eluyente de bicarbonato alcalino. Para proporcionar más estabilidad de referencia y las mejores condiciones de reacción, **supresión química** se utiliza antes de añadir los reactivos de PCR (**Figura 1**). El uso de un volumen de inyección de 1325 µL en este caso permite una detección confiable de bromato de 0,05–5 µg/L.

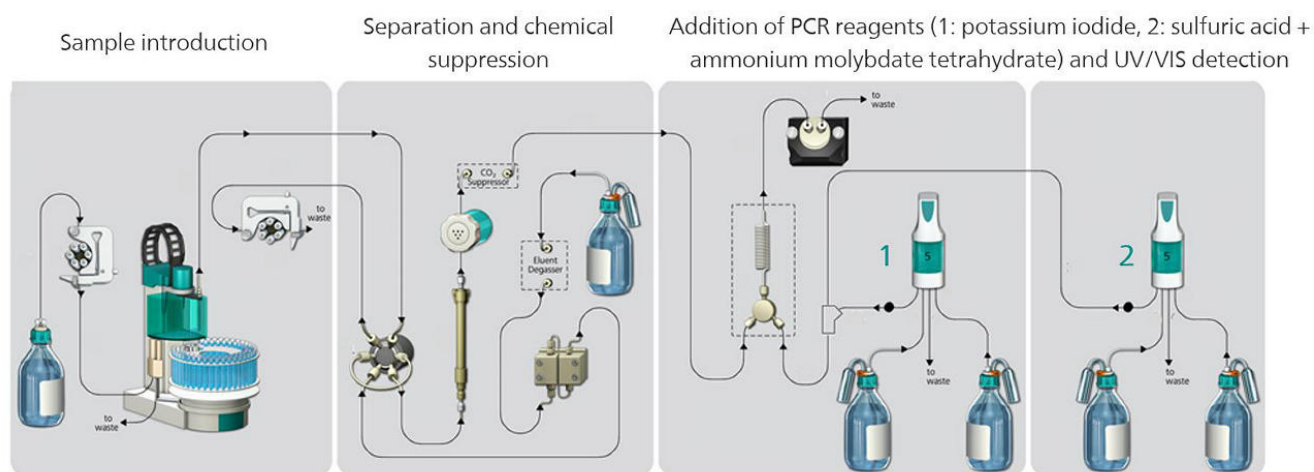


Figure 1. Configuración del sistema IC para la determinación de concentraciones de trazas de bromato en agua con la columna Metrosep A Supl 10, supresión química, PCR y detección UV/VIS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 2A muestra los resultados de la determinación de bromato con la columna Metrosep A Supp 17 y eluyente ácido. Con una configuración sencilla (es decir, un Dosino para la adición de reactivos) y un volumen de inyección de 1000 μL , se pueden determinar concentraciones de bromato de 1 a 20 $\mu\text{g/L}$ con gran precisión.

La presencia de cloruro o carbonato en la matriz de la muestra puede afectar el tiempo de retención y la forma del pico de bromato. Para superar esto, la columna Metrosep A Supp 10 de alta capacidad separa eficazmente el bromato de estos componentes de la matriz antes de la detección por PCR y UV/VIS. Por lo tanto, es posible la detección de bromato hasta 0,05 $\mu\text{g/L}$ en matrices que contienen hasta 200 mg/L de carbonato y 100 mg/L de cloruro

(Figura 2B). El tiempo de retención del bromato en ambas configuraciones es comparable, eluyendo en menos de 10 minutos, lo que permite el análisis de al menos 100 muestras por día.

Las recuperaciones de picos de muestra para muestras preparadas artificialmente con UPW de alta matriz y para agua del grifo suiza oscilaron entre 85 y 105 %. Las muestras de agua del grifo contenían algo de bromato (2,3 $\mu\text{g/L}$). Sin embargo, no se detectó bromato en las muestras de Evian ricas en carbonato y cloruro. Se determinaron picos de nivel de trazas de 0,2 $\mu\text{g/L}$ con una recuperación del 85 %.

Se eligió una longitud de onda de 352 nm para la detección UV/VIS. Esto disminuye el ruido de línea de base porque algunas especies del eluyente y las muestras no absorben a esa longitud de onda.

