



Desarrollo de un método analítico por cromatografía iónica para la cuantificación de aniones en aguas residuales de origen minero

Development of an Analytical Method by Ion Chromatography for the Quantification of Anions in Wastewater of Mining Origin

Desenvolvimento de método analítico por cromatografia de íons para quantificação de ânions em águas residuais de origem mineira

Julio-Andrés Cardona-Castaño¹

Juan-David Rivera-Giraldo²

Fernando-Antonio Chávez-Vallejo³

Recibido: julio de 2022

Aceptado: diciembre de 2022

Para citar este artículo: Cardona-Castaño, J. A., Rivera-Giraldo, J. D. y Chávez-Vallejo, F. A. (2023). Desarrollo de un método analítico por cromatografía iónica para la cuantificación de aniones en aguas residuales de origen minero. *Revista Científica*, 46(1), 122-133. <https://doi.org/10.14483/23448350.19427>

Resumen

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método por cromatografía iónica con detector de conductividad para la determinación simultánea de tiocianato en aguas residuales mineras y aniones como bromuro, cloruro, fluoruro, fosfato, nitrito, nitrato y sulfato. Como eluyente se utilizó hidróxido de potasio (KOH) en un rango de concentraciones entre 20,0 y 27,0 mM, flujos entre 0,4 y 1,2 mL min⁻¹ y corriente del supresor entre 50,0 y 70,0 mA. Se determinó que la mejor separación de las especies estudiadas se logró con una concentración de KOH de 21,9 mM en modo isocrático y un flujo de 1,0

mL min⁻¹ en una columna analítica AS20. Además, se determinó una serie de parámetros analíticos como sensibilidad, linealidad, precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación que permiten la validación del método analítico. Se obtuvieron valores de desviación estándar relativa (RSD) menores al 20 % en cuanto a la precisión del método analítico, con recuperaciones mayores al 96 %. El método desarrollado es por lo tanto adecuado para la determinación de tiocianato y aniones en aguas residuales de origen minero.

Palabras clave: aguas residuales; cromatografía iónica; minería; sensibilidad; tiocianato; validación.

1. Universidad de Caldas (Manizales-Caldas, Colombia). julio.cardona_c@ucaldas.edu.co
2. Universidad de Caldas (Manizales-Caldas, Colombia). juan.rivera@ucaldas.edu.co
3. Universidad de Caldas (Manizales-Caldas, Colombia). fernando.chavez@ucaldas.edu.co

Abstract

The objective of this work was to develop a method by ion chromatography with conductivity detector for the simultaneous determination of thiocyanate in mining wastewater and anions such as bromide, chloride, fluoride, phosphate, nitrite, nitrate and sulfate. Potassium hydroxide (KOH) was used as an eluent in a range of concentrations between 20,0 y 27,0 mM, flows between 0,4 y 1,2 mL min⁻¹ and suppressor current between 50,0 y 70,0 mA. It was determined that the best separation of the species was achieved with a KOH concentration of 21,9 mM in isocratic mode and a flow of 1,0 mL min⁻¹ in an AS20 analytical column. In addition, a series of analytical parameters such as sensitivity, linearity, precision, accuracy and limits of detection and quantification were determined that allow the validation of the analytical method. Relative standard deviation (RSD) values of less than 20 % were obtained in terms of the accuracy of the analytical method, with recoveries greater than 96 %. The method developed is therefore suitable for the determination of thiocyanate and anions in wastewater of mining origin.

Keywords: ion chromatography; mining; sensitivity; thiocyanate; validation; wastewater.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método por cromatografia de íon com detector de condutividade para a determinação simultânea de tiocianato em águas residuais de mineração e ânions como brometo, cloro, flúor, fosfato, nitrito, nitrato e sulfato. O hidróxido de potássio (KOH) foi usado como eluente em uma faixa de concentrações entre 20,0 y 27,0 mM, flui entre 0,4 y 1,2 mL min⁻¹ e corrente supressora entre 50,0 y 70,0 mA. Foi determinado que a melhor separação da espécie foi alcançada com uma concentração KOH de 21,9 mM em modo isocrático e um fluxo de 1,0 mL min⁻¹ em uma coluna analítica AS20. Além disso, foram determinados uma série de parâmetros analíticos como sensibilidade, linearidade, precisão, precisão e limites de detecção e quantificação que permitem a validação do método analítico. Valores de desvio padrão relativo (RSD) inferiores a 20 % foram obtidos em termos de precisão do método analítico, com recuperações superiores a 96 %.

O método desenvolvido é, portanto, adequado para a determinação de tiocianato e ânions em águas residuais de origem mineira.

Palavras-chaves: águas residuais; cromatografia de íons; mineração; sensibilidade; tiocianato; validação.

Introducción

El agua es el recurso máspreciado de la Tierra, regula los ecosistemas, preserva la calidad ambiental y sustenta la vida. Sin embargo, el crecimiento de la población, la urbanización, la industrialización, la expansión, la intensificación de la agricultura y el cambio climático han producido una contaminación paulatina del agua dulce ([Aguiar et al., 2022](#); [Zhou et al., 2020](#)).

El proceso de extracción de minerales metálicos está dando como resultado un desequilibrio a nivel ambiental. La adición de químicos, la molienda y la trituración de muchos minerales aumentan su área superficial y su exposición a la intemperie produce que se combinen fácilmente con el oxígeno y los cuerpos de agua circundantes. A partir de este proceso, se originan ácidos y altas concentraciones de metaloides que causan impactos ambientales perjudiciales en cuerpos de agua, suelos y organismos vivos ([Chen et al., 2021](#); [Ighalo et al., 2022](#)).

