

# Influencia de las condiciones experimentales en la determinación de S, Cl, Br y I en agua por espectrometría de masas de alta resolución (HR-ICP-MS)

## *Influence of experimental conditions on the determination of S, Cl, Br and I in water by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS)*

M. Rejas<sup>1</sup>, R. A. Gil<sup>2,3</sup>, L. D. Martínez<sup>2,3</sup>, J. Saavedra<sup>4</sup> y J. L. Fernández-Turiel<sup>1</sup>

1 labGEOTOP, Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, ICTJA-CSIC, Lluís Sole i Sabarís s/n, 08028 Barcelona, España. mrejas@ictja.csic.es

2 Laboratorio de Espectrometría de Masas, Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis). Bloque III, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina 5700.

3 Área de Química Analítica, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia (UNSL). Chacabuco y Pedernera, San Luis, Argentina 5700.

4 IRNASA-CSIC, Cordel de Merinas 40-52, 37008 Salamanca, España.

**Resumen:** Se realizó un estudio sistemático para optimizar la determinación de S, Cl, Br y I en agua por espectrometría de masas de alta resolución con plasma acoplado por inducción (HR-ICP-MS). La composición de la muestra y las condiciones de preparación (sólidos disueltos totales -SDT-, los compuestos orgánicos totales -COT- y la adición de ácido nítrico) se evaluaron para determinar la influencia de la matriz de la muestra. Además, también se estudió el efecto de los parámetros instrumentales (flujo de gas portador, flujo de la muestra, radiofrecuencia -RF- aplicada al plasma y resolución del analizador) para reducir al mínimo la contribución de las especies poliatómicas y establecer la resolución requerida. Se compararon las resoluciones baja, media y alta en términos de nivel de fondo y sensibilidad. Después de la optimización, una prueba de robustez multivariante se llevó a cabo por medio de un diseño Plackett-Burman. Este método se aplicó a modo de ejemplo a muestras de agua de los ríos Llobregat y Ter que se utilizan para el sistema de agua potable del área metropolitana de Barcelona (~4,5 millones de habitantes).

**Palabras clave:** S, Cl, Br, I, HR-ICP-MS.

**Abstract:** A systematic study was undertaken to optimize a method to determine S, Cl, Br and I in water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). The sample composition and preparation conditions (the total dissolved solids -TDS-, the total organic compounds -TOC- and the addition of nitric acid) were evaluated to assess the sample matrix influence. Furthermore, the effect of instrumental parameters (carrier gas flow rate, sample flow rate, radiofrequency -RF- power and analyzer resolution) was also studied to minimize the contribution of polyatomic species, and to establish the required resolution. Low, medium or high resolutions were compared in terms of background level and sensitivity. After optimization, a multivariate robustness test was carried out by means of a Plackett-Burman design. This method was applied to samples of the Llobregat and Ter rivers which are used for the drinking water system of the Metropolitan Area of Barcelona (~4.5 million inhabitants), Catalonia, northeast Spain.

**Key words:** S, Cl, Br, I, HR-ICP-MS.

## INTRODUCCIÓN

La espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS en su acrónimo en inglés) es una técnica analítica prácticamente sin igual para la determinación de elementos metálicos en una gran variedad de matrices complejas. Sin embargo, se ha prestado menos atención a sus posibilidades para la determinación de los elementos no metálicos, tales como los elementos halógenos o el azufre (Mello et al., 2013). La determinación de azufre y halógenos por ICP-MS con analizador de tipo cuadrupolo sufre de interferencias poliatómicas graves, debido principalmente al H, O y Ar procedentes del agua y del plasma. Además, los extremadamente altos primeros potenciales de ionización de S (10,36 eV), Cl (13,96

eV), Br (11,81 eV) y I (10,45 eV) conducen a sensibilidades pobres según la ecuación de Saha. Estas restricciones son en parte mitigadas por las altas concentraciones de estos elementos en las aguas naturales y lixiviados con agua (por lo general van desde las unidades a cientos de  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Fernández-Turiel et al., 2000). Como consecuencia, un análisis multielemental completo de agua acostumbra a llevarse a cabo con la ayuda de más de un instrumento, combinando por ejemplo, espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES), ICP-MS y cromatografía iónica (IC). Una solución efectiva a estos problemas es la utilización de espectrómetros de masas de alta resolución (HR-ICP-MS), que tienen una excelente capacidad de separación entre los picos isotópicos (resolución), sensibilidad y bajos niveles de ruido instrumental.

