

## DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN PRESENCIA DE IONES FOSFATO EN AGUAS DE CONSUMO, MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE, EMPLEANDO EL MÉTODO MODIFICADO DE AZUL DE MOLIBDENO

REINA, FERNANDO D.<sup>1</sup>; MEICHTRY, JORGE M.<sup>1</sup>; DE SETA, ELIZABETH G.<sup>1,2</sup>; STANICIO, FACUNDO<sup>1,2</sup> Y BORGHI, JULIETA F.<sup>1</sup>

1: Departamento Ingeniería Química

2: UDB-Química

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Buenos Aires (UTN-FRBA)

Medrano N° 951 (C1179AAQ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

e-mail: fernando-reina@hotmail.com; martinjmyque@gmail.com

**Resumen.** *El análisis mediante espectrofotometría UV-Visible de arsénico en aguas de consumo empleando la técnica modificada del Azul de Molibdeno se dificulta por la presencia de iones fosfato, principal interferente.*

*Para evaluar su influencia se determinó  $As^{III}$  y  $As^V$  (0-2500  $\mu g.L^{-1}$ ) en aguas sintéticas conteniendo iones fosfatos (0 -1610  $\mu g.L^{-1}$ ).*

*Los resultados muestran que la presencia de éstos no modifica la linealidad de la respuesta a concentraciones crecientes de As, pero se observa un aumento de la ordenada al origen de las curvas, proporcional a la concentración de iones fosfato presentes.*

*A partir de éste comportamiento se desarrolló un método para determinar  $As^{III}$ ,  $As^V$  y iones fosfato en aguas sintéticas, efectuando un análisis de una muestra sin tratamiento previo, para determinar la concentración de  $As^V$  y fosfato; una reducción selectiva de  $As^V$  mediante  $Na_2S_2O_5$  en medio ácido para la determinación de la concentración de fosfato; y una oxidación selectiva empleando  $KMnO_4$  en medio ácido, para determinar las concentraciones de  $As^{total}$  y fosfato.*

*El método descrito presenta una alternativa económica y viable respecto de técnicas instrumentales modernas. Más estudios son necesarios para lograr determinar As en aguas reales, y en concentraciones establecidas por el Código Alimentario Argentino como seguras para el consumo.*

**Palabras clave:** Arsenito; Arseniato; Fosfato; Azul de Molibdeno; Aguas de consumo

### 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico (As) como contaminante natural en aguas subterráneas está asociada a procesos hidrogeológicos naturales y a la intervención humana. Naturalmente las cuencas hidrográficas están asociadas a napas freáticas que subyacen en depósitos naturales de arsénico de origen volcánico <sup>[1]</sup>.

La extracción de agua desde pozos superficiales y la minería (fundiciones de cobre, plomo y oro) son las causas más comunes de intervenciones antrópicas.

Conocido como carcinógeno del grupo A en seres humanos, numerosos trabajos hacen referencia a la asociación de las concentraciones de As en aguas de consumo y enfermedades como cáncer, entre otras <sup>[2]</sup>.

En nuestro país la exposición crónica produce Hidroarsenicismo Regional Endémico, enfermedad conocida como HACRE, dolencia que se manifiesta por alteraciones cardíacas, vasculares y neurológicas, con repercusiones en el aparato respiratorio y lesiones hepáticas, renales e hiperqueratosis cutánea, avanzando progresivamente hasta las neoplasias y cáncer <sup>[2]</sup>.

La principal fuente de exposición de As es la ingesta alimentaria y del agua de consumo, en poblaciones rurales dispersas, no conectada a redes de agua potable, donde el As se presenta en forma inorgánica, como  $\text{As}^{\text{III}}$  y  $\text{As}^{\text{V}}$ , y orgánica (ácidos monometil arsínico y dimetil arsínico, entre otros) <sup>[3],[4]</sup>.

De todas las posibles formas presentes en agua de consumo, se reconoce al  $\text{As}^{\text{III}}$ , en forma de arsenito ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$  o  $\text{HAsO}_2$ ), como la forma más tóxica.

La US-EPA y en Argentina el Código Alimentario Argentino (CAA), organismos regulatorios de referencia, establecen que la concentración máxima establecida de As en aguas de consumo debe ser de  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  <sup>[5]</sup>. Por lo tanto, límites de detección bajos requieren del desarrollo de técnicas analíticas instrumentales complejas, asociados al empleo de equipamiento de última generación, que incluyen la espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros (HG-AAS), por horno de grafito (GF-AAS) y la espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado, ya sea óptico (ICP-OES) o acoplada a la espectrometría de masas (ICP-MS) <sup>[6]</sup>.