La gran mayoría del oro que se produce anualmente en todo el mundo se extrae con técnicas de lixiviación con cianuro. Los molinos que se utilizan para extraer cianuro y plata producen mezclas de cianuro y tiocianato en sus efluentes, haciéndolos tóxicos. El tiocianato se produce cuando el cianuro reacciona con minerales sulfurados del suelo. El tiocianato formado es más estable y por lo tanto más difícil de degradar ([Budaev, Batoeva y Tsybikova, 2015](#)).

Aproximadamente 875 operaciones de extracción de oro y plata existen en el mundo, de las cuales 460 (52 % de la industria metalúrgica) utilizan cianuro en sus procesos. Este uso del cianuro está asociado a procesos hidrometalúrgicos ([Alvillo-Rivera et al., 2021](#); [Luque, Moreno y Roland, 2016](#)).

Los iones de nutrientes como el nitrato, el nitrito, el fosfato y el amonio son una parte esencial de la industria agrícola y desempeñan un papel fundamental en el sostenimiento de las criaturas vivas en los ecosistemas acuáticos. El nivel elevado de nutrientes en las aguas naturales puede tener consecuencias ambientales tales como mayor crecimiento y eutrofización del fitoplancton, mayor turbidez del agua y disminución de los nutrientes disueltos.

Como resultado de lo anterior es necesario investigar en el desarrollo de métodos analíticos para el monitoreo continuo de las concentraciones de especies químicas en ambientes acuáticos de manera oportuna, brindando así información valiosa que puede usarse para guiar el uso sostenible y la remediación de los ecosistemas. El monitoreo preciso de ecosistemas ambientales acuáticos juega un papel de vital importancia en la mejora de la calidad de vida humana a través del rastreo de químicos potencialmente tóxicos, el análisis de contaminantes y la posterior eliminación de estos por procesos de degradación (Mahmud *et al.*, 2020).

Muchos métodos diferentes han sido reportados en la literatura para el análisis de cationes, aniones y metales en agua y en diferentes matrices. Métodos volumétricos, gravimétricos, colorimétricos y espectrofotométricos están entre los más utilizados (Cacace *et al.*, 2007; Causse *et al.*, 2017; Thangiah, 2019). La espectrofotometría de absorción atómica de llama se ha utilizado tradicionalmente para la determinación de cationes. En cuanto a los aniones, se han desarrollado muchos métodos que, en la mayoría de los casos, son específicos para el análisis por separado de cada uno. La Asociación Estadounidense de Salud Pública definió métodos individuales, que se han utilizado tradicionalmente, para la determinación de cloruro, fluoruro, nitrato, sulfato y fósforo en el agua (APHA, 1998). Desde entonces ha habido muchos esfuerzos para mejorar la utilización de estos métodos.

La cromatografía iónica se usa ampliamente para la determinación de aniones y cationes con ventajas que incluyen determinación simultánea y

rápida de muchos aniones en una sola ejecución cromatográfica, alta sensibilidad y alta selectividad en muestras con matrices complejas. Básicamente, los aniones y cationes se separaron de forma independiente utilizando métodos de supresión iónica con detectores de conductividad y amperométricos (Amin, Lim y Takeuchi, 2008; Gómez-Ordóñez, Alonso y Rupérez, 2010). Entre las matrices más estudiadas se encuentran: agua (Destanoğlu, Gümüş Yılmaz y Apak, 2015; Fa *et al.*, 2018; Kapinus *et al.*, 2004; Miskaki *et al.*, 2007), sangre (He *et al.*, 2019), leche (da Silva *et al.*, 2020), algas (Gómez-Ordóñez *et al.*, 2010), impurezas de ácidos débiles (Ye *et al.*, 2019), jugos naturales de manzana (Uzhel *et al.*, 2018), alimentos (Lim *et al.*, 2022), atmósfera (Talebi y Abedi, 2005) y suelos (Langasco *et al.*, 2022).

En el presente estudio se desarrolló un método analítico por cromatografía iónica con detector de conductividad para la determinación simultánea de iones bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), fosfato (H_2PO_4^-), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), sulfato (SO_4^{2-}) y tiocianato (SCN^-) en matrices de aguas residuales mineras. Se determinaron los parámetros de validación fundamentales para analizar el método desde el punto de vista de sensibilidad, repetibilidad y reproducibilidad.

Metología

Reactivos químicos

Los estándares de bromuro de sodio, cloruro de sodio, fosfato monobásico de potasio, nitrato de sodio, nitrito de sodio, sulfato de sodio y tiocianato de sodio fueron Sigma Aldrich. El agua empleada fue tipo I obtenida mediante un sistema de purificación Direct-Q.

Muestra de estudio

El agua residual se obtuvo de dos minas ubicadas en el Municipio de Marmato (Caldas Colombia), región caracterizada por la alta explotación

minera ubicada a una altura de 1.310 msnm y a una distancia de 90,4 km de Manizales (capital del departamento de Caldas).

Preparación de la muestra

Las muestras de agua de mina fueron almacenadas en refrigeración a 4,0° C hasta el momento de su análisis. Antes de ser inyectadas al cromatógrafo, las muestras fueron filtradas para eliminar partículas mayores a 0,45 μm y posteriormente diluidas con agua tipo I en una relación de 1:10.