El objetivo de este estudio fue establecer las condiciones óptimas para determinar S, Cl, Br e I en agua y muestras de lixiviado de agua por HR-ICP-MS con el fin de paliar los efectos de la matriz de las muestras y las interferencias espectrales. El proceso de optimización incluyó la evaluación del efecto de los parámetros instrumentales (flujo de gas portador, velocidad de flujo de la muestra, potencia de radiofrecuencia -RF- y resolución del analizador). En términos de efectos de la matriz, se estudió la influencia del contenido de carbono y sólidos disueltos totales (SDT), así como el efecto de la acidez de la muestra sobre los tiempos de lavado y los efectos de memoria. Se evaluaron las calibraciones externa e interna para la cuantificación de analitos. Una vez optimizado el método analítico, su robustez se valoró por medio de un diseño factorial Plackett-Burman (Plackett y Burman, 1946). El método propuesto se aplicó al análisis de muestras recogidas en los ríos Ter y Llobregat, que abastecen de agua potable a más de 4,5 millones de habitantes en el área metropolitana de Barcelona (Cataluña, España) (Fernández-Turiel et al., 2003a, b). Este sistema de suministro de agua está actualmente reforzado por la planta de desalinización de agua de mar de El Prat.

## METODOLOGÍA

Todas las determinaciones se realizaron con un espectrómetro de masas de alta resolución modelo HR-ICP-MS Element XR, de Thermo Scientific (Bremen, Alemania), en el laboratorio de geoquímica labGEOTOP (Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, ICTJA-CSIC). Todos los reactivos fueron de calidad analítica o superior. El agua desionizada se obtuvo de un equipo Milli-Q de Millipore Merck (Barnstead, Estados Unidos). El sistema de introducción de muestra estuvo compuesto por un nebulizador concéntrico Meinhard (Ezylok MicroMist, con flujo de entrada de 0,2 ml.min<sup>-1</sup>) y una cámara de spray ciclónica de pequeño volumen (20 ml) de cuarzo modelo Twinnabar de Glass Expansion (West Melbourne, Australia), diseñada con un tubo de transferencia central que permite tiempos de lavado muy rápidos. Las determinaciones se realizaron utilizando los isótopos <sup>32</sup>S, <sup>34</sup>S, <sup>35</sup>Cl, <sup>37</sup>Cl, <sup>78</sup>Br, <sup>81</sup>Br y <sup>127</sup>I en modo de barrido y a baja, media y alta resolución.

Para demostrar la aplicación del método, se trabajó con muestras de agua de salida de las plantas de tratamiento de agua potable (ETAP) del Llobregat y del Ter (DWTP1, muestra en la planta de Llobregat, y las muestras DWTP2 y DWTP3 en la planta del Ter, respectivamente). Además, tres aguas del grifo se recogieron en nuestro laboratorio en dos días diferentes (muestras ICTJA11-ICTJA12-ICTJA13 y ICTJA21-ICTJA22-ICTJA23). Las muestras se almacenaron a 4 °C hasta su posterior análisis.

Patrones sintéticos de 10 mg.L<sup>-1</sup> de S, Cl, Br y I se utilizaron para optimizar los parámetros instrumentales. El efecto de la composición de la matriz, en términos de contenido de carbono y sólidos totales disueltos (STD), como nitrato de sodio, también se evaluó y se comparó con los valores de fondo. Se determinó el efecto de la acidez en los tiempos de lavado y los efectos de memoria. Después de la optimización, se comprobaron las calibraciones externas con y sin estandarización interna usando 50 mg.L<sup>-1</sup> de <sup>115</sup>In y <sup>125</sup>Te.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto del caudal del gas nebulizador se estudió en el rango de 0,75 a 1,50 L.min<sup>-1</sup> en pasos de 0,05 L.min<sup>-1</sup>. Las intensidades del analito aumentaron hasta un caudal de Ar de 1,20 L.min<sup>-1</sup> debido a una nebulización más eficiente y, en consecuencia, un transporte del analito también más eficiente al plasma. Más allá de 1,35 L.min<sup>-1</sup> las señales de analito disminuyeron debido a i) el tiempo de residencia inferior de los analitos en el plasma -ionización incompleta- y ii) el efecto de enfriamiento del gas portador debido a una mayor entrada de la muestra. En cuanto a la potencia de RF del ICP, se estudió desde 750 a 1450 W en pasos de 50 W, siendo evidente que al menos se necesitan 1300 W para garantizar la máxima sensibilidad. Más allá de este punto, las señales alcanzaron una meseta.

