

## **Nuevas aplicaciones de la cromatografía iónica en el sector de curtidos**

C. Pérez, A. Bacardit, L. Ollé, M.R. Reyes y J. Font

Escola d'Enginyeria d'Igualada-Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

### **Resumen**

La industria de curtidos utiliza gran variedad de productos químicos en las diferentes etapas del proceso de curtición. Una parte de estos productos son absorbidos por las pieles, mientras que el resto pasan a las aguas residuales contribuyendo algunos de ellos al aumento de la salinidad. Muchos de estos productos químicos presentan un componente aniónico. En el contexto del control de calidad, los laboratorios del sector de curtidos tienen la necesidad de analizar especies aniónicas en diferentes muestras, tales como productos químicos, aguas residuales, baños de diferentes etapas y piel piquelada, curtida y acabada. En otros sectores, la tendencia actual en el análisis de aniones es el uso de técnicas sensibles y rápidas, como la cromatografía líquida de alta resolución.

En este estudio se desarrollan métodos cromatográficos innovadores, con detección ultravioleta indirecta y directa, para la determinación simultánea de los principales aniones de interés en la industria de curtidos (cloruro, sulfato, nitrato, acetato, formiato, fosfato, nitrato, fluoruro y bromuro). Estos métodos se aplican a diferentes muestras.

Se optimiza un método con cromatografía iónica y detección indirecta. La separación se realiza utilizando biftalato potásico como fase móvil.

También se presenta un nuevo método cromatográfico simple, con detección ultravioleta directa y sulfato sódico como eluyente.

*Palabras clave: cromatografía iónica, cromatografía líquida de alta resolución, detección ultravioleta directa, detección fotométrica indirecta, aniones, industria de curtidos.*

## **New applications of ion chromatography in the leather industry**

### **Abstract**

The leather industry uses an assortment of chemicals at different stages of the tanning process. Some of these products are absorbed by the leather, while the others are discharged into waste water. Many of these chemicals have an anionic component. In the context of quality control, laboratories need to analyze anionic species in different samples such as waste floats, waste waters, pickled and wet blue leather, finished leather and chemicals. There is an increasing demand for sensitive and fast methods for the determination of anions, such as high performance liquid chromatography.

This study develops innovative chromatographic methods, with direct and indirect UV detection, for the simultaneous determination of anions of interest in the leather industry (chloride, sulphate, nitrate, acetate, formate, phosphate, nitrate, fluoride and bromide). These methods are applied to various samples.

An ionic chromatographic method with indirect detection is optimized. The separation is performed using potassium biphthalate as mobile phase.

Also it is presented a new robust and simple chromatographic method with direct detection and sodium sulfate as eluent.

*Keywords: ionic chromatography, high performance liquid chromatography, anions, leather industry, indirect detection, indirect photometric detection,*

## **1. Introducción**

Los laboratorios del sector de curtidos tienen la necesidad de analizar especies aniónicas en diferentes muestras. Además, uno de los principales problemas medioambientales en la industria adobera es la elevada salinidad en los vertidos de fábrica. Se determinan aniones debido a que la normativa medioambiental regula el contenido aniónico.

Actualmente los aniones de interés en curtidos se analizan por métodos analíticos clásicos o por métodos instrumentales, diferentes a los cromatográficos, que determinan iones individuales. Los métodos tradicionales implican más lentitud, menos precisión, menos exactitud, mayor consumo de reactivos, más interferencias de matriz y generan más residuos de laboratorio. Aunque existen metodías colorimétricas, potenciométricas, valoraciones redox, etc....para la determinación de los aniones de forma individual, la cromatografía iónica ofrece la posibilidad de determinar de forma rápida, fiable, robusta y simultánea los diferentes aniones de una muestra.

Otros sectores utilizan la cromatografía líquida iónica con detector conductimétrico para el análisis de iones. La mayoría de laboratorios del sector piel también disponen de cromatógrafo de líquidos, aunque con detector ultravioleta (UV), debido a su alta versatilidad. El cromatógrafo de líquidos con detector ultravioleta forma parte del equipamiento estándar de obligada adquisición en un laboratorio de análisis del sector de la piel (análisis de formaldehído y de fungicidas, como el TCMTB). Pero estos laboratorios no utilizan la cromatografía para el análisis de iones porque la detección UV directa no permite el análisis directo de iones no absorbentes, tales como cloruros o sulfatos. Sería necesaria una inversión económica en la adquisición del detector conductimétrico.

