

|       |    |         |         |      |
|-------|----|---------|---------|------|
| ZUBÍA | 10 | 161-168 | Logroño | 1992 |
|-------|----|---------|---------|------|

## DETERMINACIÓN DE SULFUROS EN AGUAS MINEROMEDICINALES DE LA RIOJA\*

**J. Sanz Asensio\*\***  
**S. Cabredo Pinillos\*\***  
**S. de Marcos Ruiz\*\***  
**J. Galbán Bernal\*\*\***

### RESUMEN

*En este trabajo se aplica un método analítico a la determinación de sulfuros en muestras de aguas mineromedicinales ("aguas sulfurosas") procedentes de la Comunidad Autónoma de La Rioja. El método analítico utilizado se basa en la técnica combinada generación de sulfuro de hidrógeno-espectrofotometría de absorción molecular uv-visible con detección diode array.*

*Palabras clave: Espectrofotometría de Absorción Molecular. Sulfuros. Sulfuro de hidrógeno. Aguas naturales.*

*In this paper, a method for determining sulphides by gas phase generation-uv-visible molecular absorption spectrometry with diode-array detection in "natural waters" of La Rioja (Spain) is applied.*

*Key words: Molecular Absorption Spectrometry. Sulphides. Hydrogen sulphide. Natural waters.*

### 0. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas relacionados con el medio ambiente que más ha preocupado, y sigue preocupando en la actualidad, es la calidad y potabilidad de las aguas,

\* Recibido el 20 de marzo de 1991. Aprobado el 20 de febrero de 1993.

\*\* Dpto. de Química (Química Analítica). Edificio de Ciencias. Universidad de La Rioja. Logroño.

\*\*\* Dpto. de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. Zaragoza.

tanto de las naturales como de las de consumo doméstico o industrial. Para poder considerar, con el suficiente rigor, la salubridad de un agua es necesario hacer un exhaustivo estudio analítico de todos aquellos parámetros tanto químicos como biológicos, que puedan ser considerados, o como precursores o como causantes de posibles problemas de intoxicación o de trastornos fisiológicos.

Hasta hace relativamente pocos años, eran muy pocos los parámetros químicos que se estudiaban con objeto de establecer la calidad y utilización de las aguas; además las especies que se determinaban, si bien eran importantes, realmente no reflejaban con exactitud la posible problemática que podía presentar un determinado efluente. En los últimos años se está empezando a notar una tendencia a modificar los análisis, en el sentido de dirigirlos hacia la obtención de otros parámetros que, con mejor criterio, puedan ser auténticamente indicadores del estado de las aguas: en este sentido empiezan a publicarse, en los análisis de control niveles de concentración de sustancias como amoníaco, litio, silice, fluor (y en general halogenuros) y sales derivadas del azufre (sulfuros, sulfitos, polisulfuros, tiocianatos), mientras que otros parámetros como sodio, potasio o metales alcalino-térreos empiezan a considerarse, si bien importantes, no tan decisivos.

Aunque la determinación de ciertos parámetros en una muestra de agua es importante, es más importante, si cabe, saber realmente en qué forma química se encuentra una determinada especie en una muestra real. Es sobradamente conocido que la ingestión de determinados compuestos químicos, como el arsénico, considerados tradicionalmente como altamente tóxicos, puede realizarse sin peligro, en función de la forma química en la que éste se ingiera, ya que en algunos casos el arsénico y elementos similares, son eliminados por el organismo sin sufrir procesos de metabolización o absorción. En este mismo contexto, por ejemplo, las denominadas "aguas sulfurosas" (que parecen poseer propiedades medicinales), se caracterizan por un contenido anormalmente alto de iones sulfuro; si por modificación del pH el  $S^{2-}$  se transformara en  $H_2S$ , estas aguas no sólo perderían sus propiedades sino que incluso serían extraordinariamente peligrosas para la salud humana. Es por tanto necesario aportar la mayor cantidad posible de información fiable, no sólo sobre el contenido de las especies en el agua, sino también sobre la forma química en la que éstas se encuentran.

En este artículo en concreto se estudia una especie de azufre, sulfuros, en un tipo de agua también muy singular, las llamadas "aguas sulfurosas". En la Comunidad Autónoma de La Rioja existen un gran número de fuentes, la mayoría sin explotar, aunque en su día tuvieron gran auge.

