

Desarrollo, optimización y validación de metodologías para el análisis de la especiación de arsénico inorgánico en aguas colectadas en Argentina utilizando el acoplamiento HPLC- HG- AFS.

Silvia S. Farías*; J. Agustín Londonio*; Yamila Morisio*; Laura Folguera;;
Patricia N. Smichowski*, **

* Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Química.

Av. General Paz 1499. (1650) San Martín. Provincia de Buenos Aires. Argentina.

** Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Argentina.

farias@cnea.gov.ar

La presencia de arsénico (As) en las aguas subterráneas de Argentina es conocida desde hace casi 100 años y constituye un severo problema sanitario en zonas endémicas, que continúa sin resolverse. La toxicidad del As está fuertemente relacionada con las especies presentes, siendo las inorgánicas las más tóxicas. Las aguas subterráneas objeto de este estudio, presentan elevadas durezas y por lo general son altamente salinas. Esta situación, combinada con altas concentraciones de As presentes en ellas, requiere un abordaje más profundo para poder evaluar su potencial toxicidad e implementar estrategias de remediación.

A pesar de su importancia, el análisis de la especiación de As en aguas es un tema muy poco desarrollado en Argentina. Nuestro laboratorio dispone actualmente de la capacidad de determinar selectivamente especies arsenicales (dos inorgánicas y dos orgánicas) a nivel de trazas, y ha realizado un estudio sistemático que nos permite obtener resultados confiables y exactos, en primera instancia, para las especies arsenicales inorgánicas presentes en aguas de bebida.

El objetivo de nuestro trabajo fue optimizar la determinación selectiva de As(III) y As(V) (las dos especies inorgánicas más tóxicas, presentes en aguas) acoplado en línea tres técnicas analíticas: (i) una técnica separativa poderosa como HPLC, (ii) la generación de hidruros (HG) y (iii) la fluorescencia atómica (AFS) para la detección de las especies atómicas a niveles de ultratrazas (1).

Se utilizaron métodos quimiométricos para la optimización de los parámetros operativos, de manera de obtener con el menor número de experimentos las mejores respuestas instrumentales. En el estudio se incluyeron: la temperatura de la columna cromatográfica, el caudal del *buffer* ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), el pH del *buffer*, las concentraciones de reductor y de ácido (NaBH_4 y HCl, respectivamente) y sus respectivos caudales.

Una vez optimizada la técnica de análisis, el desarrollo fue sujeto a una validación completa ("*in-house validation*") que incluyó la determinación de la selectividad, el rango de trabajo, la linealidad, la precisión (expresada como repetibilidad y precisión intermedia), la veracidad (expresada como sesgo, empleando un material de referencia certificado de matriz en un modo nuevo y original) y los límites de detección y cuantificación de ambas especies. Finalmente, la incertidumbre fue calculada usando datos de la validación siguiendo lineamientos de la guía Nordtest (3).

La optimización paramétrica permitió separar eficientemente las especies en 8 minutos alcanzándose límites de cuantificación de 1 y 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para As(III) y As(V), respectivamente, que satisfacen los requerimientos legales un máximo de 50 $\mu\text{g As inorgánico L}^{-1}$ para aguas para consumo humano.

El método desarrollado, optimizado y validado se aplicó al análisis de muestras de aguas subterráneas del Gran Buenos Aires, Llanura Chaco Pampeana, La Puna y Patagonia, habiendo seleccionado previamente estrategias de muestreo para

preservación de las especies arsenicales (4). Se detectaron concentraciones de As(V) entre 5 y 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ y para As(III) éstas variaron entre niveles menores que 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ en los distintos sitios muestreados.

De esta forma se podría realizar la evaluación del límite más bajo de arsénico inorgánico en la dosis de referencia para una frecuencia con un incremento del 0,5% de cáncer de pulmón ($\text{BMDL}_{0.5}$), obtenido a partir de datos epidemiológicos (4), para estimar la exposición alimentaria total al arsénico inorgánico proveniente del agua de bebida (y los alimentos), y asimismo, encarar posibles estrategias de remediación disponiendo de una información completa en cuanto a las especies inorgánicas presentes.

Referencias

- 1.- <http://www.psanalytical.com/information/applicationnotes.html>, PSA Application Note APP024.
- 2.- Magnusson B. et al. (2004) Handbook for the calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. Ed. 2. Nordtest. Finland. 52 pp.
- 3.- Samanta G., Clifford D.A. Preservation of Inorganic Arsenic Species in Groundwater. (2005) Environ. Sci. Technol. 39 (22), 8877-82.
- 4.- Technical Report Series OMS. 72^a Reunión del JECFA. CX/CF 10/4/3. Arsénico, Pág. 4.