En este estudio se inicia el desarrollo de metodología cromatográfica iónica con detector ultravioleta para determinar aniones absorbentes y no absorbentes en el sector de curtidos. Los aniones que se estudian son: cloruro, fluoruro, sulfato, fosfato, nitrato, nitrito, bromuro, acetato y formiato. Aunque los iones fluoruro, bromuro y nitrito no son de interés en curtidos, también se investigan para asegurar que no interfieren en la determinación de los otros analitos. Se abren dos líneas de investigación, diferenciadas en el sistema de detección, la detección UV indirecta y la detección UV directa:

### *a) Detección ultravioleta directa*

Los detectores UV miden directamente la absorbancia de analitos que presentan un grupo cromóforo. La cromatografía iónica con detección UV directa permite determinar aniones absorbentes (tales como nitrato, nitrito y bromuro). Se utiliza una fase móvil no absorbente y cuando eluye el analito se produce un incremento de absorbancia que se manifiesta en forma de pico en el cromatograma. El detector que se utiliza en este trabajo es un detector de barrido de diodos, conocido como PDA (detector de fotodiodos array). Es capaz de proporcionar información tridimensional, es decir, valores de absorbancia, longitud de onda y tiempo. Permite la medida simultánea a todas las longitudes de onda y proporciona espectros completos para cada longitud. Este hecho posibilita detectar a cada analito a la longitud de onda óptima porque se pueden seleccionar, en cada caso, las condiciones más adecuadas para la detección [1]. En esta línea de investigación se estudian aniones absorbentes (bromuro, nitrito y nitrato) y poco absorbentes (acetato y formiato).

*b) Detección ultravioleta indirecta*

La detección ultravioleta indirecta está indicada para iones que no absorben en el rango UV-VIS (cloruro, sulfato, fosfato, fluoruro), aunque también permite el análisis de aniones absorbentes. Se fundamenta en el uso de eluyentes que presentan una absorción constante e intensa en el ultravioleta. De esta forma, durante el proceso cromatográfico, el detector UV mide la disminución en la absorción de fondo causada por los analitos no absorbentes. Este tipo de detección permite utilizar la misma instrumentación que la detección directa y tan solo requiere la modificación de la fase móvil [2, 3, 4, 5, 6]. En este trabajo se estudian, mediante detección indirecta, la determinación simultánea de los aniones cloruro, fluoruro, fosfato, sulfato, nitrato, nitrito y bromuro. También se detectan formiato y acetato.

En definitiva, el presente estudio abre un camino, todavía no explorado, hacia la aplicación de la cromatografía iónica en el control de la salinidad y en el análisis de iones en el sector de curtidos. Supondrá un progreso en las posibilidades de análisis de un laboratorio del sector piel porque podría determinarse la salinidad por cromatografía en un único análisis y sin la necesidad de hacer una inversión en un detector conductimétrico. Se dará más rendimiento a la técnica cromatográfica sólo cambiando la columna, puesto que el instrumental necesario en cromatografía iónica para determinar aniones es un cromatógrafo típico de líquidos con una columna aniónica.

## **2. Desarrollo experimental**

### **2.1. Instrumental y material**

-Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) con inyector automático y detector UV: Water Cromatógrafo líquido ALLIANCE 2695 Separations Module de Waters equipado con un detector Photodiode Array (PDA) 2996 de WATERS.

-Columna de separación: IC-Pak A HR (High Resolution) de la casa comercial Waters. Específica para la separación y cuantificación de aniones como fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato. Características de la columna: Dimensiones 4,6x75 mm. Tamaño de partícula 6µm. Capacidad 30±3 µeq/mL. El material de relleno es una resina de polimetacrilato con grupos funcionales amonio cuaternario. Algunas recomendaciones básicas durante el trabajo con esta columna:

- No permite el uso de metanol ni tetrahidrofurano.
- La concentración de solventes orgánicos no debe exceder el 20%.
- No puede superarse un 12% de acetonitrilo.
- Utilizar un absorbente de dióxido de carbono si se trabaja a pH superiores a 9.

-pH-metro CRISON GLP 22

-Filtros de disco para HPLC 0'45 µm

### **2.2. Reactivos**

Agua ultra pura obtenida por el proceso Milli-Q de Millipore, acetonitrilo (calidad HPLC), patrones multielementos de 1000 mg/l en F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Br<sup>-</sup> y de 1000 mg/l Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (de la casa comercial Merck), ftalato ácido de potasio (Panreac PA), hidróxido potásico (Panreac PA), sulfato sódico (Panreac PA), nitrato sódico (Panreac PA), nitrito sódico (Panreac PA), ácido fórmico (Panreac PA), ácido acético (Panreac PA), tetraborato sódico (Panreac PA), ácido D-glucónico (Sigma Aldrich), glicerina (Panreac PA), hidróxido de litio (Panreac PA).

### **2.3. Desarrollo de metodología con cromatografía iónica y detección UV indirecta**

Se estudia la influencia de los principales parámetros que afectan la separación cromatográfica. El objetivo es optimizar las condiciones que permitan determinar simultáneamente y en un menor tiempo los aniones cloruro, fluoruro, fosfato, sulfato, nitrato, nitrito y bromuro.

Se proponen las condiciones cromatográficas óptimas y se aplica el método a diversas muestras reales.