Este costoso equipamiento no siempre está disponible en los laboratorios de investigación del ámbito universitario, lo que hace necesario el desarrollo de técnicas analíticas más económicas y con equipamiento fácilmente asequible en los laboratorios.

Estudios anteriores <sup>[7] [8]</sup> demostraron la capacidad de medición del As en esa matriz, de la espectrofotometría UV-Visible, por aplicación del método de azul de molibdeno para la determinación de fosfatos en agua, descrito en la norma ISO 6878-1, y modificado por Lenoble y col. <sup>[8]</sup>.

Pese a que el método de análisis ha sido establecido para la determinación de fosfatos en agua <sup>[8] [11]</sup>, aún se encuentran en desarrollo para la determinación de As, pues deben optimizarse diferentes parámetros como las concentraciones de los reactivos colorimétricos, la temperatura y el tiempo de desarrollo de color, y rango de concentraciones de analito <sup>[12]</sup>. Además, y a efectos de ampliar la optimización del método, es necesario el estudio de determinaciones conjuntas de As y fosfatos, puesto que el principal inconveniente radica en que son interferentes mutuos.

El As en su forma arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) o ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) presentan idénticas propiedades físicas y químicas que el fosfato ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), y ambos pueden o no, encontrarse juntos en aguas de consumo. Como consecuencia reaccionan con los reactivos colorimétricos con molibdeno, generando fosfomolibdato y arsenomolibdato, con similares espectros entre 400 y 1100 nm y similares coeficientes de absorptividad molar.

A diferencia del arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ), el arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) no posee las mismas características, por lo que no reacciona formando un complejo coloreado.

Osmond <sup>[9]</sup> y posteriormente Johnson y Pilson <sup>[10]</sup> con sus modificaciones, realizaron las primeras aproximaciones de análisis de mezclas de As, en sus formas arsenito ( $As^{III}$ ), arseniato ( $As^V$ ) y fosfatos a partir de reacciones de oxidación y reducción, considerando que solo el arseniato ( $As^V$ ) forma complejo coloreado con los reactivos del método de azul de molibdeno <sup>[11][12]</sup>.

Significantes mejoras al esquema de análisis fueron desarrolladas por Tsang y col. <sup>[13]</sup> evaluando varios agentes de reducción de arseniato ( $As^V$ ) a arsenito ( $As^{III}$ ) y posterior determinación espectrofotométrica.

Con el objetivo de estudiar la influencia de la presencia de fosfatos se realizaron determinaciones para cuantificar arsénico como arseniato ( $As^V$ ), en un rango de 0 y 2500  $\mu g.l^{-1}$ , en aguas sintéticas, conteniendo iones fosfatos (entre 0 y 1610  $\mu g.l^{-1}$ ).

Con la misma finalidad se procedió al análisis de aguas conteniendo arsénico como arsenito ( $As^{III}$ ), en el mismo rango de concentraciones, realizando previamente una reacción de oxidación de las muestras, con una solución de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) en medio ácido, considerando que el arsenito ( $As^{III}$ ), no produce un complejo coloreado en presencia de molibdato, y es necesaria su oxidación a arseniato ( $As^V$ ).

Además se realizaron experiencias de cinética de reacción de la reacción de reducción selectiva de iones arsenito ( $As^{III}$ ) con metabisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ) en medio ácido, para establecer las condiciones óptimas y posteriormente determinar la concentración de fosfato presente.

Finalmente, para evaluar aplicación del método y la factibilidad de cuantificar mezclas de As en aguas de consumo, identificando  $As^{total}$  ( $As^V$  más  $As^{III}$ ) y fosfato, se analizó un agua sintética, conteniendo 250  $\mu g.l^{-1}$  de arseniato ( $As^V$ ), arsenito ( $As^{III}$ ) y 120  $\mu g.l^{-1}$  de fosfatos, a partir de un esquema de oxidación y reducción preestablecido.

## 2. EXPERIMENTAL

### *Reactivos:*

Acido ascórbico (99%), molibdato de amonio (98%), tartrato de antimonio (99%), ácido sulfúrico (98%), ácido perclórico (70%), metabisulfito de sodio (p.a.), permanganato de potasio (p.a.), fosfato monobásico de potasio (p.a.)

*Agua destilada:* de baja conductividad, empleada para la preparación de soluciones y de la muestra sintética de agua.