El uso de la cámara de spray ciclónica de bajo volumen permite tiempos de lavado extremadamente cortos y, por lo tanto, minimizar los efectos de memoria. El efecto del ácido nítrico añadido a las muestras de agua se estudió con el fin de establecer si la adición de este ácido, habitualmente utilizado en ICP-MS para estabilizar las muestras a la vez que mantiene un bajo nivel de interferencias, también se puede aplicar para S, Cl, Br e I cuando se determinan a través de un método multielemental. Se registró la variación de la concentración de los analitos a través de señales transitorias, obtenidas a partir de soluciones con concentraciones crecientes de ácido nítrico: 0,0-0,1-0,5-1,0-2,0 y 5,0 % (v.v<sup>-1</sup>). Independientemente de la concentración de ácido nítrico, el comportamiento de los analitos fue similar, El yodo fue el único analito que presenta un efecto de memoria notable (Fig. 1)

Un retardo en la lectura de 100 s y un tiempo de lavado entre muestras de 200 s fue necesario para asegurar que la señal alcanza el nivel de fondo de nuevo para S, Cl y Br. Sin embargo, si el yodo se incluye en el método, se necesita un retardo de lectura de 240 s y un tiempo de lavado entre las muestras de más de 300 s, especialmente cuando se esperan altas concentraciones de este analito.

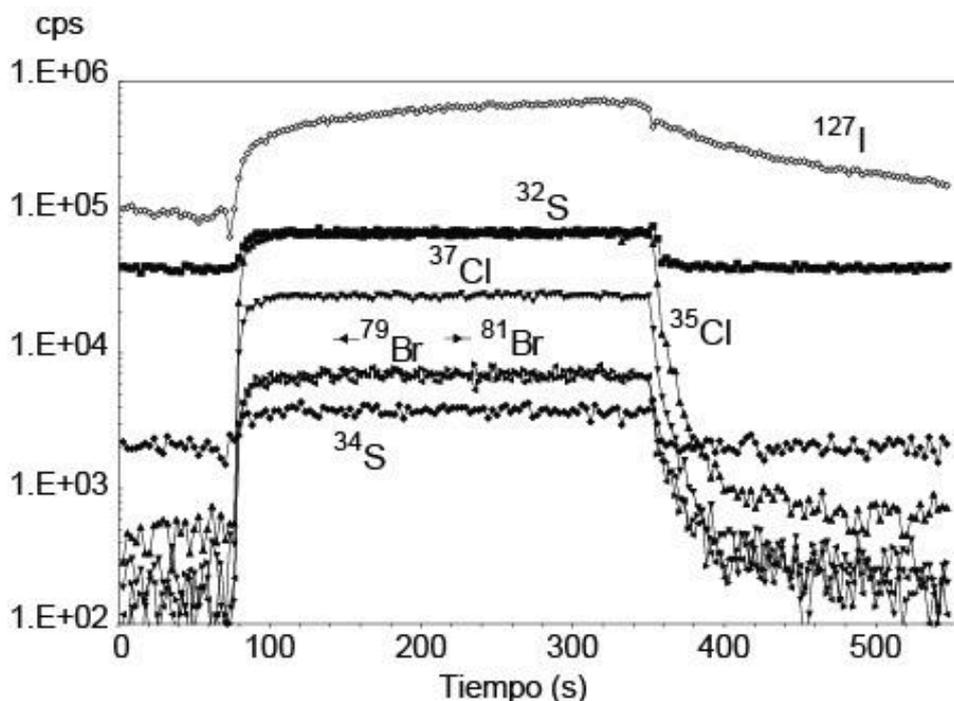


FIGURA 1. El comportamiento de las señales de S, Cl y Br a través del tiempo fue similar mientras que el I presenta efecto memoria. La solución contiene 1 % (v.v<sup>-1</sup>) de HNO<sub>3</sub>; cps, cuentas por segundo.