Se utiliza biftalato potásico como fase móvil absorbente porque otros autores, en sectores diferentes a curtidos, la han utilizado con éxito en la determinación de algunos aniones por cromatografía iónica y electroforesis capilar con detección indirecta [7,8]. La elección de los solventes, agua y acetonitrilo, así como su proporción se ha realizado teniendo en cuenta las recomendaciones indicadas por el fabricante de la columna (apartado 2.1).

La preparación de la fase móvil se hace a partir una disolución madre 0'1M en biftalato potásico. Los porcentajes de acetonitrilo están expresados en V/V. El pH de la fase móvil se ajusta al final, en la disolución ya enrasada, con pHmetro y con disoluciones 1 M y 0'5 M de hidróxido potásico (la más diluida para el ajuste final). A continuación, el eluyente se filtra con un filtro de disco para HPLC de 0'45 µm.

Las pruebas preliminares realizadas demuestran la viabilidad de la detección indirecta, permiten establecer la puesta a punto de la columna y definir unas condiciones iniciales de trabajo. Se necesita un equilibrado inicial mínimo de 30 minutos para conseguir una línea de base plana. En todas las pruebas se trabaja a un flujo de 0'9 mL/min y a una longitud de onda de 260 nm:

- Autores que han evaluado la relación flujo/separación cromatográfica, han concluido que valores elevados de flujo disminuyen el tiempo de retención [9]. (El valor de flujo 0'9 mL/min, corresponde al 90% máximo permitido por la columna).
- Se observa la imposibilidad de trabajar a longitudes de onda inferior a 254 nm debido a un exceso de ruido que no permite distinguir entre los picos de los analitos en el cromatograma. Este dato también ha sido observado en otras publicaciones [7,8,9].

Los volúmenes de inyección son 20 µL en todas las pruebas y las inyecciones se realizan por duplicado.

### 2.3.1. Influencia de los principales factores que afectan la separación

Se estudia la influencia de los principales factores que afectan la separación de los aniones: temperatura, concentración de acetonitrilo en la fase móvil, pH de la fase móvil, concentración de biftalato potásico.

#### a) Influencia de la temperatura:

Se cromatografía un patrón multicomponente de concentración del orden de 40 ppm en cada anión (fosfato, fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, sulfato) a diferentes valores de temperatura (24, 27 y 30°C). Se utiliza biftalato potásico 2mM con un 8% (V/V) de acetonitrilo y pH 5'22. Se repite el estudio con porcentajes de acetonitrilo del 6% y 8%.

En ningún caso se aprecian diferencias importantes en el tiempo de retención de los aniones. El gráfico 1 refleja los resultados obtenidos con un 8% de acetonitrilo.

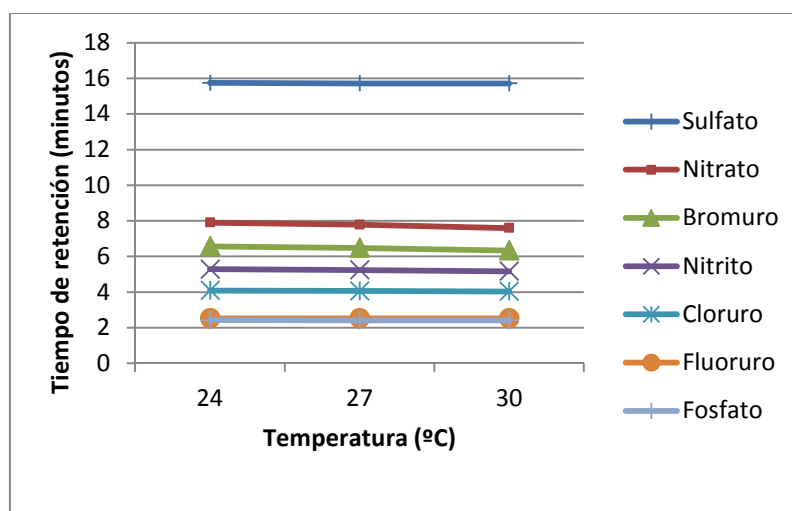


Gráfico 1. Variación del tiempo en función de la temperatura (fase móvil hidrogeno ftalato de potasio 2mM con un 8% de acetonitrilo y pH 5'22)

Las condiciones de trabajo utilizadas en este apartado no permiten separar los aniones fluoruro y fosfato.

Aunque la temperatura no afecta al tiempo de retención, se recomienda un control de este parámetro para conseguir resultados más reproducibles. Se opta por la temperatura de 30°C porque es más fácil reproducirla en las diferentes épocas del año. (El cromatógrafo dispone de horno con sistema de calefacción pero no de refrigeración).