### *Técnicas analíticas empleadas:*

*Curvas de concentración de arsenito ( $As^{III}$ ) y arseniato ( $As^V$ ) en presencia de fosfatos:* La determinación de arseniato ( $As^V$ ) y fosfatos se realizó de acuerdo con la técnica espectrofotométrica de Lenoble y col. <sup>[8]</sup>, para la determinación de fosfatos en agua (límite de cuantificación 50  $\mu g.l^{-1}$ ). La determinación de arsenito ( $As^{III}$ ) se realizó por oxidación previa de las muestras acuosas, empleando una solución de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) de acuerdo con Lenoble y col. <sup>[8]</sup> y posterior determinación espectrofotométrica.

*Evaluación de la cinética de reacción de reducción de arseniato ( $As^V$ ) a arsenito ( $As^{III}$ ):* Se realizó por reducción del arseniato ( $As^V$ ) presente a arsenito ( $As^{III}$ ), empleando metabisulfito

de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), según Tsang y col. <sup>[13]</sup>, y evaluando la disminución de la absorbancia del complejo coloreado a  $\lambda$ : 868 nm, en función del tiempo.

*Preparación de una muestra acuosa sintética conteniendo As y fosfato:* Se preparó una solución acuosa conteniendo  $250 \mu\text{g.l}^{-1}$  de arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ),  $250 \mu\text{g.l}^{-1}$  de arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) y  $120 \mu\text{g.l}^{-1}$  de fosfato.

*Procedimiento para el análisis de una muestra sintética de agua:* La determinación de As total, presente en muestras acuosas se realizó mediante un procedimiento que implica la oxidación del arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) presente empleando una solución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) y la determinación del arsénico total ( $\text{As}^{\text{total}}$ ),  $\text{As}^{\text{V}}$  inicial, más el  $\text{As}^{\text{V}}$  formado a partir de  $\text{As}^{\text{III}}$ , por espectrofotometría, empleando la técnica modificada de Lenoble y col. <sup>[8]</sup>, para la determinación de fosfatos en agua.

La determinación de fosfatos presentes se realizó mediante un procedimiento que implica la reducción del arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) presente a arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ), empleando metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), según <sup>[12]</sup>, y posterior medición espectrofotométrica según la técnica modificada de Lenoble y col, para la determinación de fosfatos en agua.

De la muestra sintética de agua se tomaron 2 alícuotas para su tratamiento

Se tomó una primera alícuota de 100 ml, se adicionaron 10 ml de solución reductora y se dejó reaccionar, manteniendo agitación, durante 30 minutos. 7 ml de esa solución se transvasaron a un matraz, adicionando los reactivos colorimétricos y llevando a volumen final de 10 ml con agua desionizada. Se identificó como solución “reducida”. Posteriormente se realizó la determinación espectrofotométrica

Se tomó segunda alícuota de 7 ml, se agregó 1 ml de solución oxidante y se llevó a volumen final de 10 ml con agua desionizada. Se identificó como “solución oxidada”. Posteriormente se realizó la determinación espectrofotométrica.

*Determinaciones espectrofotométricas:* Todas las determinaciones fueron realizadas por el método de Azul de Molibdeno, de acuerdo con Lenoble y col. <sup>[8]</sup>, empleando un espectrómetro de doble haz marca Shimadzu, modelo UV-1700, en celdas de vidrio de 10 mm de paso óptico, en un rango de 400 a 1000 nm,  $\lambda$  máxima: 868 nm.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se presenta el método de azul de molibdeno, sumado a reacciones de reducción y de oxidación, para establecer un esquema de análisis que permitan determinar el arsénico total presente en aguas de consumo, en presencia de iones fosfatos, principal interferentes de la determinación, por formar complejos coloreados con el reactivo.

Para establecer las bases y desarrollar un método que permita la cuantificación de arsénico total en presencia de fosfatos, se procedió a estudiar por separado el comportamiento de los analitos a fin de evaluar la incidencia de éstos en la formación de complejos coloreados durante las determinaciones empleando el método de azul de molibdeno.

El rango de formación del complejo fosfomolibdato es dependiente de la concentración y la temperatura, de acuerdo con Sojten y col. <sup>[12]</sup>, decreciendo al disminuir la concentración de fosfato y al disminuir la temperatura. Para evaluar este comportamiento se procedió al análisis de muestras de fosfatos en agua, en ausencia de arsenitos y arseniatos.

A temperatura ambiente (20 °C) el análisis de aguas conteniendo concentraciones crecientes de fosfatos presenta una respuesta lineal ( $R^2 > 0.99$ ), de acuerdo con la figura N° 1. Este comportamiento se presenta para concentraciones entre 0 y 1610  $\mu\text{g.l}^{-1}$  de fosfatos.