Condiciones cromatográficas

El análisis cromatográfico de los aniones se realizó en un cromatógrafo de intercambio iónico Thermo Scientific, con bomba Dionex ICS-5000, generador de eluente Dionex ICS-5000, automuestreador Dionex AS-AP, detector de conductividad Dionex ICS-5000 y columna Dionex IonPac AS20 (4 x 250 mm). El software empleado para el análisis de los datos fue Chromeleon versión 7.2.

Para obtener las condiciones óptimas de separación, se inyectaron alternadamente muestras de agua de mina y mezclas de estándares que contenían iones bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), fosfato (H_2PO_4^-), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), sulfato (SO_4^{2-}) y tiocianato (SCN^-), empleando un sistema de detección de celda conductimétrica a 30° C. La preparación del eluente (KOH) se realizó de forma automática mediante generación electroquímica a concentraciones entre 20,0 y 27,0 mM en modo isocrático, con flujos que variaron desde 0,4 mL min^{-1} hasta 1,2 mL min^{-1} . Con la finalidad de disminuir la línea base se empleó un supresor electrolítico aniónico (Dionex ADRS, 4 mm) con corrientes que variaron entre 50,0 y 70,0 mA.

Recta de calibración

La recta de calibración fue elaborada con una mezcla de siete estándares de aniones, a diez niveles con concentración: 10,0, 20,0, 30,0, 40,0, 50,0,

60,0, 70,0, 80,0, 90,0 y 100,0 mg L^{-1} . Las soluciones fueron preparadas al disolver los estándares en agua tipo I. Para conocer la relación existente entre la señal instrumental en términos de área y la concentración en mg L^{-1} de los aniones, se realizó una regresión lineal simple por el método de mínimos cuadrados ordinarios y se verificaron los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia, esto con el fin de validar la información aportada por el ANOVA paramétrico de la regresión. De cada punto de la curva se hicieron tres réplicas, para un total de 30 datos por analito.

Parámetros analíticos

Para determinar la potencia del método analítico se determinaron los parámetros: sensibilidad, linealidad, precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación, como lo describe el protocolo de validación de analitos para aguas residuales (EPA, 2018)

Análisis estadístico de los datos

Los análisis fueron realizados mediante el software libre RStudio versión 1.3.1093. Para la cuantificación de aniones presentes en las muestras problema se realizó una curva de calibración con estándar externo. A dicha curva de calibración (modelo de regresión lineal), se le comprobaron los supuestos de normalidad (Shapiro-Wilks), homocedasticidad (Bartlett) e independencia (Durbin-Watson), con el fin de tener seguridad sobre los resultados que arrojó dicha curva.

Resultados

Condiciones cromatográficas

Se demostró que la columna analítica AS20 es adecuada para la separación de los aniones estudiados. Entre las concentraciones de eluente ensayadas, la mejor separación se obtuvo a 21,9 mM en modo isocrático a un flujo de 1,0 mL min^{-1}

durante 20,0 min. La corriente del supresor fue proporcional a la concentración del eluente, concretamente 55,0 mA. La temperatura de columna y el volumen de inyección fueron de 30° C y 25 µL respectivamente. Se han reportado en la literatura separaciones de aniones por cromatografía iónica de efluentes de agua residual industrial, utilizando modo gradiente con NaOH como eluente variando su concentración entre 1,0 y 30,0 mM y 15,0 mA en corriente del supresor (Destanoğlu y Gümüş Yılmaz, 2016). En la figura 1 se muestra un cromatograma con la separación de los siete aniones analizados empleando las condiciones descritas anteriormente.

Bajo las condiciones óptimas, el método proporcionó picos cromatográficos bien definidos con

valores de resolución superiores a 1,4. La Tabla 1 resume los tiempos de retención y su repetibilidad en términos de desviación estándar relativa de los aniones estudiados, mostrando buena repetibilidad en la elución de estos analitos con valores inferiores a 0,103 %.

Recta de calibración

Para encontrar el mejor ajuste lineal para cada analito, se realizó el análisis de regresión, teniendo en cuenta todas las réplicas por cada nivel de concentración y no sus promedios; obteniéndose mayor información sobre el fenómeno real, es decir, sobre el comportamiento que presenta la señal instrumental, debido a la variación en la

Tabla 1. Repetibilidad de los tiempos de retención bajo las condiciones óptimas del método cromatográfico.

Pico	Aniones	Tiempo de retención (t _r) (min)	Desviación estándar (min)	Desviación estándar relativa (RSD) (%)
1	Cloruro	3,912	0,004	0,103
2	Nitrito	4,454	0,002	0,052
3	Sulfato	4,727	0,004	0,074
4	Bromuro	4,959	0,003	0,070
5	Nitrato	5,412	0,004	0,075
6	Fosfato	7,118	0,005	0,071
7	Tiocianato	13,315	0,004	0,030