#### b) Influencia del contenido de acetonitrilo de la fase móvil

Se evalúan tres fases móviles, todas a una concentración 2mM de ftalato ácido de potasio, contenidos crecientes de acetonitrilo (6%, 8% y 10%.) y pH final 5'00. En cada ensayo se cromatografía por duplicado un patrón multicomponente de concentración del orden de 40 ppm en cada anión (fosfato, fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, sulfato). El gráfico 2 muestra los resultados obtenidos.

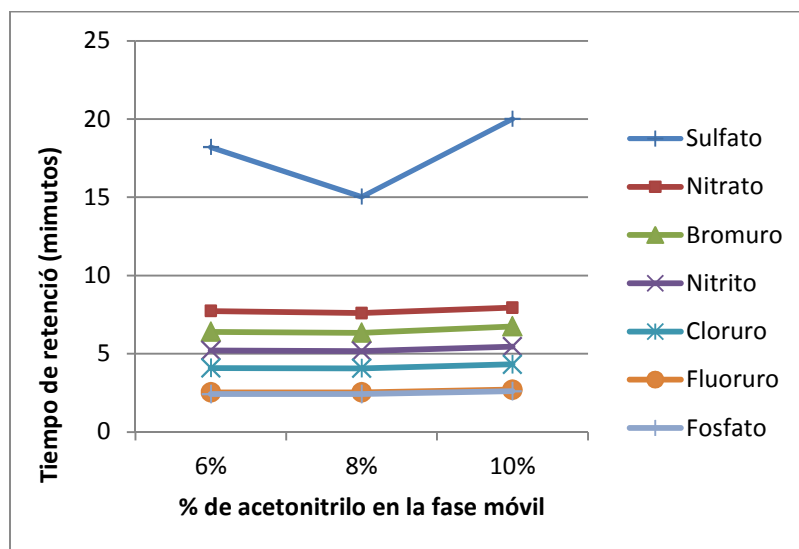


Gráfico 2. Representación gráfica de la variación del tiempo de ftalato ácido de potasio al 10% de acetonitrilo, pH 5 i a 30°C

El rango de valores de acetonitrilo estudiado produce pocas diferencias en los tiempos de retención. En ninguna de las pruebas se consigue la separación entre fosfato y fluoruro. Se recomienda un 8% de acetonitrilo para conseguir el menor tiempo de análisis.

Se repite el experimento a pH 5'22, observándose la misma tendencia en los resultados.

### c) Influencia del pH de la fase móvil

Se preparan fases de biftalato potásico 2mM y 10% de acetonitrilo a diferentes valores de pH (5'00, 5'22, 6'50). Se cromatografía siempre un patrón multicomponente de concentración del orden de 40 ppm en cada anión (fosfato, fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, sulfato). Se evidencia que a pH 6'5:

- Tiene lugar la separación de todos los analitos (incluso fluoruro y fosfato) y con una resolución superior a 1'5 entre cada dos picos consecutivos.
- Disminuye el tiempo de retención de todos los aniones (excepto el del fosfato, que permanece invariable).



Se muestra el cromatograma obtenido a pH 6'5 (fig.1) y el efecto del pH sobre el tiempo de retención (fig. 2).

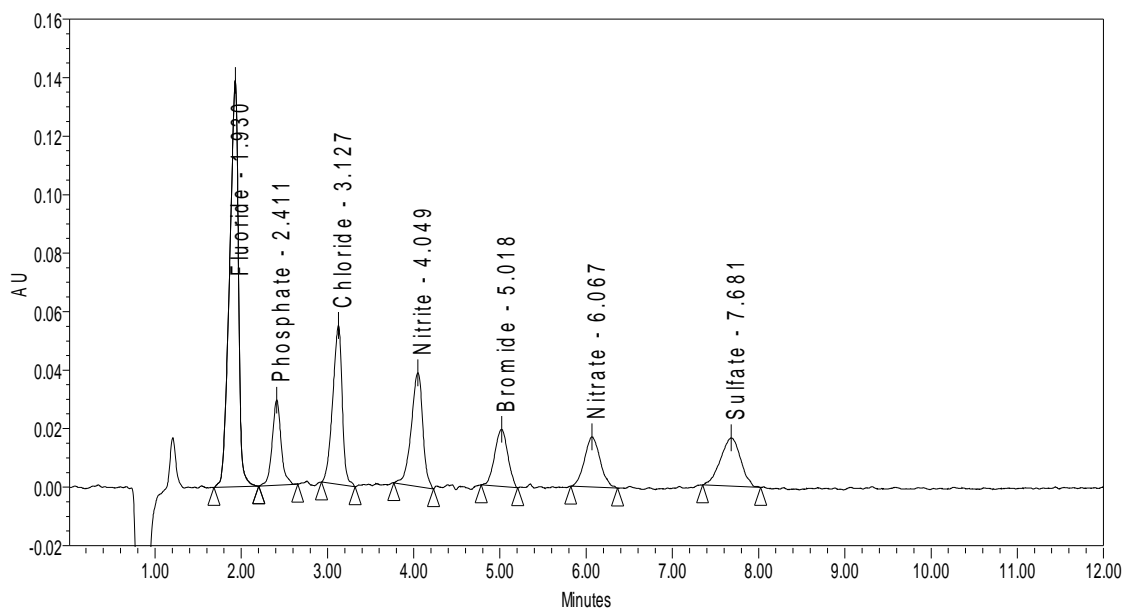


Figura 1. Cromatograma obtenido con la fase móvil 2mM en ftalato ácido de potasio al 10% de acetonitrilo (v/v) a 30°C

