

DECRETO SUPREMO N°22 DEL 25 DE ENERO DE 1999

ESTABLECE NORMA DE EMISIÓN PARA LA REGULACIÓN DE CONTAMINANTES ASOCIADOS A LAS DESCARGAS DE RESIDUOS LÍQUIDOS A AGUAS SUPERFICIALES

1. OBJETIVO DE PROTECCION AMBIENTAL Y RESULTADOS ESPERADOS

La presente norma tiene como objetivo de protección ambiental prevenir la contaminación de los cuerpos de aguas superficiales (continentales y marinos) de la República, mediante el control de los residuos líquidos que se descargan a estos cuerpos receptores. Con lo anterior, se logra mejorar sustancialmente la calidad ambiental de las aguas de manera que éstos mantengan o alcancen la condición de ambientes libres de contaminación, de conformidad con la Constitución y las Leyes de la República.

2. DISPOSICIONES GENERALES

La presente norma de emisión establece la concentración máxima permitida para contaminantes medida en el efluente de la fuente emisora, descargados por los establecimientos emisores a los cuerpos de agua superficiales de la República de Chile, sean continentales o marinos.

La presente norma se aplicará en todo el territorio nacional.

3. DEFINICIONES

3.1 Carga contaminante media diaria: es el cociente entre la masa o volumen de un contaminante y el número de días en que se descarga el residuo líquido al cuerpo de agua, durante el mes del año en que se produce la máxima producción de dichos residuos. Se expresa en unidades de masa por unidades de tiempo (para sólidos suspendidos, aceites y grasas, hidrocarburos totales, hidrocarburos volátiles, DBO₅, arsénico, aluminio, boro, cadmio, cianuro, cloruros, cobre, índice de fenoles, cromo hexavalente, cromo total, estaño, flúor, fósforo, hierro, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, nitrógeno total kjeldahl, nitrógeno total (en lagos), pentaclorofenol, plomo, SAAM, selenio, sulfatos, sulfuro, tetracloroeteno, tolueno, triclorometano, xileno y zinc), en unidades de volumen por unidad de tiempo (para sólidos sedimentables) o en coliformes por unidad de tiempo (para coliformes fecales o termotolerantes).

La masa o volumen de un contaminante corresponde a la suma de las masas o volúmenes diarios descargados durante dicho mes. La masa se determina mediante el producto del volumen de las descargas por su concentración.

3.2 Caudal disponible del cuerpo receptor: es el caudal disponible para la dilución en un cuerpo receptor. Para estos efectos, el caudal disponible del cuerpo receptor será determinado por la Dirección General de Aguas.

3.3 Caudal medio mensual del efluente vertido: es la suma de los volúmenes descargados diariamente durante el mes, dividido por el número de días del mes en que hubo descargas.

3.4 CIU: Clasificación Industrial Uniforme de todas las Actividades Económicas, informes estadísticos, serie M N° 4, Rev. 2 (Publicación de las Naciones Unidas), Nueva York, 1969, y sus versiones posteriores.

3.5 Contaminantes significativos: son aquellos que deben ser evaluados y controlados en las descargas de los establecimientos emisores y están especificados en el punto 6 de esta norma, referente a procedimientos de medición y control.

3.6 Contenido de un contaminante en la captación de agua: Es la concentración media del contaminante presente en la captación de agua del establecimiento emisor, siempre y cuando dicha captación se realice en el mismo curso o cuerpo de agua donde se produzca la descarga del establecimiento emisor. Dicho contenido será informado por el establecimiento emisor a la Dirección General de Aguas, o a la Dirección General de Territorio Marítimo y Marina Mercante según sea el caso, debiendo cumplir con las condiciones para la extracción de muestras, volúmenes de la muestra y metodologías de análisis, establecidos en la presente norma. Lo anterior, no obsta a que el órgano público con facultades de fiscalización pueda exigir o realizar otros análisis para determinar el contenido de un contaminante en la captación de agua.