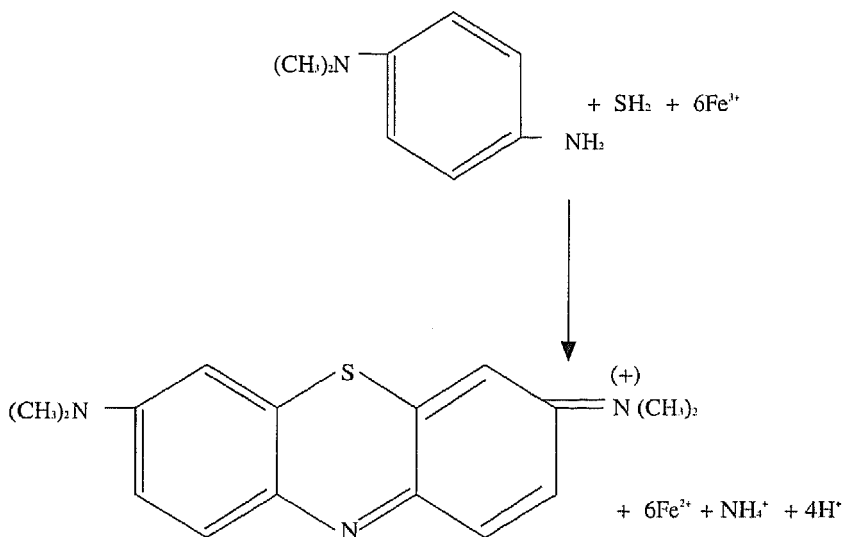
En la bibliografía constan análisis del año 1846 referentes a los baños de Grávalos. En 1984, el Sr. Sánchez Lozano cita las propiedades curativas del agua de una fuente situada a tres kilómetros de Cervera, aguas abajo del río Alhama.

Aunque estos dos manantiales eran en su tiempo los más importantes de la región, también se citan en la bibliografía otras fuentes utilizadas en menor grado. Este es el caso de La Pazana (aún en explotación), y de la fuente de las "aguas podridas" de Navajún.

## DETERMINACIÓN DE SULFUROS EN AGUAS MINEROMEDICINALES DE LA RIOJA

El Sr. D. J.M. Aránzazu cita otras fuentes de estas características: en Pedroso, la fuente Piojosa; en Alcanadre, la fuente San Martín; en Aguilar de Río Alhama, la fuente Podrida; en Cornago, la del mismo nombre; en Igea, otra de igual nombre; en Cervera de Río Alhama, la fuente de la Mina y en Hinestrillas, la fuente de las Balsas.

Quizás el método más utilizado para la determinación de sulfuro por Espectrofotometría de Absorción Molecular (EAM) sea el basado en la utilización del Fe(III) y la paminodimetilanilina. En este método hay involucrada, por una parte, una reacción de reducción del Fe(III) y, por otra, una reacción de condensación de dos moléculas del reactivo a través de un grupo azufre (que proviene del analito), para formar el colorante azul de metileno. La reacción es la siguiente:



El método de análisis que se utiliza en este trabajo se conoce como Espectrofotometría de Absorción Molecular en Fase Gas (GPMAS). Esta técnica analítica está basada en la formación de moléculas volátiles desde analitos en disolución a temperatura ambiente.

Las primeras aplicaciones analíticas de la GPMAS fueron desarrolladas independientemente por Cresser y Syty, cuyos trabajos se orientaron hacia la determinación de sustancias de carácter no metálico. Entre los estudios de Cresser (1977, 1978) se encuentra la determinación de amonio, nitratos y sulfuros (por generación de H<sub>2</sub>S para el último y el NH<sub>3</sub> para las especies nitrogenadas), y entre los de Syty (1976, 1979, 1980, 1981, 1983) se puede mencionar la determinación de bromuros, yoduros, sulfuros, nitritos, cianuros y sulfitos (mediante generación de Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ClNO, NH<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub> respectivamente).