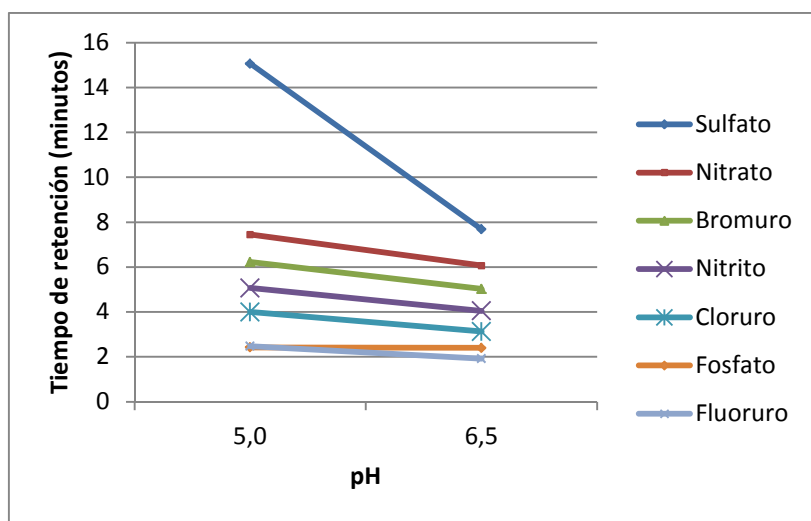


Gráfico 3. Influencia del pH sobre el tiempo de retención (fase móvil 2mM en ftalato ácido de potasio y 10% acetonitrilo)

d) Influencia de la concentración de la especie absorbente en la fase móvil

Se cromatografía un patrón multianión de 40 ppm en cada anión (fosfato, fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, sulfato) utilizando fase móvil biftalato a diferentes valores de

concentración y de pH: 1mM con 8% acetonitrilo y pH 5'46, 1mM con 8% de acetonitrilo y pH 6'18, 2mM con 10% acetonitrilo y pH 6,5.

El gráfico 4 compara los tiempos de retención de las fases móviles que han permitido la separación de todos los iones. Las pruebas realizadas a la concentración 1mM y pH 5'4 no permiten la separación total de los analitos fosfato y fluoruro.

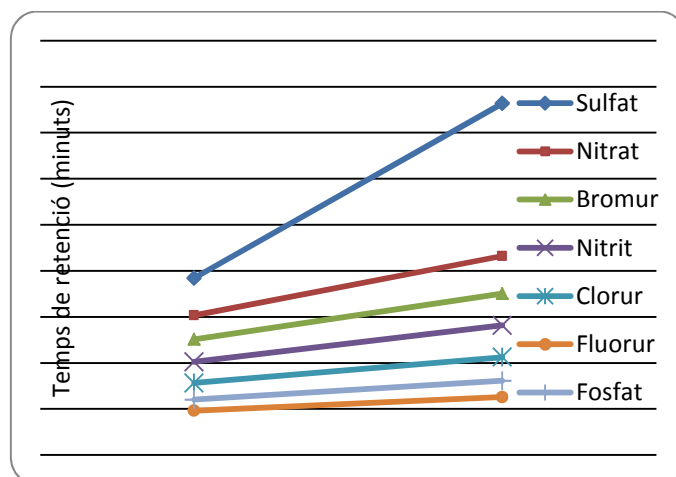


Gráfico 4. Efecto de la composición de la fase móvil sobre el tiempo de retención

La concentración 2 mM de biftalato a pH 6'5 consigue menor tiempo total de análisis (7'7 minutos frente a los 15 minutos obtenidos con el eluyente 1mM a pH 6'18). Sin embargo, el eluyente 1mM en biftalato proporciona mejor límite de detección (produce menos ruido en el cromatograma). La tabla 1 recoge los límites de detección [10] de los aniones cloruro, nitrato y fosfato a las dos concentraciones de biftalato.

Límite de detección (mg/L)	Fase móvil 1mM Biftalato potásico, 8% ACN, pH 6'18 (260nm)	Fase móvil 2mM Biftalato potásico, 8% ACN, pH 6'18 (260nm)
Cloruro	0'30	1'24
Nitrato	0'89	2'98
Fosfato	1'25	3'22

Tabla 1. Límites de detección de cloruro, nitrato, y fosfato con dos fases móviles a diferente concentración de la fase absorbente

### 2.3.2. Propuesta de las condiciones cromatográficas óptimas

Los resultados obtenidos en el apartado anterior permiten proponer dos condiciones cromatográficas óptimas, dependiendo de la necesidad de priorizar menor tiempo de análisis o mayor sensibilidad (tabla 2).