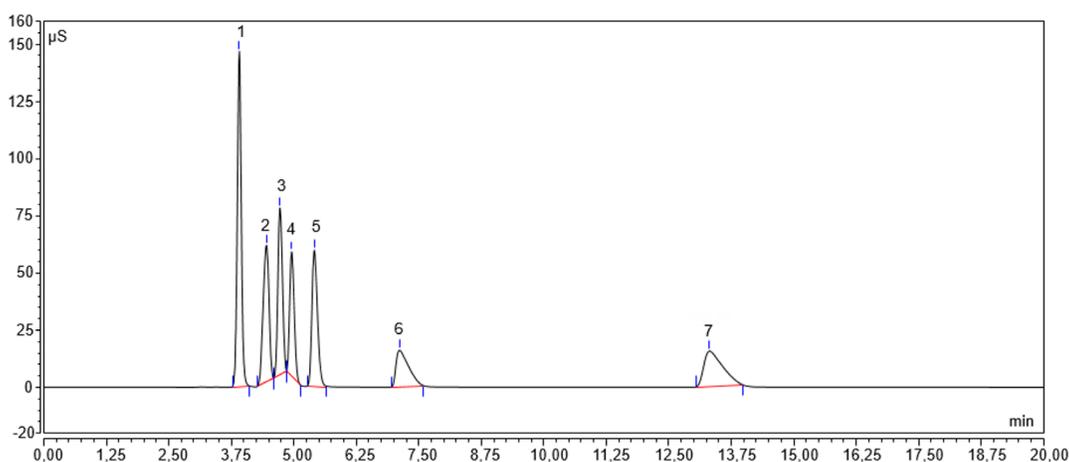


Figura 1. Cromatograma de siete aniones: 1. cloruro, 2. nitrito, 3. sulfato, 4. bromuro, 5. nitrato, 6. fosfato y 7. Tiocianato.

concentración (figura 2); aunque esto conlleva a una posible disminución en el coeficiente de determinación de la regresión, garantizando que no se pierda información relevante para el análisis de varianza y para el posterior análisis de algunos parámetros de la validación.

El supuesto de normalidad fue verificado mediante la prueba Shapiro-Wilk (P-valor 0,657) indicando que los residuos tienen una distribución normal. El supuesto de independencia se verificó mediante la correlación entre datos. La verificación de la homocedasticidad se realizó mediante la prueba de Bartlett (p-valor 0,075) indicando que, las varianzas de la señal para los diferentes niveles de concentración

son iguales. Todos los supuestos fueron trabajados con una significancia del 5 %. A partir de esta información se infiere que el modelo obtenido de la recta sirve para determinar la concentración de los aniones en muestras de agua de mina, si estas se encuentran en el rango de concentración propuesto.

El análisis de varianza permitió verificar que existía una relación significativa entre el área de pico y la concentración, con una significancia del 5 % (p-valor < 0,015). Por lo tanto, se determinaron los parámetros de los modelos con sus respectivas desviaciones estándar, al igual que los coeficientes de determinación del análisis de la regresión (Tabla 2).

Tabla 2. Análisis de regresión de siete aniones.

Analito	Intercepto β_0 (mUA * min)	Desviación estándar de β_0 (mUA * min)	Pendiente β_1 $\left(\frac{\text{mUA} * \text{min}}{\text{mg/L}}\right)$	Desviación estándar de β_1 $\left(\frac{\text{mUA} * \text{min}}{\text{mg/L}}\right)$	Coefficiente determinación R ²
Cloruro	-0,04	0,03	0,0702	0,0005	0,9986
Nitrito	0,39	0,06	0,162	0,001	0,9990
Sulfato	-0,12	0,03	0,0558	0,0004	0,9983
Bromuro	-0,05	0,04	0,0919	0,0006	0,9989
Nitrato	0,42	0,06	0,0772	0,0009	0,9959
Fosfato	0,29	0,05	0,1153	0,0008	0,9988
Tiocianato	-0,03	0,11	0,084	0,002	0,9871

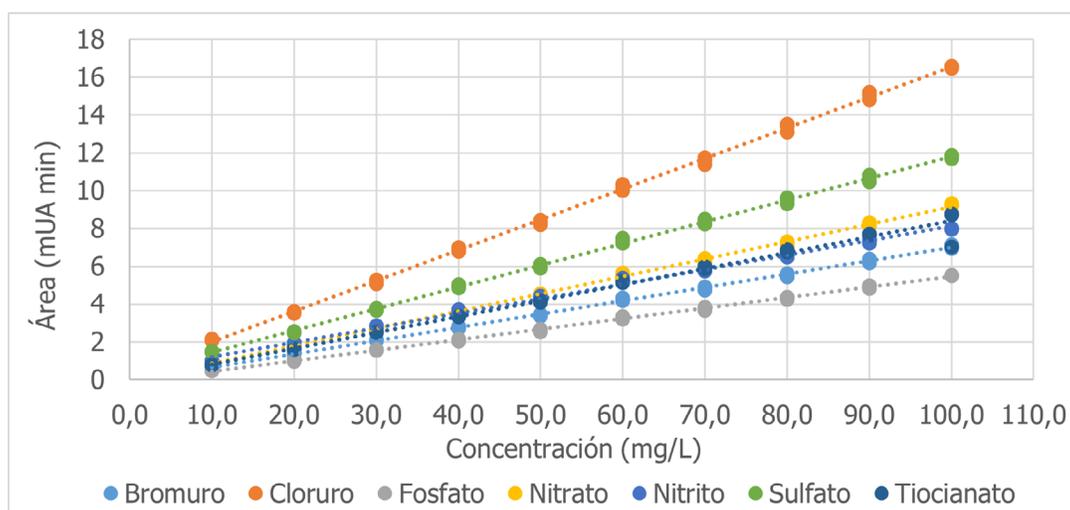


Figura 2. Recta de calibración del método de cuantificación para siete aniones

Parámetros de validación

Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección (LOD) del método para cada anión fue determinado matemáticamente empleando la ecuación $LOD = 2 * t_{0.05;n-2} * s_0$, donde s_0 es la desviación estándar de la concentración predicha para una muestra blanco y n es el número total de puntos de la recta de calibrado por analito. El límite de cuantificación (LOQ) corresponde a 10 veces la desviación estándar del blanco ($LOQ = 10 * s_0$). Con base en estas ecuaciones se obtiene que los LOD para los siete aniones son inferiores a 9,73 mg L⁻¹ y los LOQ son inferiores a 23,74 mg L⁻¹.

