

ISBN: 978-84-938046-4-0

## ANÁLISIS DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA EN AGUA: APLICACIÓN DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ( $^1\text{H-NMR}$ )

**Francisco Javier TOLEDO MARANTE**

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Departamento de Química (Grupo de Tecnología Química y Desarrollo Sostenible). 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España.  
[franciscojavier.toledo@ulpgc.es](mailto:franciscojavier.toledo@ulpgc.es)

### RESUMEN

La aplicación de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H-NMR}$ ) a medios acuosos se hizo posible mediante un aparato AMX 300 MHz (Bruker) a través de un programa de pulsos incluido en el propio software que controla al espectrómetro. Dado que la secuencia de pulsos habitual (PROTON) produce una señal intensa a  $\delta$  4.67 debida a la propia agua, se utilizó un programa de pulsos (protonh2o) que la elimina por completo por irradiación a una potencia  $\text{H}_2$  de 60 dB. Esto permitió ver y medir las señales correspondientes tanto a los hidratos de carbono como a los alcoholes.

**Palabras clave:** *Materia orgánica. Resonancia magnética nuclear.*

### ABSTRACT

The application of the proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ) to aqueous solutions was possible by means of an AMX 300 MHz equipment (Bruker), using a pulse program included by the manufacturer in the provided software. As the default pulse sequence (PROTON) produces an intense signal at  $\delta$  4.67 due to the water itself, a pulse program (protonh2o) was used instead, which with a  $\text{H}_2$  power of 60 dB removes it completely by irradiation. This allowed the signals corresponding to carbohydrates and alcohols to be appreciated and measured.

**Key words:** *Organic matter, nuclear magnetic resonance.*

### INTRODUCCIÓN

Dentro del proyecto estructurante CONVAGUA puesto en marcha en 2011 en la Comunidad Autónoma Canaria, el grupo de Tecnología Química y Desarrollo Sostenible de la ULPGC abordó la posibilidad de identificar y cuantificar la materia orgánica disuelta en efluentes acuosos naturales e industriales del archipiélago canario. Ya en el I Congreso Interdisciplinar del Agua, CINA 2014, se puso de manifiesto mediante una comunicación virtual la necesidad de analizar la materia orgánica disuelta en agua (Toledo, 2014).

## METODOLOGÍA

Tras adicionar a la muestra un 10% de agua deuterada para que el aparato pueda coger el “lock”, se hicieron espectros normales de protón mediante el programa de pulsos “PROTON”. A partir de éstos se midió el parámetro O1 de la señal del agua (los valores para cada muestra fluctuaron en torno a 1409.1). A continuación, con el programa de pulsos “Water supression” del software del propio aparato, personalizado con el nombre “protonh2o”, se recorrieron espectros tras introducir dicho parámetro en la tabla de parámetros de adquisición. El resto de los parámetros instrumentales se mantuvieron fijos (por ejemplo, ns=32, CY=50, etc). Los espectros impresos se integraron manualmente y las áreas obtenidas a partir de muestras-patrón se graficaron frente a concentración, obteniéndose las curvas de calibrado que nos permitieron hacer los análisis cuantitativos. Así por ejemplo, el etanol de aguas contaminadas con licores se puede medir tanto mediante el cuartete que produce a  $\delta$  3.65 como el triplete que produce a  $\delta$  1.18, mientras que los azúcares (glucosa ó sacarosa) que componen diversos efluentes industriales se miden mediante el multiplete que presentan en el intervalo  $\delta$  3.3 – 4.3. El calibrado de los espectros se realizó por incorporación de un patrón interno, el DSS (4,4-Dimethyl-4-silapentane-1-sulfonic acid I) 0.25 mM ó el TSP {3-(trimethyl)propionic-2,2,3,3-d<sub>4</sub> acid, sodium salt II) 0.00347 mM a las muestras según recomienda la bibliografía (Pohl y *col*, 1969). Alternativamente, puede usarse el DSA (4,4-Dimethyl-4-silapentane-1-ammonium trifluoroacetate III) para evitar algunos inconvenientes que presenta el DSS en el estudio de analitos sensibles al pH (Nowick y *col*, 2003). Las estructuras moleculares de estos patrones puede observarse en la Figura 2.