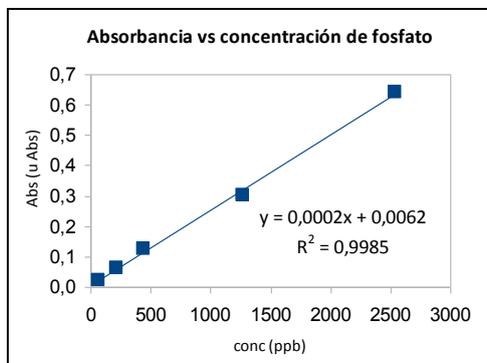


Figura N° 1 – Absorbancia en función de la concentración de fosfato.

Considerando los resultados anteriores se estudió el comportamiento del arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) y arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) en concentraciones de 50 a 2500  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , en presencia creciente de iones fosfatos (0 a 1610  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

Los resultados se presentan en las figuras N° 2 y N° 3. Se observa un aumento de la absorbancia, al aumentar las concentraciones de arsénico y fosfatos, debido a que la formación de complejo coloreado de arsenomolibdato y fosfomolibdato respectivamente es dependiente de la concentración de los analitos.

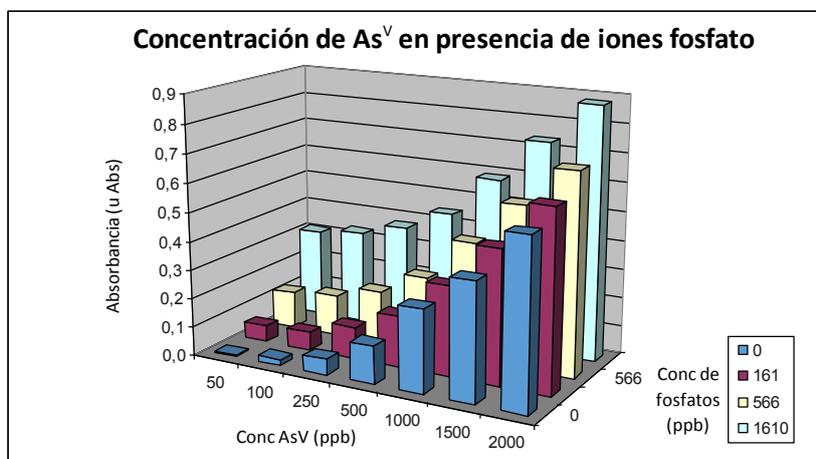


Figura N° 2 – Absorbancia para soluciones de  $\text{As}^{\text{V}}$  (0 – 2000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) en presencia de fosfatos (0 – 1610  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

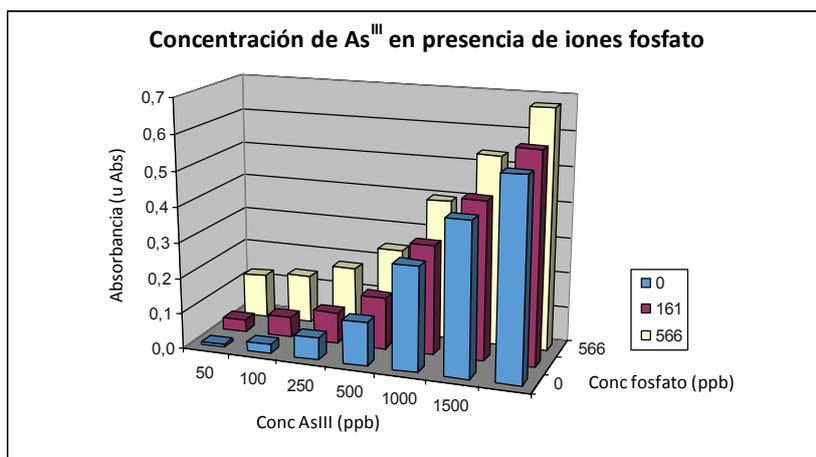


Figura N° 3 – Absorbancia para soluciones de  $As^{III}$  (0 – 2000  $\mu g.l^{-1}$ ) en presencia de fosfatos (0 – 566  $\mu g.l^{-1}$ ).

Para evaluar el comportamiento del arseniato ( $As^V$ ) y valorar la interacción de la presencia de fosfatos como interferente, se procedió a determinar su concentración en soluciones acuosas en presencia de concentraciones crecientes de fosfatos, en un rango de 0 a 1610  $\mu g.l^{-1}$ .