Sensibilidad de calibrado

La sensibilidad de calibrado (S_C) corresponde a la pendiente de la curva de calibración (β_1) utilizada para la cuantificación ($S_C = \beta_1$). Se realizó una prueba de hipótesis para determinar si existía una relación entre la variación de la señal a medida que cambia la concentración de analito. Se rechazó la hipótesis nula, es decir, la pendiente de la recta de calibrado es diferente de 0 con una significancia del 5 % (p -valor < 0,001).

Sensibilidad analítica

La sensibilidad analítica (γ) es definida por la relación entre la sensibilidad de calibrado y el ruido instrumental (S_y) ($\gamma = S_C/S_y$). La sensibilidad

analítica del método cromatográfico es un parámetro que permite realizar comparaciones entre diferentes métodos de análisis. Para hacer más fácil la comparación entre métodos se decidió obtener el inverso de la sensibilidad analítica (γ^{-1}), la cual presentó valores inferiores a 3,72 mg L⁻¹, lo que indica que para la técnica analítica utilizada en 1,0 L de muestra, la mínima cantidad de analito que puede apreciarse es de 3,72 mg.

Rango lineal

La manera como se midió el cumplimiento del rango lineal es a través de la prueba de carencia de ajuste, la cual se determinó a partir de una prueba F. Se calculó en primera medida el valor experimental de la prueba F, el cual está dado por la $F_{Exp} = (S_{y/x})^2 / (S_y)^2$ donde F_{Exp} hace referencia a la carencia de ajuste del modelo y $S_{y/x}$ es la desviación estándar debido a la falta de ajuste en el modelo de regresión. Las variables de la prueba F fueron determinadas a partir de la recta de calibración. En ninguna de las curvas de calibrado se pudo rechazar la hipótesis nula ($F_{Exp} < F$), es decir, no hacen falta términos de orden superior en ninguno de los modelos y por ende los datos se comportan linealmente desde su límite de cuantificación hasta su máxima concentración evaluada (100,0 mg L⁻¹), con una significancia del 5 %.

En la [Tabla 3](#) se resumen las cifras de mérito evaluadas para cada uno de los siete aniones analizados mediante el método cromatográfico óptimo.

Tabla 3. Parámetros de validación.

Cifras de mérito	Bromuro	Cloruro	Fosfato	Nitrato	Nitrito	Sulfato	Tiocianato
Límite de detección (mg L ⁻¹)	3,19	2,71	3,48	2,84	5,46	2,94	9,73
Límite de cuantificación (mg L ⁻¹)	7,78	6,61	8,49	6,93	13,33	7,17	23,74
Sensibilidad de calibrado (mUA.min) / (mg L ⁻¹)	0,0702	0,1616	0,0558	0,0919	0,0772	0,1153	0,0845
Sensibilidad analítica (mg L ⁻¹) ⁻¹	0,924	1,121	0,843	1,212	0,929	0,969	0,269
Inverso de la sensibilidad analítica (mg L ⁻¹)	1,08	0,89	1,19	0,83	1,08	1,03	3,72
Rango lineal (mg L ⁻¹)	7,78 – 100,0	6,61 – 100,0	8,49 – 100,0	6,93 – 100,0	7,78 – 100,0	7,17 – 100,0	23,74 – 100,0

Precisión

La precisión intradiaria e interdiaria se evaluó a tres mismos niveles de concentración: bajo (20,0 mg L⁻¹), medio (50,0 mg L⁻¹) y alto (70,0 mg L⁻¹). La precisión intradiaria (repetibilidad) se evaluó mediante el análisis de estándares que fueron analizadas durante el mismo día por el mismo analista y en el mismo instrumento. La precisión intradía se determinó en términos de la desviación estándar relativa (RSD) de cinco réplicas para cada nivel de concentración. La precisión interdiaria (intermedia) fue expresada por la RSD de

los resultados de dieciocho réplicas realizadas en tres días sucesivos (seis análisis por día para cada nivel de concentración), que fueron realizadas por el mismo analista y en el mismo instrumento. Los resultados obtenidos se presentan en la [Tabla 4](#).

De esta manera, se afirma de acuerdo con los resultados obtenidos que el método cuantitativo es preciso, dado que en todos los niveles de concentración donde se evaluó la precisión, la desviación estándar relativa fue menor al 20,0 % ([EPA, 2018](#); [ISO, 2017](#)).

Tabla 4. Resultados de las precisiones intradiarias e interdiarias a tres niveles de concentración.