Figura 1.- El aparato de Resonancia Magnética Nuclear de 300 MHz de la marca Bruker de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

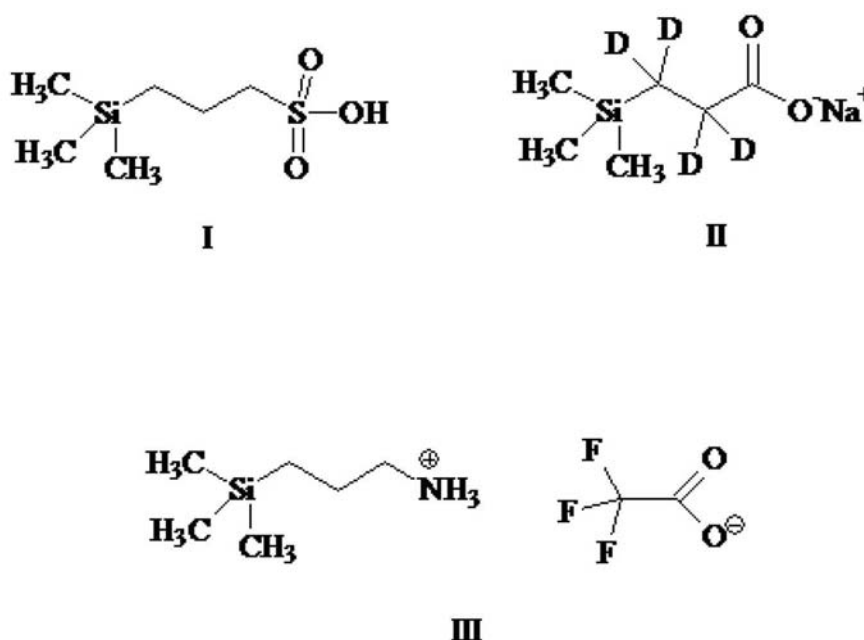


Figura 2.- Patrones internos para la resonancia magnética nuclear de disoluciones acuosas. DSS (I), TSP (II) y DSA (III).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La metodología propuesta sirve tanto para el análisis cualitativo como para el cuantitativo. Veremos a continuación un ejemplo de cada tipo.

### El espectro del agua

En la Figura 3 se observa el espectro normal de  $^1\text{H}$ -RMN de una muestra de agua contaminada con sacarosa (2.0 mM). Como se puede apreciar, sólo se distingue la intensa señal del agua a  $\delta$  4.67. El contaminante pasa desapercibido. Será necesario medir el O1 de dicha señal y decirle al software "protonh2o" que la sature por irradiación de radiofrecuencias con una intensidad de 60 dB.

### Identificación de componentes orgánicos disueltos

En la Figura 4 puede observarse el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de una muestra acuosa contaminada con hidratos de carbono después de aplicar el programa de pulsos "protonh2o". A  $\delta$  5.39 (doblete, J 3.93 Hz) puede observarse la señal del protón anomérico (H-1), lo que delata al contaminante como sacarosa. En el intervalo de  $\delta$  3.4 - 4.3 se aprecian los restantes trece protones geminales a oxígeno y a  $\delta$  0.00 aparece el grupo  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - del patrón interno, el DSS. Como era de esperar, el DSS deja además tres señales originadas por los metilenos, a saber, un primer triplete a  $\delta$  0.65, un multiplete a  $\delta$  1.78 y un segundo triplete a  $\delta$  2.90. Estas señales pueden solapar con las del analito.