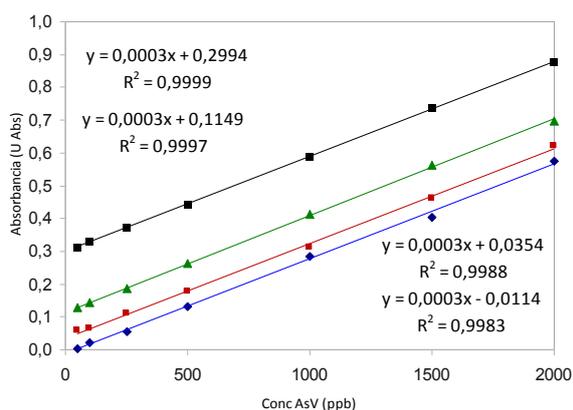


Figura N° 4 – Absorbancia para soluciones de  $As^V$  (0 – 2000  $\mu g.l^{-1}$ ) en presencia de fosfatos (0 – 1610  $\mu g.l^{-1}$ ).

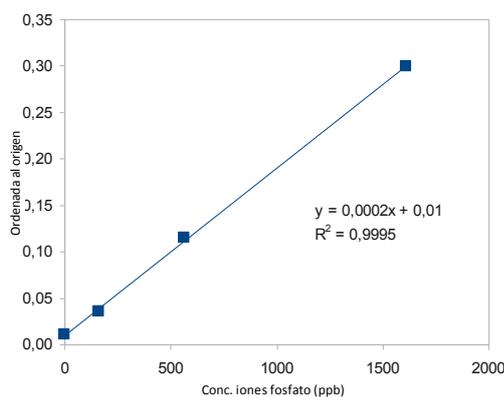


Figura N° 5 – Relación entre las ordenadas al origen de las curvas de  $As^V$  (0 – 2000  $\mu g.l^{-1}$ ) en presencia de fosfatos (0 – 1610  $\mu g.l^{-1}$ ).

La figura N° 4 muestra que pese al incremento de la concentración de fosfatos las pendientes de las rectas de regresión ( $R^2 > 0.99$ ) se mantienen constantes ( $0.000289 \pm 3\%$ ), para concentraciones crecientes de arseniato ( $As^V$ ). Como resultado existe una conservación de la sensibilidad de la determinación, sin cambios en el coeficiente de extinción molar, con aumento de la ordenada al origen, proporcional a la concentración de fosfatos ( $R^2 > 0.99$ ) presentes en la solución acuosa. Esta proporcionalidad se aprecia en la figura N° 5.

Similar comportamiento se observa para el arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) en soluciones acuosas, donde previamente se procedió a la oxidación a arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) empleando una solución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), en presencia creciente de fosfatos, según se aprecia en el Figura N° 6.

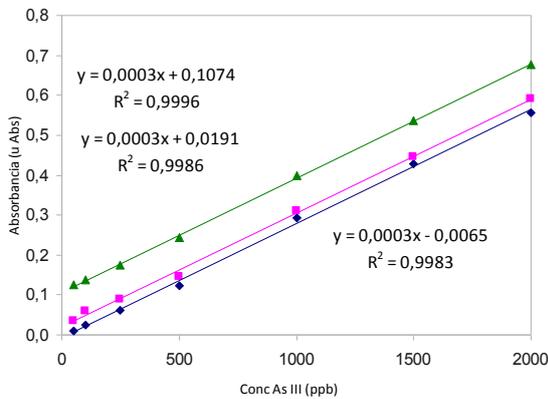


Figura N° 6 – Absorbancia para soluciones de  $\text{As}^{\text{III}}$  (0 – 2000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) en presencia de fosfatos (0 – 566  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

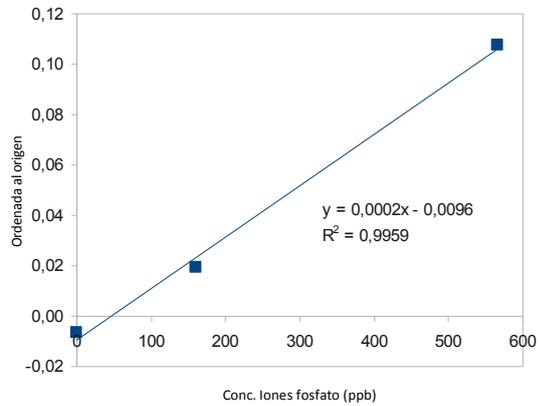
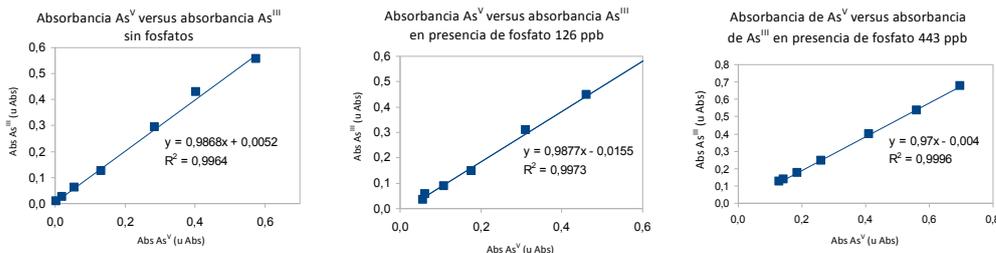