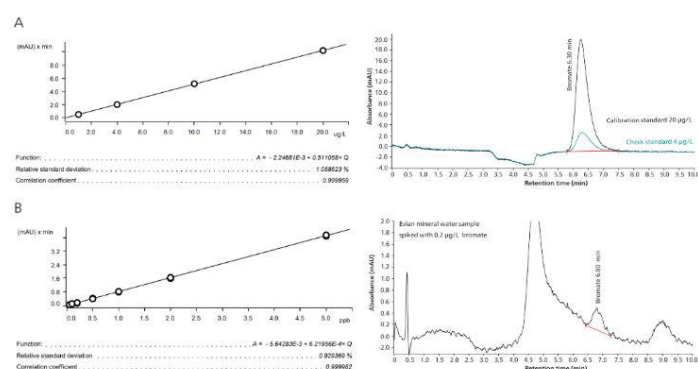


Figure 2. Determinación de bromato según US EPA 317 e ISO 11206 utilizando la columna Metrosep A Supp 17 (A) y en matrices ricas en carbonatos con la columna Metrosep A Supp 10 (B). La calibración para la configuración simple con la columna Metrosep A Supp 17 (A) osciló entre 1 y 20 $\mu\text{g/L}$ de bromato. El cromatograma muestra la absorbancia UV/VIS de estándares de bromato de 20 $\mu\text{g/L}$ y 4 $\mu\text{g/L}$. La calibración de bromato a niveles de trazas utilizando la columna Metrosep A Supp 10 (B) osciló entre 0,05 y 5,0 $\mu\text{g/L}$ (horquillado estándar). El cromatograma muestra una muestra de agua mineral Evian enriquecida (0,2 $\mu\text{g/L}$ de bromato en la matriz rica en carbonato y cloruro, recuperación de enriquecimiento del 85 %).

CONCLUSIÓN

La desinfección del agua (por ejemplo, la cloración) es un proceso necesario para protegernos de las enfermedades. Desafortunadamente, puede tener desventajas como un olor químico desagradable y la formación de subproductos de desinfección peligrosos (p. ej., trihalometanos cancerígenos). Aunque las tecnologías modernas como la ozonización imparten un mejor sabor al agua, los subproductos cancerígenos como el bromato o ácidos haloacéticos puede producirse si bromuro u otros halógenos están presentes en la fuente de agua antes del tratamiento. Por lo tanto, es de gran importancia monitorear el agua potable para detectar tales subproductos de la desinfección. Las normativas de la UE y la EPA de EE. UU. establecen la concentración máxima permitida de bromato en el agua potable en 10 µg/L. La EPA ha intentado estipular límites de concentración de bromato aún más bajos con un objetivo máximo de cero contaminantes para el agua potable [5]. Para las aguas minerales naturales y de manantial embotelladas desinfectadas con ozono, la UE ha reducido el límite de bromato a 3 µg/L [6]. En cuanto al tratamiento de aguas residuales, la

formación de bromatos puede convertirse en una amenaza crítica para el medio ambiente, ya que los efluentes tratados ingresan directamente a los ríos y otras fuentes de agua. La detección sensible de bromato es esencial y requiere flexibilidad para ser aplicable a varias matrices, así como a los bajos límites de detección.

IC con PCR y detección UV/VIS ofrece un método específico y sensible para el análisis de bromato en línea con los requisitos del Método EPA 317 e ISO 11206. Como esta técnica es muy flexible, el agua potable se puede analizar con la misma facilidad que las muestras de agua con una alta carga de matriz. Solo se necesitan ajustes menores para la columna de separación y los reactivos de PCR. Además, la técnica está automatizada, lo que permite un análisis eficiente y un alto rendimiento de muestras ideal para operaciones de rutina. La configuración completa se puede actualizar con técnicas de preparación de muestras en línea (p. ej., ultrafiltración o dilución), aumentando aún más la eficiencia del método y ampliando el alcance de la aplicación a matrices de muestras más complejas.