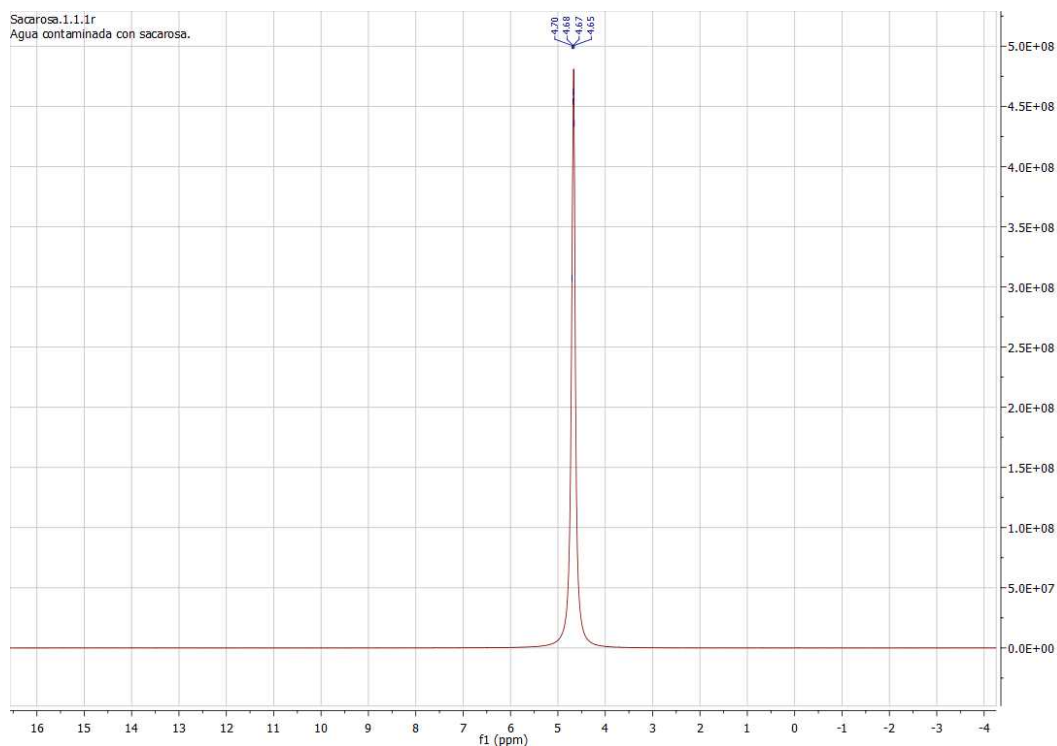


Figura 3.- Espectro normal de  $^1\text{H}$ -RMN del agua contaminada con sacarosa. Sólo se aprecia la señal del agua a  $\delta$  4.67. En este espectro medimos el parámetro de adquisición O1.

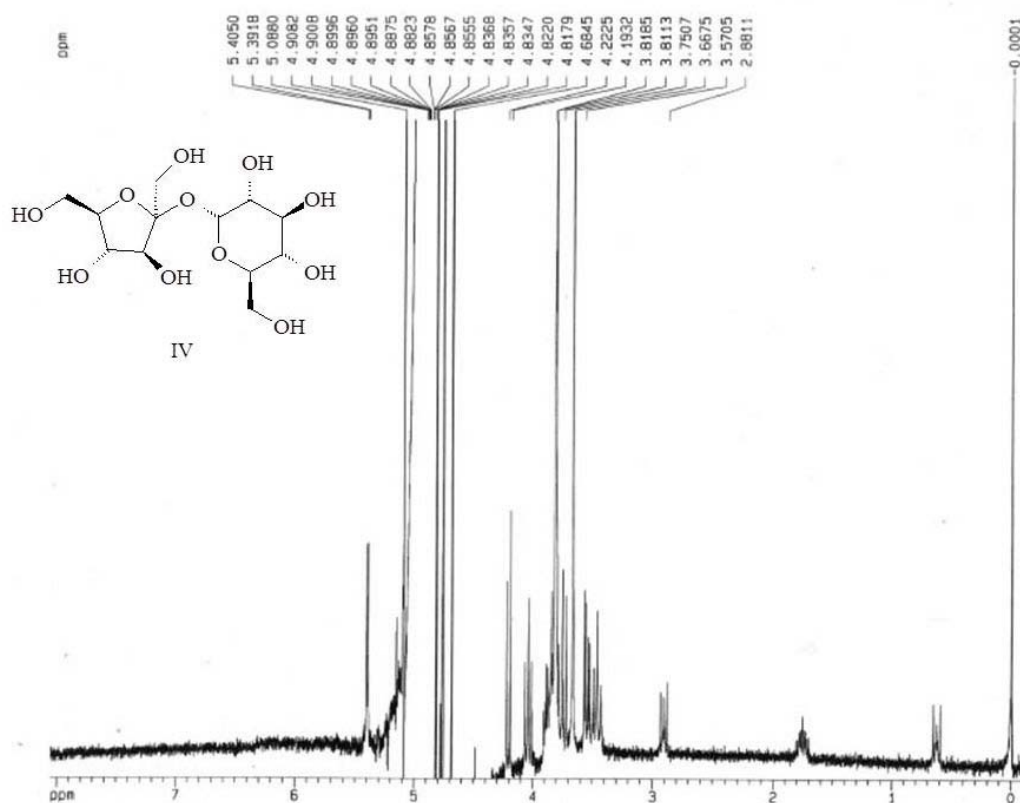


Figura 4.- Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de una muestra acuosa contaminada con sacarosa (IV) (2.0 mM), con DSS 0.5 mM como patrón interno. Obtenido con el programa supresor de la señal del agua "protonh2o" y procesado a ns=16.