Figura N° 7 – Relación entre las ordenadas al origen de las curvas de  $\text{As}^{\text{III}}$  (0 – 2000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) en presencia de fosfatos (0 – 566  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

Las rectas de regresión ( $R^2 > 0.99$ ) presentan un incremento de la ordenada al origen proporcional a la concentración de fosfatos presente en la muestra. Esta linealidad se demuestra en la figura N° 7, ( $R^2 > 0.99$ ).

La evaluación de la cuantificación del  $\text{As}^{\text{III}}$  se realizó por comparación de las curvas de absorbancia obtenidas para arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) solo en comparación con las correspondientes a arseniato ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) solo, previamente oxidado una solución de  $\text{KMnO}_4$ , para permitir su cuantificación por el método de azul de molibdeno, en iguales concentraciones.



Figuras N° 8, 9 y 10 – Relación entre las absorbancias de  $\text{As}^{\text{V}}$  y  $\text{As}^{\text{III}}$  en presencia de fosfatos (0 – 440  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

De acuerdo con la figura N° 8, 9 y 10, todo el arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) es oxidado y las absorbancias obtenidas son del mismo orden que las correspondientes a soluciones de arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) de iguales concentraciones.

El comportamiento observado se presenta en soluciones con iones fosfatos presentes en concentraciones de 120 y 440  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , y en ausencia de los mismos ( $R^2 > 0.99$ ).

Estos resultados permiten inferir que todo el  $\text{As}^{\text{III}}$  es oxidado a  $\text{As}^{\text{V}}$  y además, la concentración de la solución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), el tiempo y la temperatura de reacción son los óptimos para completar el proceso de oxidación del arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) a arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ), previo a la cuantificación por el método de azul de molibdeno.

Conjuntamente con el estudio de oxidación, se procedió a evaluar la reacción de reducción del arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) a arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) empleando metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) en medio ácido. La transformación de la especie arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) en arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) se evidencia en los espectros entre 400 y 1100 nm, para la reacción de reducción a tiempo 0 - 60 min., ver figura N° 11, por la disminución de la absorbancia del complejo formado por el arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) con el reactivo molibdato a  $\lambda$ : 868 nm.

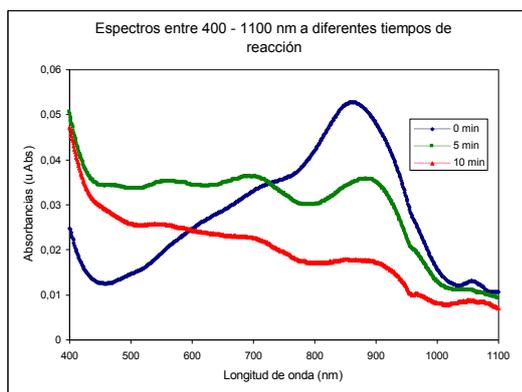


Figura N° 11 – Espectro visible a diferentes tiempos de reacción, para la reducción de  $\text{As}^{\text{V}}$  a  $\text{As}^{\text{III}}$  empleando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  en medio ácido

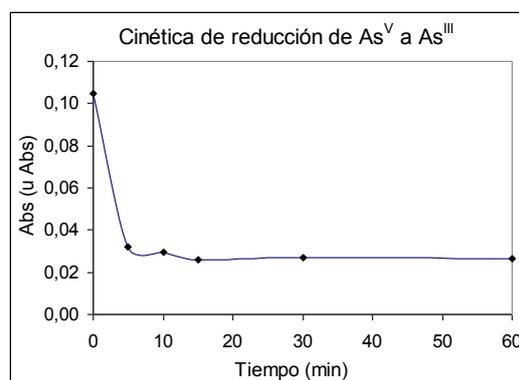


Figura N° 12 – Cinética de reducción de  $\text{As}^{\text{V}}$  a  $\text{As}^{\text{III}}$

Como se aprecia en la figura N° 12, a un tiempo de reacción de 10 minutos prácticamente todo el arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) se redujo a arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ), con la consecuente disminución de la absorbancia, que indica la ausencia de formación del complejo coloreado entre ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) y reactivo molibdeno.

A partir de los 15 minutos de comenzada la reacción y hasta los 60 minutos la absorbancia se mantiene constante, es decir, no se aprecian cambios significativos en la reacción.