<b>Temperatura de la columna</b>	30 ±1° C
<b>Fase móvil</b>	<b>Menor tiempo:</b> 2mM en biftalato potásico y 8 % de acetonitrilo a pH final 6,5 (ajustado con pH-metro y con KOH 1M y 0'5 M)
	<b>Mayor sensibilidad:</b> 1mM en biftalato potásico y 8% de acetonitrilo a pH final 6,18 (ajustado con pH-metro y con KOH 1M i 0'5 M)
<b>Longitud de onda</b>	260 nm
<b>Volumen de inyección</b>	20 µL
<b>Flujo</b>	0,9 mL/minuto

Tabla 2. Condiciones cromatográficas óptimas

### 2.3.3. Aplicaciones del método

El método se ha aplicado con éxito en la determinación de aniones en muestras de piel. Actualmente se está trabajando en la optimización del proceso de extracción de los aniones de la piel para poder cuantificarlos.

También se ha conseguido determinar con éxito el tipo y cantidad de impurezas (cloruros y sulfatos) en diversos ácidos fórmicos comerciales.

Se prevé ampliar las aplicaciones de la metodología a la cuantificación de aniones en muestras reales tales como efluentes de curtidos, rebajaduras destinadas a la producción de fertilizante, productos químicos utilizados en curtidos (colorantes, tensoactivos, curtientes sintéticos, dispersantes, engrasantes....)

### 2.4. Desarrollo de metodología con cromatografía iónica y detección UV directa

Los aniones absorbentes en esta región del espectro que se estudian son: nitrato nitrito, bromuro, formiato y acetato.

Se comparan dos fases móviles, borato-gluconato frente a sulfato sódico. La primera es la fase móvil estándar más recomendada en la bibliografía, y la segunda es una novedad

propuesta en este trabajo. Se decide investigar el sulfato sódico porque se conoce que ha proporcionado buenos resultados en electroforesis capilar [11,12], y es un reactivo económico y habitual en cualquier laboratorio.

#### **2.4.1. Evaluación de la fase móvil borato-gluconato**

Las condiciones cromatográficas de trabajo utilizadas son comunes a todas las pruebas realizadas con este eluyente y son una adaptación de las condiciones que aparecen en la bibliografía [13].

Se trabaja en régimen de elución isocrático a 0'9 mL/minuto con una fase móvil 0'011 M de borato sódico y 0'0015 M de gluconato de litio con un 12% de acetonitrilo preparada según el manual de especificaciones de la columna IC-Pak. El volumen de inyección es 15 µL, la longitud de onda seleccionada para la detección 210 nm y la temperatura de la columna 30°C.

##### *2.4.1.1. Pruebas preliminares*

Se realizan pruebas para determinar la eficacia de la separación de los analitos. Se inyectan por duplicado patrones individuales de nitrato, nitrito, acetato y formiato a una concentración de 10 ppm.

Los tiempos de retención que se obtienen son 4'7 minutos para el nitrito y 7'0 minutos para el nitrato. Pero no se consigue identificar los aniones orgánicos (formiato y acetato).

##### *2.4.1.2. Linealidad*

La linealidad es la medida de la proporcionalidad entre la concentración del analito y la respuesta instrumental.

Se comprueba la linealidad para los aniones nitrato y nitrito en el intervalo de concentraciones de 0'5 a 26 ppm.

Se construyen las rectas de calibración para la cuantificación de nitratos y nitrito. Las inyecciones de cada patrón se realizan por duplicado. Los coeficientes de correlación de las rectas de regresión que se obtienen para cada anión son superiores a 0'99995.

**2.4.2. Evaluación de una nueva fase móvil, el sulfato sódico**

**2.4.2.1. Pruebas preliminares**

Los ensayos previos permiten proponer las condiciones cromatográficas y valorar las posibilidades que ofrece el sulfato sódico como eluyente en cromatografía.

Se trabaja en las siguientes condiciones:

-Fase móvil 1mM en sulfato sódico, 8% (V/V) de acetonitrilo y pH final 6'80: Se prepara a partir de una disolución madre 1 M en sulfato sódico. El pH se ajusta al final, en la disolución ya enrasada, con pHmetro y con una disolución 0'5 M de hidróxido potásico. A continuación, el eluyente se filtra con un filtro de disco para HPLC de 0'45 µm.