Entre los efectos de la matriz conocidos sobre el rendimiento de ionización en el plasma y la transferencia de iones al espectrómetro, los generados por el contenido de carbono y el contenido de sólidos totales disueltos son probablemente los más frecuentes, tanto cuando se analizan las aguas naturales como cuando se analizan productos de ensayos de lixiviación en medio acuoso.

Se ha observado que pequeñas cantidades de compuestos orgánicos en el plasma pueden aumentar la eficiencia de nebulización y del transporte del aerosol, aumentando la señal de los analitos. Además, los compuestos orgánicos también pueden mejorar la eficacia de ionización de elementos con alta energía de ionización a través de reacciones de transferencia de carga, como el caso de los analitos aquí estudiados (Hu et al, 2004). En este trabajo, se evaluó el efecto del carbono en soluciones sintéticas con cantidades crecientes de acetona (0,00-0,01-0,10-1,00 y 5,00 % v.v<sup>-1</sup>). Los resultados se obtuvieron en el modo de alta resolución usando In y Te como patrones internos para comparar cual es más aplicable. El In podría utilizarse para corregir este efecto para S, Cl, Br y, probablemente, para I cuando la muestra tiene un contenido de carbono considerable. En cambio, el uso de Te como patrón interno sólo se recomienda para concentraciones inferiores a 0,10 % de acetona (o la cantidad equivalente de carbono).

Desde los primeros trabajos sobre ICP-MS, se hizo evidente que el sistema no era tolerante a soluciones que contienen cantidades significativas de sólidos disueltos (Jarvis et al., 1992). En este caso se

comprobó el efecto de los sólidos disueltos mediante el control de la señal de los analitos, utilizando In y Te como patrones internos, en el modo de alta resolución en presencia de 1, 10, 100, 1000 y 10000 mg.ml<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup>, observándose que una concentración inferior a 100 mg.L<sup>-1</sup> no afecta significativamente la sensibilidad a corto plazo.

A la vista de la evidencia de que la composición de la muestra puede tener efectos graves sobre los resultados obtenidos y, en consecuencia, los parámetros instrumentales se pueden ajustar para minimizar estos efectos, se planteó un diseño experimental de Plackett-Burman para optimizar el método. La robustez se evaluó con las siguientes tres configuraciones: i) sin patrón interno, ii) añadiendo In como patrón interno y, iii) añadiendo Te como patrón interno. La interpretación de los gráficos de Pareto evidenció que pequeños cambios en el flujo del gas portador y la potencia de RF afectan a los resultados obtenidos para todos los isótopos. Más allá de esta observación experimental, es poco probable que sus valores sean modificados dentro de un procedimiento a corto plazo.

En lo que respecta a las condiciones instrumentales, cuando se utilizó un patrón interno, pequeños cambios en el caudal de la muestra afectan a los resultados obtenidos para el  $^{34}\text{S}$ ,  $^{79}\text{Br}$  y  $^{81}\text{Br}$ . También se observa que los pequeños cambios en los sólidos totales disueltos afectan a todos los isótopos, mientras que el contenido de carbono afecta especialmente a los resultados obtenidos en el caso de yodo. Cuando se utiliza In como patrón interno, aunque el efecto de la

potencia de RF y el caudal de Ar no se corrigen, se observa que el azufre se puede determinar con buena precisión en un amplio rango de STD. En cambio, valores altos de STD y COT (carbono orgánico total) son críticos para Cl, Br y I. Si se añade Te como patrón interno, se compensan en gran manera los efectos de memoria de la señal.

En cuanto a la resolución, los resultados obtenidos recomiendan el uso de baja resolución sólo para  $^{127}\text{I}$  (además de  $^{79}\text{Br}$  y  $^{35}\text{Cl}$  cuando se presentan en altas concentraciones); resolución media para  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{79}\text{Br}$  y  $^{81}\text{Br}$ ; y la alta resolución de  $^{32}\text{S}$  y  $^{37}\text{Cl}$ . El uso de In como patrón interno es aconsejable para S y Cl; en cambio, el Te sería más adecuado como patrón interno para Br y I, especialmente cuando se esperan altos contenidos de SDT y COT.