REFERENCIAS

1. Boorman, G. A.; Dellarco, V.; dunnick, j. K.; et al. Subproductos de la desinfección del agua potable: revisión y enfoque para la evaluación de la toxicidad. *Perspectivas de Salud Ambiental* **1999**, *107*, 207–217. <https://doi.org/10.2307/3434484>.
2. Wille, A.; Proost, R.; Steinbach, A. Spurenbestimmung von Bromat in Wasser. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* **2010**, *62* (11/12), 27–30.
3. Mughal, F. Cloración de Agua Potable y Cáncer: Una revisión. *J Environ Pathol Toxicol Oncol* **1992**, *11* (5–6), 287–292.
4. Evans, S.; Campbell, C.; Naidenko, O. v Análisis del riesgo acumulativo de cáncer asociado con los subproductos de la desinfección en el agua potable de los Estados Unidos. *Int J Environ Res Salud Pública* **2020**, *17* (6), 2149. <https://doi.org/10.3390/ijerph17062149>.
5. Bonacquisti, T. PAGS. La perspectiva de una empresa de servicios públicos de agua potable sobre el bromuro, el bromato y la ozonización. *Toxicología* **2006**, *221* (2–3), 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.02.010>.
6. Comisión Europea. Directiva de la Comisión 2003/40/CE. Establecimiento de la Lista, Límites de Concentración y Requisitos de Etiquetado para los Constituyentes de las Aguas Minerales Naturales y las Condiciones para el Uso de Aire Enriquecido con Ozono para el Tratamiento de Aguas Minerales Naturales y Aguas de Manantial. *Fuera de J de la UE* **2003**.

Internal references: AW IC CH6-1398-052020; AW IC

AE-0126-112020

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



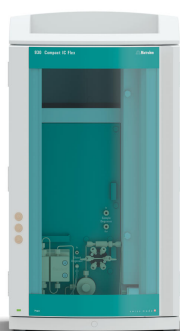
947 Professional UV/VIS Detector Vario SW

El detector inteligente de una longitud de onda, el 947 Professional UV/VIS Detector Vario SW, permite cuantificar las sustancias activas en el espectro ultravioleta o visible de forma segura y fiable. Se puede seleccionar una longitud de onda.



Metrosep A Supp 17 - 250/4,0

La Metrosep A Supp 17 - 250/4,0 combina una alta eficacia de separación con una buena relación calidad-precio, sin que resulte necesario utilizar un horno para columnas. El material base de poliestireno/divinilbenceno utilizado garantiza la larga vida útil de la columna. En esta columna se pueden resolver las tareas de separación complejas.

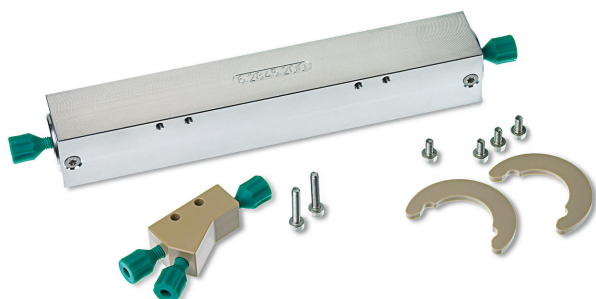


930 Compact IC Flex Oven/Deg

El 930 Compact IC Flex Oven/Deg es un aparato inteligente Compact IC con **horno para columnas**, **sin supresión** y con un **desgasificador** incorporado. El aparato se puede emplear con cualquier método de separación o de detección.

Ámbitos típicos de aplicación:

- Determinaciones de cationes y aniones sin supresión con detección de conductividad
- Aplicaciones sencillas con detección amperométrica o UV/VIS



Reactor completo para 6.2845.100

Reactor adicional para la placa de reactor



Metrosep A Supp 10 - 100/4,0

La columna de separación Metrosep A Supp 10 - 100/4,0 está basada en un copolímero de divinilbenceno-poliestireno de alta capacidad, con un tamaño de partículas de solo 4,6 μm . Esta columna se caracteriza por el elevado número de platos y una gran selectividad. Así, permite separar con seguridad el sulfito y el sulfato sin necesidad de añadir modificadores orgánicos en los eluyentes. Estas propiedades se complementan con una alta flexibilidad de la temperatura de la columna, el flujo y la composición del eluyente.

Su construcción robusta, su excelente relación calidad-precio y sus extraordinarios resultados de separación unidos a unos tiempos de cromatografía moderados, convierten a la Metrosep A Supp 10 - 100/4,0 en una columna de separación de aniones microbore de uso universal.