Establecidas las condiciones de oxidación y de reducción, se estudió la factibilidad de empleo del método para análisis de un agua sintética, de concentraciones conocidas de arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ), arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) y fosfato, considerando que:

- La absorbancia de una alícuota de la muestra, previamente oxidada, y posteriormente tratada según la técnica espectrofotométrica de Lenoble y col. <sup>[8]</sup>, para la determinación de fosfatos en agua es indicativa de la presencia total de arsénico ( $\text{As}^{\text{total}}$ ).
- La absorbancia de una alícuota de la muestra, previamente reducida, y posteriormente tratada según la técnica espectrofotométrica de Lenoble y col. <sup>[8]</sup>, para la determinación de fosfatos en agua es indicativa de la presencia de fosfatos.

En la figura N° 13 se presentan los espectros entre 400 y 1100 nm de las muestras de agua conteniendo  $250 \mu\text{g.l}^{-1}$  de arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ),  $250 \mu\text{g.l}^{-1}$  de arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) y  $120 \mu\text{g.l}^{-1}$  de fosfato

(línea negra: muestra de agua sintética tratada con solución oxidante; línea roja: muestra de agua sintética tratada con solución reductora; línea azul blanco de reactivos) Se evidencia una diferencia en los valores de absorbancia de acuerdo con la formación de los complejos fosfomolibdato solo (línea roja), fosfomolibdato y arsenomolibdato (línea negra).

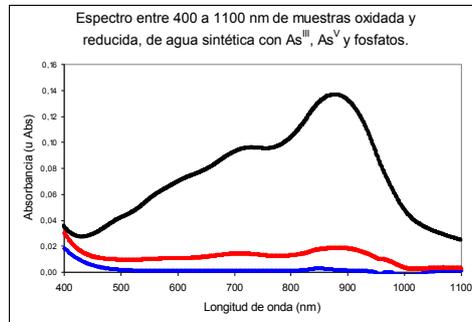


Gráfico N° 13 – Espectros entre 400 y 1100 nm de las muestras de agua conteniendo  $250 \mu\text{g.l}^{-1}$  de arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ),  $250 \mu\text{g.l}^{-1}$  de arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) y  $120 \mu\text{g.l}^{-1}$  de fosfato

A partir del espectro de la muestra acuosa tratada con reactivo reductor, se obtuvo una absorbancia a  $\lambda$ : 868 nm: 0.0199 y 0.0189 ( $n = 2$  determinaciones).

La muestra acuosa tratada con reactivo oxidante presentó una absorbancia a  $\lambda$ : 868 nm: 0.13513 y 0.14574 ( $n = 2$  determinaciones).

Considerando que la absorbancia de la muestra acuosa reducida es producto de la formación del complejo fosfomolibdato, por el fosfato presente, y que además, en esas condiciones todo el arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) se redujo a arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ), despreciándose la formación de complejo arsenomolibdato, se establece la concentración de fosfatos por interpolación de la absorbancia obtenida en la ecuación del gráfico N° 1.

Así la concentración de fosfato determinada por el método es de  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  ( $n = 2$  determinaciones), considerando un porcentaje de recuperación del 83 % respecto de la concentración inicial de fosfato ( $120 \mu\text{g.l}^{-1}$ ).

La absorbancia de la muestra acuosa tratada con solución oxidante es producto de la formación de ambos complejos. Por lo tanto restando la contribución aportada del fosfato es posible la cuantificación de  $\text{As}^{\text{total}}$ .

A partir de la concentración de fosfato calculada, y considerando que las curvas de calibración de As modifican su ordenada al origen de acuerdo con la concentración de fosfatos presentes, se calculó la ordenada al origen acorde a  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  de fosfatos, denominada  $b^*$ , utilizando la ecuación de la figura N° 6 (Relación entre las ordenadas al origen de las ecuaciones para  $\text{As}^{\text{V}}$  en función de las concentraciones de fosfatos ( $0 - 1610 \mu\text{g.l}^{-1}$ ), obteniéndose  $b^* = 0.0193$ .

Dado que  $\text{Abs} = ax + b^*$ , y manteniendo la pendiente constante, despejando  $x$  (concentración de As), se obtiene la concentración de  $\text{As}^{\text{total}}$ .

Los resultados obtenidos para la cuantificación de arsénico total y fosfatos en el agua sintética se presentan en la tabla N° 1.