-Volumen de inyección 15 µL

-Temperatura de la columna 30°C

-Longitud de onda: 210 nm para nitrato y nitrito y 202 nm para acetato y formiato

Se inyectan por duplicado patrones individuales de nitrato, nitrito, formiato y acetato a concentraciones aproximadas de 40 ppm. Los tiempos de retención obtenidos para cada anión se muestran en la tabla 3.

<b>Analito</b>	<b>Tiempo de retención en minutos</b>
<b>Nitrato</b>	14'33
<b>Bromuro</b>	11'32
<b>Nitrito</b>	8'323
<b>Formiato</b>	4'049
<b>Acetato</b>	3'144

Tabla 3. Tiempos de retención para diferentes aniones con la fase móvil 1 mM en sulfato sódico, 8% de acetonitrilo y pH final 6'80

Se observa que el eluyente sulfato sódico permite la detección de los aniones estudiados.

#### 2.4.2.2. Linealidad

Se comprueba la linealidad para los aniones nitrato, nitrito, formiato y acetato. El intervalo de concentraciones utilizado en la construcción de las rectas de calibración es de 0'5 a 26 ppm para el nitrato y el nitrito y de 4 a 35 para los aniones acetato y formiato.

El volumen de inyección es 15 µL para los aniones inorgánicos y 20 µL para los orgánicos. (Las demás condiciones son las que aparecen en el apartado 2.4.2.1). Las inyecciones de cada patrón se realizan por duplicado. Los coeficientes de correlación de las rectas de regresión que se obtienen son superiores a 0'9999 en todos los casos.

#### 2.4.2.3. Comparativa de las linealidades obtenidas con los dos eluyentes

En gráfico 5 se representan las rectas de calibración obtenidas para el anión nitrato con las dos fases móviles estudiadas. Se evidencia la superposición de las dos rectas, hecho que indica que los dos métodos proporcionen la misma sensibilidad de calibración.

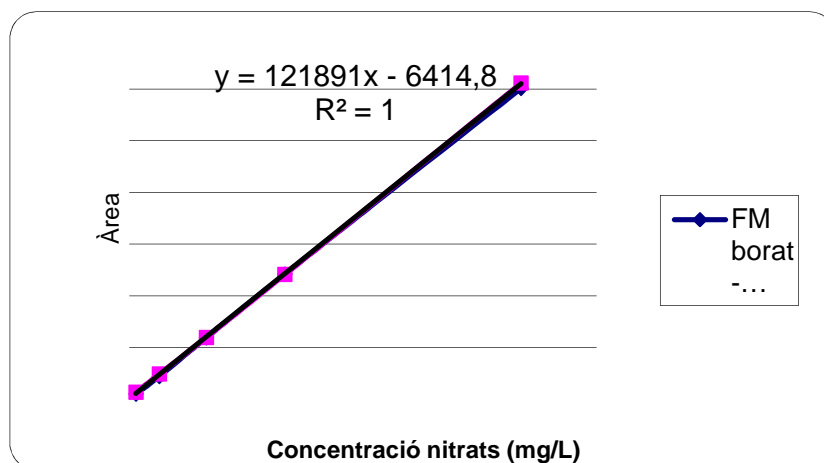


Gráfico 5. Comparativa de las rectas de calibración para el anión nitrato con las fases móviles sulfato sódico y borato-gluconato

Las rectas de calibración para el anión nitrito con cada uno de los eluyentes, borato-gluconato y sulfato sódico, también se superponen.

#### 2.2.2.4. Aplicaciones del nuevo método con sulfato sódico como fase móvil

##### a) Determinación de formiato en ácidos fórmicos comerciales

El método se aplica a tres muestras de ácido fórmico comercial de concentraciones 85'9%, 85'5% y 85'0% (m/m) respectivamente. Estos valores de concentraciones indicados en la etiqueta se han obtenido por valoración ácido-base.

Las muestras requieren dilución porque el contenido en anión formiato sobrepasa el intervalo establecido en el método. De cada muestra se preparan dos diluciones del orden de 10 y 25 ppm. Se procede de la siguiente forma:

-Pesar con exactitud unos 0'2500 g de la muestra y enrasar en matraz aforado a medio litro (disolución A).

-Diluir la disolución A 1:20 (concentración final del orden de 25 ppm).

-Diluir la disolución B 1:50 (concentración final de 10 ppm).

Se inyectan por duplicado 20  $\mu$ L de las muestras de ácido diluidas en las condiciones del apartado 2.4.2.1. Las áreas obtenidas para cada pico se interpolan en la recta de calibración construida en las mismas condiciones de trabajo.

En las tres muestras analizadas se obtienen porcentajes de ácido fórmico similares a los valores teóricos, pero ligeramente inferiores a los de la etiqueta. Este hecho es lógico porque con cromatografía iónica sólo se analiza el ácido fórmico, mientras que la valoración de neutralización determina la acidez total presente en una muestra. El método volumétrico está expuesto a las interferencias de las trazas de otros ácidos, mientras que el cromatográfico es específico del ácido fórmico.