Analito	Intradía									Interdiaria (n = 18)		
	Día 1 (n = 5)			Día 2 (n = 5)			Día 3 (n = 5)					
	\bar{x}	s	RSD	\bar{x}	s	RSD	\bar{x}	s	RSD	\bar{x}	S	RSD
Concentración de 20 mg L⁻¹												
Cloruro	3,319	0,038	1,138	3,412	0,025	0,722	3,343	0,015	0,459	3,358	0,048	1,426
Nitrito	1,777	0,021	1,201	1,875	0,039	2,075	1,813	0,008	0,442	1,821	0,048	2,653
Sulfato	2,418	0,022	0,918	2,495	0,023	0,922	2,464	0,014	0,563	2,459	0,038	1,532
Bromuro	1,363	0,013	0,982	1,413	0,017	1,204	1,409	0,010	0,679	1,395	0,027	1,904
Nitrato	1,771	0,017	0,952	1,822	0,017	0,930	1,808	0,009	0,516	1,801	0,026	1,458
Fosfato	0,944	0,005	0,547	0,999	0,045	4,505	0,974	0,014	1,433	0,972	0,034	3,538
Tiocianato	1,600	0,009	0,548	1,671	0,009	0,558	1,647	0,010	0,628	1,639	0,032	1,936
Concentración de 50 mg L⁻¹												
Cloruro	8,543	0,014	0,161	8,680	0,012	0,136	8,397	0,029	0,341	8,540	0,121	1,416
Nitrito	4,296	0,039	0,915	4,484	0,053	1,190	4,204	0,044	1,040	4,328	0,128	2,954
Sulfato	6,183	0,024	0,384	6,298	0,030	0,477	6,109	0,022	0,366	6,197	0,084	1,351
Bromuro	3,595	0,013	0,369	3,678	0,029	0,787	3,581	0,019	0,531	3,618	0,048	1,336
Nitrato	4,674	0,018	0,394	4,763	0,012	0,248	4,626	0,008	0,178	4,688	0,06	1,283
Fosfato	2,669	0,029	1,092	2,793	0,038	1,372	2,649	0,029	1,109	2,704	0,073	2,695
Tiocianato	4,304	0,028	0,647	4,448	0,023	0,522	4,313	0,028	0,642	4,355	0,073	1,668
Concentración de 70 mg L⁻¹												
Cloruro	13,802	0,051	0,369	14,019	0,085	0,606	13,547	0,104	0,765	13,789	0,214	1,552
Nitrito	6,635	0,054	0,817	6,751	0,065	0,957	6,429	0,052	0,816	6,605	0,148	2,234
Sulfato	9,936	0,028	0,287	10,048	0,071	0,710	9,694	0,016	0,168	9,893	0,158	1,601
Bromuro	5,913	0,017	0,279	5,989	0,045	0,747	5,775	0,014	0,247	5,892	0,096	1,626
Nitrato	7,666	0,023	0,305	7,770	0,04	0,521	7,507	0,012	0,157	7,648	0,115	1,501
Fosfato	4,538	0,029	0,648	4,627	0,039	0,844	4,431	0,040	0,905	4,532	0,090	1,98
Tiocianato	7,130	0,059	0,828	7,306	0,047	0,640	7,059	0,08	1,132	7,165	0,122	1,708

Exactitud

Este parámetro se determinó mediante el porcentaje de recuperación a nivel bajo (20,0 mg L⁻¹), medio (50,0 mg L⁻¹) y alto (70,0 mg L⁻¹), según la concentración presentada por la muestra.

El porcentaje de recuperación a los diferentes niveles de concentración de los analitos se calculó a partir de la ecuación 1, donde S corresponde al Spike o concentración de analito adicionado a la muestra, C es la concentración de analito en la muestra y CS es la concentración de analito después del dopaje. Los resultados así obtenidos se presentan en la [Tabla 5](#).

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{CS - C}{S} * 100 \% \quad (1)$$

Se efectuó un ANOVA paramétrico simple estableciendo que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los tres niveles de concentración evaluados con una significancia del 5 %, previa verificación de los supuestos de normalidad,

independencia y homocedasticidad de los datos. Los porcentajes de recuperación obtenidos a los diferentes niveles de concentración fueron similares entre ellos, pero las desviaciones estándar a niveles de concentración medio y alto son mayores, por lo tanto, se recomienda para este tipo de análisis dopajes a niveles bajos de concentración.

Análisis de muestras

El método desarrollado de cromatografía iónica se utilizó para la cuantificación de aniones en dos muestras de agua de mina, buscando someter a prueba la sensibilidad del método analítico. En la [figura 3](#) se pueden observar un cromatograma de los estándares de aniones y un cromatograma de una de las muestras de agua de mina, los cuales demuestran que en la muestra podemos encontrar cloruro ($t_r = 3,91$ min), sulfato ($t_r = 4,71$ min) y tiocianato ($t_r = 13,24$ min).

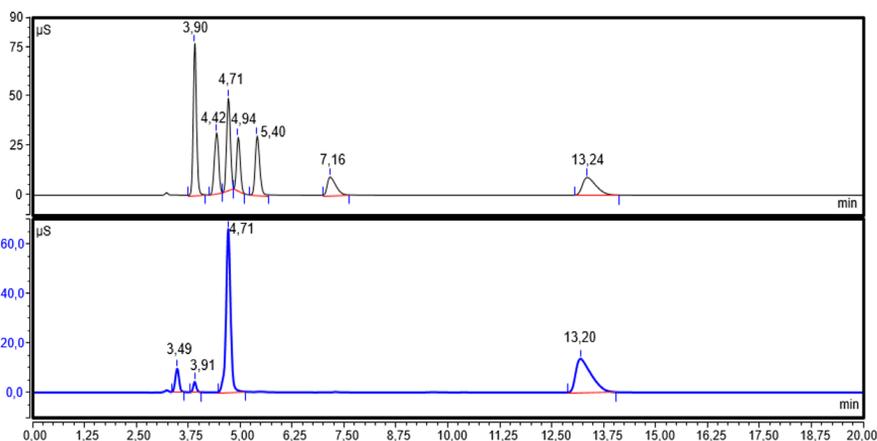


Figura 3. Cromatogramas de estándares de aniones y de muestras de agua de mina.