### Cuantificación de componentes orgánicos disueltos

En la Figura 5 puede observarse el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de una muestra acuosa contaminada con etanol. A  $\delta$  3.67 puede observarse la señal del  $\text{CH}_2$  etanólico, a  $\delta$  1.20 puede observarse el triplete producido por el  $\text{CH}_3$  etanólico, y a  $\delta$  0.00 aparece el grupo  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - del patrón interno, en este caso el TSP (II). Al ser el TSP un patrón deuterado, no produce señales secundarias que puedan interferir con las del analito.

En la Figura 6 se representa la relación {área del pico del  $\text{CH}_3$  etanólico/ área del pico del  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  del TSP} frente a la composición en etanol (%w/v). Esta curva de calibrado nos permite cuantificar la cantidad de etanol presente en aguas contaminadas por el mismo.

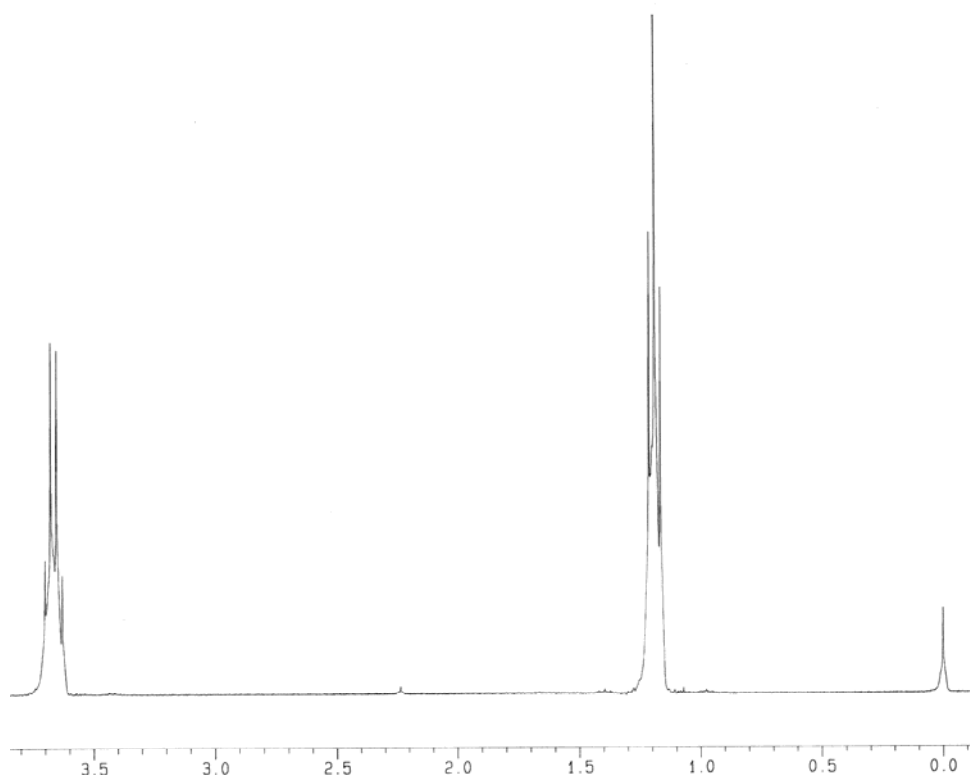


Figura 5.- Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de una muestra acuosa con etanol disuelto (0.2 % w/v), obtenido a ns=32, con el programa supresor de la señal del agua "protonh2o" e impreso a CY=50.