En un intento de dar un paso más en la aplicación de la GPMAS. Sanz y colab., en una serie de trabajos precedentes, han publicado procedimientos analíticos para la determinación de Sb (1988), Se (1988) y Ge (1990) por esta técnica tras la generación de estibina, seleniuro de hidrógeno y germanano respectivamente, utilizando para ello las posibilidades que ofrece el espectrofotómetro con detector de fotodiodos. Las innovaciones más importantes que presenta este método frente a los ya mencionados de Cresser y Syty son: una mayor rapidez en la determinación y la posibilidad de obtener simultáneamente todo el espectro de absorción molecular del analito.

## I. PROCEDIMIENTO OPERATIVO

Para la realización del presente trabajo se ha utilizado la siguiente instrumentación:

\* Espectrofotómetro de Absorción Molecular (UV-VIS) HP 8451A, con detector de fotodiodos que lleva incorporado un microprocesador HP 85, y los siguientes periféricos: consola HP 98155A, impresora HP Think Jet, unidad de disco HP 9121 y plotter HP 7475A.

\* Célula de cuarzo de flujo continuo, de 1 cm. de paso de luz (Hellma 174QS).

\* Balanza analítica de precisión METTLER H-10 y granatario METTLER P1210.

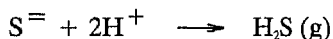
\* Ordenador MACINTOSH para el tratamiento de datos y obtención de gráficas.

El método de análisis se basa en generar el volátil desde un sistema exterior, transportarlo al espectrofotómetro y allí obtener la señal analítica transitoria correspondiente. En un trabajo publicado por Sanz y col. (1992) se hace un estudio de la optimización de todos los parámetros que afectan a la generación y determinación de sulfuro de hidrógeno. Las conclusiones de este trabajo son:

a) Diseño de dos programas informáticos en BASIC, que nos permiten, respectivamente, seleccionar la longitud de onda midiendo la absorbancia frente a la longitud de onda (fig. 1), y determinar la absorbancia frente al tiempo a la longitud de onda seleccionada (fig. 2).

b) Utilización de un sistema de generación detallado en diversos trabajos publicados por el equipo de investigación de Sanz y col. (ver bibliografía).

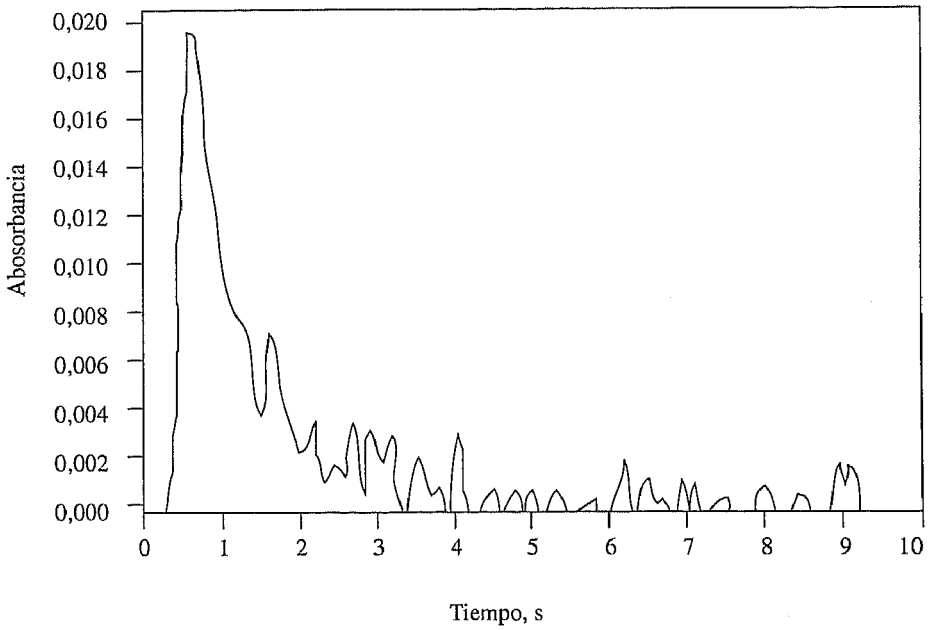
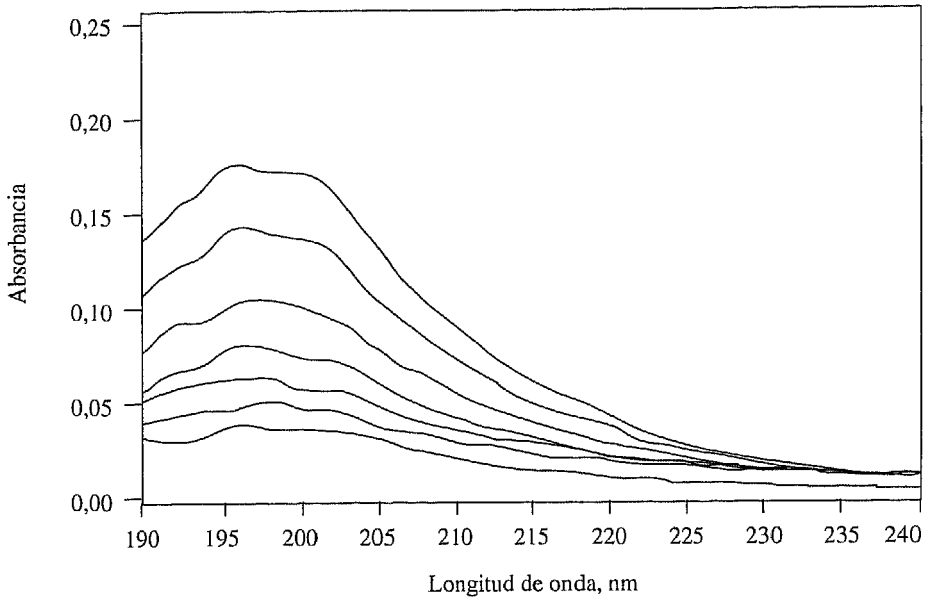
c) La reacción analítica en la que se basa la generación de sulfuro de hidrógeno es:



El desprendimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  se favorece con la adición de  $\text{NaBH}_4$  (agente coadyuvante) que produce a la vez hidrógeno gas, que junto al gas de arrastre (nitrógeno), transporta el sulfuro de hidrógeno hacia la cubeta de medida.

d) Realización de la medida en el espectrofotómetro y utilización de los programas informáticos, anteriormente indicados.

DETERMINACIÓN DE SULFUROS EN AGUAS MINEROMEDICINALES DE LA RIOJA



e) Optimización de las condiciones de generación del sulfuro de hidrógeno, cuyos resultados se exponen en la tabla I.

*Tabla I. Parámetros óptimos*

|                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| Longitud de onda .....         | 196 nm                          |
| Agente coadyuvante .....       | 0,1 mL de NaBH <sub>4</sub> 8 % |
| Volumen de muestra .....       | 1 mL                            |
| Ácido .....                    | 0,5 mL HClO <sub>4</sub> c.     |
| Caudal de N <sub>2</sub> ..... | 825 mL/min.                     |
| Generador .....                | erlenmeyer de 15 mL             |

## 2. APLICACIÓN

Para la determinación de sulfuros en aguas y comprobar las posibilidades analíticas reales del método diseñado, se ha tomado como matriz las aguas mineromedicinales denominadas "aguas sulfurosas". Para ello, se seleccionaron cinco fuentes de la Comunidad Autónoma de La Rioja: 1) La Pazana (Cornago); 2) Grávalos; 3) Cervera; 4) Navajún y 5) Igea.

A la hora de tomar la muestra se detectó organolépticamente la presencia de sulfuro de hidrógeno en las proximidades de las citadas fuentes. Comprobando el valor de pH de las mismas (pH=5), se consideró necesario proteger dichas muestras, de forma conveniente, desde el punto de la toma hasta el laboratorio, para evitar pérdida del analito por volatilización del mismo. Para ello se adicionó disolución de NaOH al 10 %.

Considerando las características químicas de la muestra, no se estimó necesario realizar ningún tratamiento previo de la misma, por lo que fueron sometidas directamente al procedimiento general de análisis, según las condiciones óptimas encontradas.

Los valores de altura de pico obtenidos para las cinco muestras son, respectivamente: 0,020, 0,007, 0,017, 0,008 y 0,008.

Con objeto de obtener el contenido de sulfuro a partir de estos valores de absorbancia, se prepararon una serie de ensayos con disoluciones patrón de sulfuros de diferente concentración (4,5, 9, 18 y 45 µg/mL).