Tabla 5. Porcentajes de recuperación en los niveles de dopaje empleados.

Concentración dopaje (mg L ⁻¹)	Analito	% recuperación	Desviación estándar
20	Sulfato	99,30	0,21
	Tiocianato	96,17	0,80
50	Sulfato	97,04	1,75
	Tiocianato	98,93	5,89
80	Sulfato	95,35	1,16
	Tiocianato	98,19	3,19

Por otro lado, se realizó un ANOVA simple paramétrico y la prueba de múltiples rangos de Tukey para determinar diferencias en las concentraciones de aniones en las muestras de estudio, encontrando que son distintas con una significancia del 5 % (p -valor $< 0,0001$), obteniéndose mayor concentración de cloruro, sulfato y tiocianato en la mina 1 (Tabla 6).

Se observa una concentración alta de tiocianato y sulfato en la mina 1 superior a los 1.000 mg L⁻¹. Esto es característico de aguas residuales de origen minero que utilizan cianuro como base para realizar extracción de oro. Por el momento no hay una regulación de los valores permitidos de SCN⁻ en aguas residuales mineras, sin embargo, en la literatura se reportan concentraciones de descarga menores a 150 mg L⁻¹ (Gould *et al.*, 2012).

Conclusiones

Se presenta un método rápido por cromatografía iónica con detector de conductividad para la determinación simultánea de tiocianato y aniones bromuro, cloruro, fluoruro, fosfato, nitrito, nitrato y sulfato. El método desarrollado es confiable, preciso, selectivo, sensible y adecuado para el análisis de muestras de agua residual de origen minero. Se obtuvieron recuperaciones aceptables y valores de desviación estándar relativa (RSD) acordes a los métodos de validación estipulados por la EPA (Environment Protection Agency) tanto en soluciones estándar como en muestras reales. Se obtuvieron valores altos de tiocianato en las aguas de mina analizadas, este es característico de procesos de extracción de oro con cianuro.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones y Posgrados de la Universidad de Caldas por el financiamiento del proyecto 0744119 titulado “Eficiencia de reactores de biopelícula de lecho fijo sumergido y de lecho móvil para el tratamiento de aguas residuales de origen minero”.

Contribución de Autoría

Julio-Andrés Cardona-Castaño: Conceptualización, metodología.

Juan-David Rivera-Giraldo: Investigación, validación.

Fernando-Antonio Chávez-Vallejo: Investigación.

Referencias

- Aguiar, J. B., Martins, A. M., Almeida, C., Ribeiro, H. M., Marto, J. (2022). Water sustainability: A waterless life cycle for cosmetic products. *Sustainable Production and Consumption*, 32, 35-51. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.04.008>
- Alvillo-Rivera, A., Garrido-Hoyos, S., Buitrón, G., Thangarasu-Sarasvathi, P., Rosano-Ortega, G. (2021). Biological treatment for the degradation of cyanide: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1418-1433. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.030>
- Amin, M., Lim, L. W., Takeuchi, T. (2008). Determination of common inorganic anions and cations by non-suppressed ion chromatography with column switching. *Journal of Chromatography A*, 1182(2), 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.007>

Tabla 6. Concentración de aniones de dos minas del municipio de Marmato.

Analito	Mina 1		Mina 2	
	Concentración (mg L ⁻¹)	Desviación estándar (mg L ⁻¹)	Concentración (mg L ⁻¹)	Desviación estándar (mg L ⁻¹)
Cloruro	25,51	0,39	2,60	0,86
Sulfato	1.896,49	6,83	663,72	3,49
Tiocianato	1.040,03	1,60	681,85	4,09