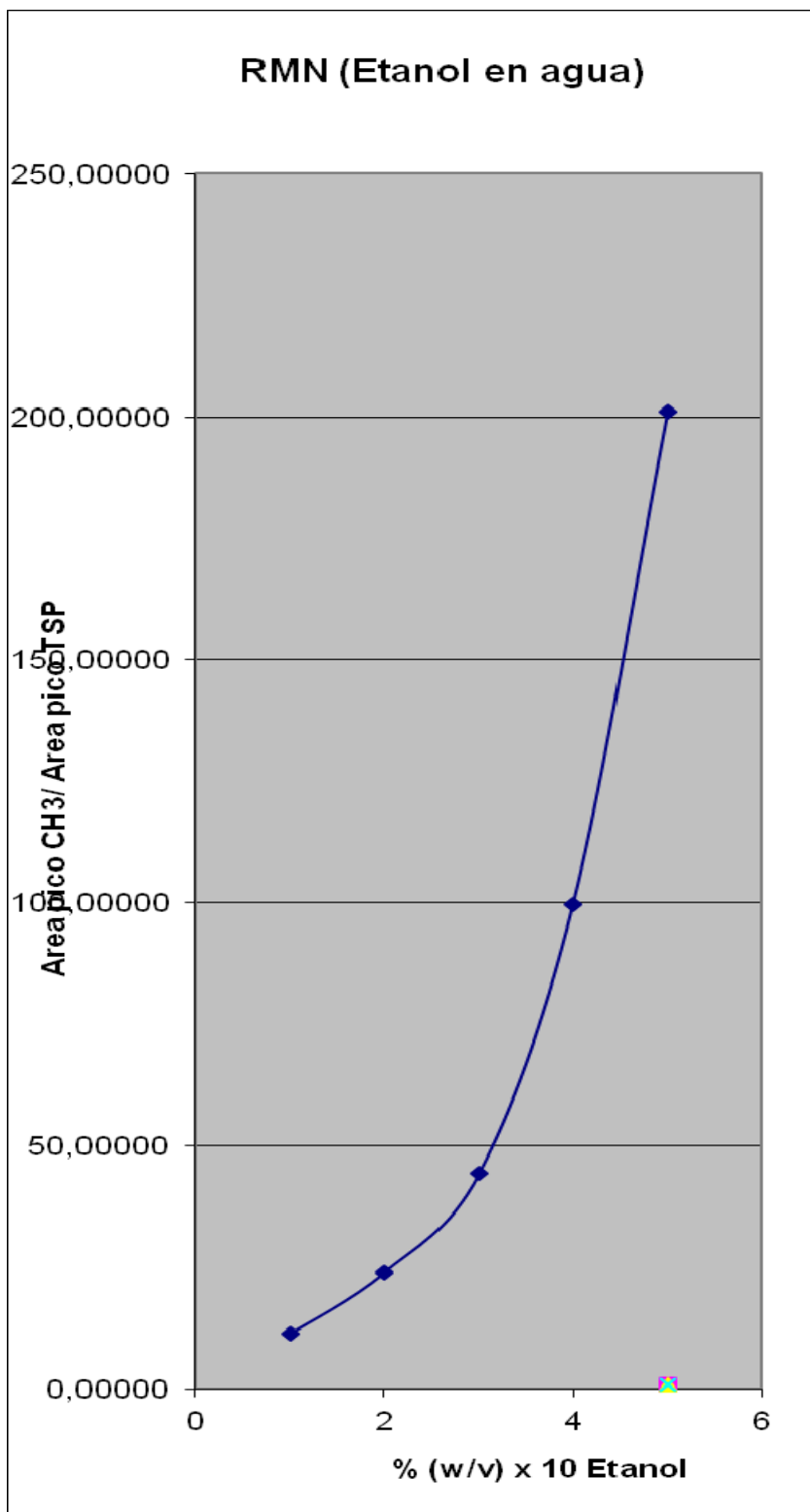


Figura 6.- Curva de calibrado para el triplete del CH<sub>3</sub> del etanol. TSP= sal sódica del ácido trimetilsililpropiónico deuterado usado como patrón interno a c=0.00347 mM.

## CONCLUSIÓN

La resonancia magnética nuclear de protón es una potente herramienta para identificar y cuantificar los contaminantes orgánicos del agua.

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece la subvención concedida al proyecto "Recursos Ambientales en la Provincia de Las Palmas: Ciencia y Tecnología para el Diagnóstico y Aporte de Soluciones {Estructurante (ULPAPD-08/01-5) SI-697}" concedido por la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información.

## REFERENCIAS

- Nowick, J.S.; Khakshoor, O.; Hashemzadeh, M. and Brower, J.O. (2003). *DSA: A new Internal Standard for NMR Studies in Aqueous Solution*. *Organic Letters* 5(19): 3511-3513.
- Pohl, L. & Eckle, M. (1969). *Sodium 3-(trimethylsilyl)tetrauteriopropionate, a new water-soluble standard for <sup>1</sup>H-NMR*. *Angewandte Chemie, International Edition in English* 8(5):381.
- Toledo, M. F.J.(2014). *Análisis de la materia orgánica disuelta en efluentes industriales acuosos: aplicación de la resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-NMR)*. I Congreso Interdisciplinar del Agua (CINA 2014) –congreso virtual-.