Como ejemplo de aplicación del método optimizado, se analizaron muestras de agua potable. Los resultados se muestran en la Tabla I. Las diferencias entre las muestras se deben a las diferentes fuentes de agua potable del área metropolitana de Barcelona. El río Llobregat en su cuenca baja tiene una salinidad considerable debido a que el río cruza el área de potasa de Súria-Cardona en la parte media cuenca (muestra DWTP1) (Fernández-Turiel et al, 2003b). En cambio, el agua del río Ter proviene de una cuenca con una geología muy diferente, que genera un agua de alta calidad para el sistema de abastecimiento (muestras DWTP2 y DWTP3) (Fernández-Turiel et al, 2003a). El agua potable en destino, muestreada en el grifo del laboratorio (muestras ICTJA), refleja la mezcla de aguas de ambas fuentes, ríos Llobregat y Ter, además de la contribución de la planta de tratamiento de desalinización de agua marina de El Prat.

Analyte	S	Cl	Br	I
DWTP1	114,4 (2,4)	233,6 (1,7)	1,79 (0,06)	0,65 (0,09)
DWTP2	35,5 (0,3)	26,0 (1,4)	0,21 (0,02)	0,32 (0,01)
DWTP33	36,4 (0,5)	24,7 (1,3)	0,20 (0,02)	0,35 (0,01)
ICTJA11	14,4 (0,1)	88,6 (2,1)	0,34 (0,06)	0,34 (0,01)
ICTJA12	14,3 (0,1)	86,4 (2,5)	0,35 (0,02)	0,36 (0,02)
ICTJA13	14,3 (0,2)	86,3 (2,9)	0,34 (0,02)	0,34 (0,01)
ICTJA21	14,7 (0,1)	92,5 (2,0)	0,31 (0,02)	0,34 (0,01)
ICTJA22	14,8 (0,1)	91,5 (2,5)	0,32 (0,01)	0,37 (0,01)
ICTJA23	14,8 (0,1)	91,9 (2,1)	0,31 (0,02)	0,38 (0,02)

TABLA I, Aplicación del método desarrollado para HR-ICP-MS a aguas potables, Concentraciones en ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), S expresado como  $\text{SO}_4^{2-}$ , Entre paréntesis el intervalo de confianza como  $t(n,p) \approx (n-1)^{0,5}$  con  $n=3$  y  $p=0,05$ .

## CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones para analizar S, Cl, Br y I en muestras de agua por HR-ICP-MS, lo que permite su inclusión dentro de un método multielemental. Se estudiaron e interpretaron el efecto de los parámetros instrumentales y los efectos de la matriz con el fin de mejorar la precisión, utilizando el diseño experimental de Plackett-Burman. El uso de 1300 W de potencia de RF en el ICP, con un caudal de gas portador de  $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de Ar, permite la determinación precisa de S, Cl, Br y I en muestras de agua. Este método es una alternativa al análisis convencional combinando técnicas tales como ICP-OES, ICPMS y cromatografía iónica. El método fue aplicado con éxito a la red de agua potable de los ríos Ter y Llobregat en el NE de la Península Ibérica.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la asistencia de ATLL en el muestreo de las aguas tratadas. Este estudio fue financiado a través del Proyecto QUECA del Ministerio de Economía y Competitividad de España (CGL2011-23307) y el Proyecto PICT-2013-1259 (FONCyT, Argentina). Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica labGEOTOP en el ICTJA-CSIC, infraestructura cofinanciada por FEDER-UE (Ref. CSIC08-4E-001).

## REFERENCIAS

- Mello, P.A., Barin, J.S., Duarte, F.A., Bizzi, C.A., Diehl, L.O., Muller, E.I. y Flores, E.M.M. (2013): Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 7615-7642. doi: 10.1007/s00216-013-7077-9.
- Fernandez-Turiel, J.L., Gimeno, D., Rodriguez, J.J., Carnicero, M. y Valero, F. (2003a): Factors influencing the quality of a surface water supply system: The Ter River, Northeastern Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12, 67-75.
- Fernandez-Turiel, J.L., Gimeno, D., Rodriguez, J.J., Carnicero, M. y Valero, F. (2003b): Spatial and seasonal variations of water quality in a Mediterranean catchment: The Llobregat River (NE Spain). *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 453-474
- Fernandez-Turiel, J.L., Llorens, J.F., Lopez-Vera, F., Gomez-Artola, C., Morell, I. y Gimeno, D. (2000): Strategy for water analysis using ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368, 601-606.
- Hu, Z.C., Hu, S.H., Gao, S., Liu, Y.S. y Lin, S.L. (2004): Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case study of methanol and acetone. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 59, 1463-1470, doi: 10.1016/j.sab.2004.07.007.