- APHA. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: American Public Health Association
- Budaev, S. L., Batoeva, A. A., Tsybikova, B. A. (2015). Degradation of thiocyanate in aqueous solution by persulfate activated ferric ion. *Minerals Engineering*, 81, 88-95. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.010>
- Cacace, D., Ashbaugh, H., Kouri, N., Bledsoe, S., Lancaster, S., Chalk, S. (2007). Spectrophotometric determination of aqueous cyanide using a revised phenolphthalin method. *Analytica Chimica Acta*, 589(1), 137-141. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.004>
- Causse, J., Thomas, O., Jung, A. V., Thomas, M. F. (2017). Direct DOC and nitrate determination in water using dual pathlength and second derivative UV spectrophotometry. *Water Research*, 108, 312-319. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.010>
- Chen, G., Ye, Y., Yao, N., Hu, N., Zhang, J., Huang, Y. (2021). A critical review of prevention, treatment, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Journal of Cleaner Production*, 329, e129666. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129666>
- Da Silva, M., Fernandes Sako, A. V., Mücke, G. A., Vitali, L. (2020). A rapid method for simultaneous determination of nitrate, nitrite and thiocyanate in milk by CZE-UV using quaternary ammonium chitosan as electroosmotic flow inverter. *Journal of Food Composition and Analysis*, 88, e103455. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103455>
- Destanoğlu, O., Gümüş Yılmaz, G. (2016). Determination of cyanide, thiocyanate, cyanate, hexavalent chromium, and metal cyanide complexes in various mixtures by ion chromatography with conductivity detection. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 39(9), 465-474. <https://doi.org/10.1080/10826076.2016.1192044>
- Destanoğlu, O., Gümüş Yılmaz, G., Apak, R. (2015). Selective determination of free cyanide in environmental water matrices by ion chromatography with suppressed conductivity detection. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 38(16), 1537-1545. <https://doi.org/10.1080/10826076.2015.1076460>
- Environment Protection Agency. (2018). *Protocol for Review and Validation of New Methods for Regulated Organic and Inorganic Analytes in Wastewater Under EPA's Alternate Test Procedure Program*. Washington, DC: Office of Water, Environmental Protection Agency
- Fa, Y., Yu, Y., Li, F., Du, F., Liang, X., Liu, H. (2018). Simultaneous detection of anions and cations in mineral water by two dimensional ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1554, 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.017>
- Gómez-Ordóñez, E., Alonso, E., Rupérez, P. (2010). A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds. *Talanta*, 82(4), 1313-1317. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.06.062>
- Gould, W. D., King, M., Mohapatra, B. R., Cameron, R. A., Kapoor, A., Koren, D. W. (2012). A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents. *Minerals Engineering*, 34, 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.04.009>
- He, X., Mei, Y., Wang, Y., Sun, W., Shen, M. (2019). Determination of inorganic anions in the whole blood by ion chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 163, 58-63. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.09.030>
- Ighalo, J. O., Kurniawan, S. B., Iwuozor, K. O., Aniagor, C. O., Ajala, O. J., Oba, S. N., Iwuchukwu, F. U., Ahmadi, S., Igwegbe, C. A. (2022). A review of treatment technologies for the mitigation of the toxic environmental effects of acid mine drainage (AMD). *Process Safety and Environmental Protection*, 157, 37-58. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.11.008>
- International Organization for Standardization. (2017). *ISO/IEC 17025 - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*
- Kapinus, E. N., Revelsky, I. A., Ulogov, V. O., Lyalikov, Y. A. (2004). Simultaneous determination of fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate and sulfate in aqueous solutions at 10⁻⁹ to 10⁻⁸ % level by ion chromatography. *Journal of Chromatography B*, 800(1-2), 321-323. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2003.09.065>

- Langasco, I., Barracu, F., Deroma, M. A., Lopez-Sanchez, J. F., Mara, A., Meloni, P., Pilo, M. I., Estrugo, A. S., Sanna, G., Spano, N., Spanu, A. (2022). Assessment and validation of ICP-MS and IC-ICP-MS methods for the determination of total, extracted and speciated arsenic. Application to samples from a soil-rice system at varying the irrigation method. *Journal of Environmental Management*, 302(Pt B), e114105. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114105>
- Lim, H. S., Lee, S. J., Choi, E., Lee, S. B., Nam, H. S., Lee, J. K. (2022). Development and validation of an ionic chromatography method for nitrite determination in processed foods and estimation of daily nitrite intake in Korea. *Food Chemistry*, 382, e132280. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132280>
- Luque-Almagro, V. M., Moreno-Vivian, C., Roldán, M. D. (2016). Biodegradation of cyanide wastes from mining and jewellery industries. *Current Opinion in Biotechnology*, 38, 9-13. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.12.004>
- Mahmud, M. A. P., Ejeian, F., Azadi, S., Myers, M., Pejčić, B., Abbassi, R., Razmjou, A., Asadnia, M. (2020). Recent progress in sensing nitrate, nitrite, phosphate, and ammonium in aquatic environment. *Chemosphere*, 259, e127492. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127492>
- Miskaki, P., Lytras, E., Kousouris, L., Tzoumerkas, P. (2007). Data quality in water analysis: Validation of ion chromatographic method for the determination of routine ions in potable water. *Desalination*, 213(1-3), 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.063>
- Talebi, S. M., Abedi, M. (2005). Determination of atmospheric concentrations of inorganic anions by ion chromatography following ultrasonic extraction. *Journal of Chromatography A*, 1094(1-2), 118-121. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.07.118>
- Thangiah, A. S. (2019). Spectrophotometric determination of sulphate and nitrate in drinking water at Asia-Pacific International University Campus, Muak Lek, Thailand. *Rasayan Journal of Chemistry*, 12(03), 1503-1508
- Uzhel, A. S., Zatirakha, A. V., Smolenkov, A. D., Shpigun, O. A. (2018). Quantification of inorganic anions and organic acids in apple and orange juices using novel covalently-bonded hyperbranched anion exchanger with improved selectivity. *Journal of Chromatography A*, 1567, 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.065>
- Ye, M., Nesterenko, P. N., Yan, Z., Xie, P., Chen, M. (2019). Determination of inorganic anions in weak acids by using ion exclusion chromatography - Capillary ion chromatography switching column technique. *Journal of Chromatography A*, 1588, 169-173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.007>
- Zhou, M., Li, X., Zhang, M., Liu, B., Zhang, Y., Gao, Y., Ullah, H., Peng, L., He, A., Yu, H. (2020). Water quality in a worldwide coal mining city: A scenario in water chemistry and health risks exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 213, e106513. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106513>