#### *b) Determinación de nitratos en aguas de interés ambiental*

Se realiza un estudio en diferentes puntos del río Anoia para determinar si las industrias de curtidos igualadinas contribuyen al aumento de los niveles de nitratos de las aguas de río Anoia. Se comparan durante un periodo de 4 meses los resultados de las muestras del río antes y después de la salida de la depuradora de Vilanova. También se midió en las mismas fechas el contenido en nitrato de una fuente de Montbui rodeada por campos de cereales.

Las muestras se diluyen 3'5 veces y se cromatografían 15  $\mu$ L por duplicado en las condiciones del apartado 2.4.2.1. Las áreas obtenidas para cada muestra se interpolan en la recta de calibrado construida en las mismas condiciones de trabajo.

Los resultados permiten concluir que la actividad curtidora no produce incrementos significativos de nitratos en las aguas del río Anoia, y que el agua de la fuente analizada

tiene un contenido substancialmente superior al del río, probablemente por la influencia de los fertilizantes utilizados en el abono de los campos del entorno.

### **3. Conclusiones**

#### *a) Metodología con detección UV indirecta*

-Se demuestra la viabilidad de la cromatografía iónica con detección UV indirecta para la determinación de aniones orgánicos e inorgánicos absorbentes y no absorbentes.

-Se optimizan las condiciones cromatográficas para la determinación simultánea de siete aniones inorgánicos. (Se aprecia que los factores más influyentes en la separación y en el tiempo de retención son la concentración y el pH de la fase móvil).

-La metodología desarrollada se aplica con éxito a una muestra de piel y a la determinación de impurezas en diversos ácidos fórmicos comerciales.

#### *b) Metodología con detección UV directa*

-El nuevo método propuesto, con sulfato sódico como eluyente, permite detectar y cuantificar nitrato, nitrito, formiato y acetato. También detecta bromuro.

-El sulfato sódico como eluyente proporciona la misma sensibilidad de calibración, en el caso de nitratos y nitritos, que la fase móvil borato-gluconato. El eluyente sulfato sódico se presenta como más económico y de más fácil preparación.

-El eluyente borato-gluconato resuelve el nitrato y el nitrito a menores tiempos de retención, pero no identifica formiato y acetato.

-El método con sulfato sódico se aplica con éxito al análisis de nitratos en muestras de aguas de interés ambiental y en el análisis de formiato en ácidos fórmicos comerciales.

### **Agradecimientos**

En la realización de parte del presente trabajo se ha contado con la valiosa participación de los estudiantes Anna Solà y Roger Molina, la cual queremos agradecer públicamente.



#### **4. Bibliografía**

1. **Beltran, J. et alt.** Analisis de residus de plaguicidas en productos agroalimentarios por tecnicas cromatograficas. *Cromatografía y técnicas afines*. 1990, vol.11, num.1 p.11-20. [en línea]. [consulta:25/09/10]. Disponible a: [www.secyta.org/secyta/ficheros/boletin/file?file\\_id=32](http://www.secyta.org/secyta/ficheros/boletin/file?file_id=32)
2. **Skoog, D. i J., Leary.** *Análisis Instrumental*. 4ªed. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A, 1995.
3. **Harris D. C.** Analisis químico cuantitativo. 3a edición. México:Grupo Editorial Iberoamericano,1992,p. 52,85-90,671-684.
4. **Small, H.** *Ion Chromatography*.New York:Plenum Press,1989, p .195-204.
5. **Gennaro, A.R.** *Remington Farmacia*. Ed. Médica Panamericana, 2003. p.707.
6. **Shen, X. and Sterling A** .Indirect Photometric and fluorometric Detection in High-Performance Liquid Chromatography: A Tutorial Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2007, vol.37, num. 2, p.107-126.
7. **Fung, Y.; Dao,K.L.** Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development. *Analytica Chimica Acta*,1995, vol.315,p. 347–355.
8. **Fung Y.S.; Dao,L.** Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography. *Analytica Chimica Acta*.1996,vol. 334, p.51–56.
9. **Natishan T. K.; Sajonz P.** Acetate and chloride determination by ion exchange HPLC with indirect photometric detection and its application to a beta-metilcarbapenem antibiotic. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* ,2001,vol. 24, num.15 p .2583-2599.
10. **Guiochon G.; Guillemin C.** *Quantitative gas chromatography*. Ed. Elsevier, 1988, p.403.
11. **Font, J.; Hinojosa, D.** Determinación de aniones por electroforesis capilar. *Bol.AQEIC*, 1996, nº47, p.35.
12. **Hinojosa D.** Determinació d'anions per electroforesi capilar. UPC. Projecte final de carrera. EUETII.
13. **Waters.** Waters Alliance Systems for Ion Chromatography (IC) Analysis [en línea]. [Consulta:10/01/2010].Disponible a:<http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720000138en.pdf>