La recta de calibrado obtenida es:

$$\text{Abs.} = 2,8 \times 10^{-3} + 1,8 \times 10^{-3} [\text{S}^=]$$

$$(r = 0.998)$$

Interpolando en esta ecuación todos los valores de absorbancia obtenidos para las muestras, se obtuvieron las concentraciones de sulfuro presentes en las mismas (tabla II).

También se analizaron estas mismas aguas por el método del azul de metileno. Los resultados obtenidos por este método se muestran en la tabla II.

## DETERMINACIÓN DE SULFUROS EN AGUAS MINEROMEDICINALES DE LA RIOJA

Tabla II. Valores de concentración de sulfuros ( $\mu\text{g/ml.}$ ) obtenidos para las muestras, por dos métodos: GPMAS y Azul de Metileno

| Mtas. | GPMAS | Azul de Metileno |
|-------|-------|------------------|
| 1     | 11    | 13               |
| 2     | 2     | 2                |
| 3     | 9     | 11               |
| 4     | 2     | 3                |
| 5     | 2     | 2                |

### 3. CONCLUSIÓN

La comparación de los resultados obtenidos en la determinación de sulfuros en aguas mineromedicinales, mediante la técnica combinada, generación de sulfuro de hidrógeno-EAM-UV-Visible permite concluir que el método propuesto es adecuado para este tipo de determinaciones, con claras ventajas en cuanto a rapidez y sencillez.

### 4. AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Estudios Riojanos por la ayuda que ha concedido para la realización de este trabajo.

A la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (Proyecto N. 541 A.783), que ha permitido la adquisición de la instrumentación utilizada.

### BIBLIOGRAFÍA

- Cresser, M.S., 1977. Factors governing the sensitivity of  $\text{NH}_3\text{-N}$  determination [in soil or plants] by GPMAS. *Lab. Pract.* (26), 19-23.
- Cresser, M.S., 1977. Nitrate determination by reduction to ammonia and GPMAS. *Analyst (London)*, (102), 99-103.
- Cresser, M.S., 1978. Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry. *Eur. Spectrosc. News*, (19), 36-37.
- Grieve, S., Syty, A., 1981. Determination of  $\text{CN}^-$  by conversion to  $\text{NH}_3$  and UV AS GP. *Anal. Chem.*, (53), 1711-1712.
- Lewis, S.F., Syty, A., 1983. Determination of sulphite in table wines by ultra-violet absorption spectrometry in the gas phase. *At. Spectrosc.*, (4), 199-203.
- Nicholson, G., Syty, A., 1976. Determination of  $\text{I}_2$  and  $\text{Br}_2$  by MAS following oxidation. *Anal. Chem.*, (48), 1481-1484.

- Sánchez, R., 1894. *Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España. Descripción Física, Geológica y Minera de la Provincia de Logroño*. Ministerio de Agricultura y Alimentación. 80-88.
- Sanz, J., Gallarta, F., Galbán, J., Castillo, J.R., 1988. Antimony determination by hydride generation-UV-visible molecular absorption spectrophotometry with diode-array detection. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (330), 510-515.
- Sanz, J., Gallarta, F., Galbán, J., Castillo, J.R., 1988. Determination of Selenium by Hydride Generation Ultraviolet-Visible Molecular Absorption Spectrometry With Diode-array Detection. *Analyst (London)*, (113), 1387-1391.
- Sanz, J., Gallarta, F., Galbán, J., Castillo, J.R., 1990. Some Observations on the Determination of Germanium Using Hydride Generation-Ultraviolet-Visible Molecular Absorption Spectrometry with a Diode-Array Detector. *Microchemical Journal*. (41), 29-40.
- Sanz, J., Cabredo, S., Galbán, J., 1992. Sulphide determination in water by Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, (11), 2095-2105.
- Syty, A., 1979. Determination of  $S^{2-}$  by evolution of  $H_2S$  and A.S. G.P. *Anal. Chem.*, (51), 911-914.
- Syty, A., Simmons, R.A., 1980. The determination of  $NO_2^-$  by UV absorptions in the G.P. *Anal. Chim. Acta.*, (120), 163-170.