Muestra Tratamiento	Analito	Absorbancia (u Abs)	Conc. ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Conc. teórica ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ )	Recuperación (%)	Error (*) (%)
Reducción	Fosfato	0,02424	100	120	83	21,3
Oxidación	As Total	0,18982	560	500	112	14,4

(\*) Error de recuperación respecto del valor teórico establecido

Tabla N° 1 – resultados para el análisis de agua sintética

#### 4. CONCLUSIONES

La aplicación del método de azul de molibdeno ha sido optimizada para la determinación de As entre 0 y 2500  $\mu\text{g.l}^{-1}$  en presencia de fosfatos como principal interfiriente. Se estableció que no existe sensibilización del método en la cuantificación, presentando un coeficiente de absorptividad molar constante para concentraciones entre 0 y 1610  $\mu\text{g.l}^{-1}$  de fosfatos.

Igualmente se perfeccionó la técnica de oxidación para la cuantificación de arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) y arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) presentando equivalentes resultados, extensivo a las cuantificaciones a determinaciones realizadas en presencia de iones fosfato.

El estudio cinético demostró la acción del metabisulfito de sodio como agente reductor selectivo, en medio ácido a temperatura ambiente, para que el arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) presente se reduzca a arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ), y permita la cuantificación selectiva de fosfatos.

Se necesitan más experiencias para determinar la relación entre la concentración de reactivo y de arsénico, y el efecto de la presencia de fosfatos en la muestra acuosa.

Los resultados de los análisis efectuados demuestran la factibilidad de empleo de la técnica espectrofotométrica del azul de molibdeno, combinada con reacciones de oxidación y reducción, permitiendo la cuantificación de  $\text{As}^{\text{total}}$  y fosfatos en conjunto, en una muestra de agua sintética, preparada en el laboratorio.

La concentración de  $\text{As}^{\text{total}}$  y fosfatos determinada en las condiciones presentadas permite afirmar la aceptabilidad del método espectrofotométrico de azul de molibdeno modificado, como forma alternativa y económica al análisis instrumental de última generación, más complejo y costoso.

Más estudios son necesarios para lograr determinar  $\text{As}^{\text{total}}$ , especiando arsenito ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) y arseniato ( $\text{As}^{\text{V}}$ ), en aguas reales, y en concentraciones más bajas, para lograr resultados que aseguren la óptima calidad del agua de consumo, de acuerdo con estándares internacionales de aceptación del contenido de arsénico (As).

#### 5. REFERENCIAS

- [1] Bundschuh, J., Pérez Carrera, A. y Litter, M.I. IBEROARSEN CYTED (Ed.) *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. ISBN: 13 978-84-96023-61-1 (2008)
- [2] Sharma, V.K., Sohn, M. *Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation*, Environ. Intern. 35, 743–759 (2009).
- [3] Litter, M.I., Morgada, M.E. y Bundschuh, J. *Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption*, Environ. Pollut. 158, 1105-1118 (2010).
- [4] Litter, M.I., Sancha, A.M. y Ingallinella, A.M. *Tecnologías Económicas para el Abatimiento de Arsénico en Aguas*. IBEROARSEN, CYTED (ed.), Argentina (2010).

- [5] OMS, 2008. *Guidelines for Drinking-water Quality*, 3<sup>ra</sup> ed. WHO (ed.), Ginebra, Suiza.
- [6] Litter, M.I., Armienta, M. A., Farías, S.S. *Metodologías analíticas para la determinación de Arsénico en Aguas y Suelos*. IBEROARSEN, CYTED (ed.), Argentina (2009).
- [7] Meichtry, J.M., Castiglia, M.D., Mugrabi, F. y Reina, F.D., De Seta, E.G., Bressan, S., López, A.R., Domingo, E. “*Remoción de Arsénico en Agua Mediante Materiales de Bajo Costo y Segura Disposición Final*”, 1<sup>er</sup> Congreso Argentina y Ambiente 2012, M. Dos Santos Alfonso y R. M. Torres Sánchez (Editores), Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias pag. 980–985 (2012).
- [8] Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B. y Bollinger, J.C. *Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdenum blue method*. *Talanta* 61, 267–276 (2003).
- [9] Osmond, N.F., *Bulletin Soc. Chim. París* 47 (1887) 745.
- [10] Johnson D.L. y Pilson M.E, *Anal. Chim. Acta* 58 (1972) 289
- [11] Afnor A.. *Determination de la concentration en phosphate - Ammonium molybdate spectrometric method*. Norma ISO 6878-1:1986, Tomo 3, 265–290, París, Francia (1997).
- [12] Sjosten, A., Blomqvist S. *Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate in water*. *Wat. Res.* Vol. 31 N7 pp 1818-1823. Elsevier Science (1997)
- [13] Tsang, S., Phu, F, Baum, M y Poskrebyshev, G. *Determination of phosphate / arsenate by a modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by  $S_2O_4^{2-}$* . *TALANTA* 71 1560-1568 (2009).