3.7 Contenido natural: Es la concentración de un contaminante en el cuerpo y/o curso receptor, determinada por la Dirección General de Aguas, que corresponde a la situación original sin intervención antrópica del curso de agua y/o cuerpo de agua más las situaciones permanentes, irreversibles o inmodificables de origen

antrópico. Corresponderá a la Dirección General de Territorio Marítimo y Marina Mercante determinar el contenido natural cuando el cuerpo y/o curso receptor está bajo su jurisdicción.

3.8 Cuerpos de agua receptor, cuerpo receptor: curso, volumen o masa de agua superficial, natural o artificial, marino o continental que recibe o puede recibir descargas de residuos líquidos. Esta definición comprende los cuerpos de agua marinos (bahías, golfos, fiordos, canales, estuarios, costas abiertas, otros), lacustres (lagos y lagunas) y fluviales (ríos y esteros). No se comprenden en esta definición los cuerpos de agua artificiales construidos para contener, almacenar o tratar relaves y/o aguas lluvias (exceptuando a aquellos destinados a la generación de energía eléctrica) o desechos líquidos provenientes de un proceso industrial o minero.

3.9 DBO₅: Demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días y a 20 °C.

3.10 Descargas de residuos líquidos: es la evacuación o vertimiento de residuos líquidos a un cuerpo de agua receptor, como consecuencia de la actividad u operación normal de un establecimiento emisor.

3.11 Establecimiento emisor: es el establecimiento industrial, residencial o de servicios sanitarios que descarga residuos líquidos a cuerpos de agua fluviales, lacustres o marinos, como resultado de su proceso, actividad o servicio, con una carga contaminante media diaria de valor superior al equivalente a las aguas servidas de una población de 100 personas * en uno o más de los contaminantes señalados, conforme a la siguiente tabla:

Establecimiento emisor		
Contaminante	Valor Característico	Carga contaminante equiv. 100 Hab/día
PH **	6 – 8	---
Temperatura **	20 ° C	---
Sólidos Suspendidos	220 mg/L	3520 g/d
Sólidos Sedimentables **	6 ml/L 1h	---
Aceites y Grasas	60 mg/L	960 g/d
Hidrocarburos fijos	10 mg/L	160 g/d
Hidrocarburos totales	11 mg/L	176 g/d
Hidrocarburos volátiles	1 mg/l	16 g/d
DBO ₅	250 mg O ₂ /L	4000 g/d
Aluminio	1 mg/L	16 g/d
Arsénico	0,05 mg/L	0,8 g/d
Boro	0,75 mg/L	12,8 g/d
Cadmio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Cianuro	0,20 mg/L	3,2 g/d
Cloruros	400 mg/L	6400 g/d
Cobre	1 mg/L	16 g/d
Cromo Total	0,1 mg/L	1,6 g/d
Cromo Hexavalente	0,05 mg/L	0,8 g/d
Estaño	0,5 mg/L	8 g/d
Fluor	1,5 mg/L	24 g/d
Fósforo Total	10 mg/L	160 g/d
Hierro	1,0 mg/L	16 g/d
Manganeso	0,3 mg/L	4,8 g/d
Mercurio	0,001 mg/L	0,02 g/d
Molibdeno disuelto	0,07 mg/L	1,12 g/d
Níquel	0,1 mg/L	1,6 g/d
Nitrógeno total kjeldahl	50 mg/L	800 g/d
Nitrito más Nitrato (lagos)	15 mg/L	240 g/d
Pentaclorofenol	0,009 mg/L	0,144 g/d
Plomo	0,2 mg/L	3,2 g/d
Selenio	0,01 mg/L	0,16 g/d
Sulfato disuelto	300 mg/L	4800 g/d
Sulfuro	3 mg/L	48 g/d
Tetracloroetano	0,04 mg/L	0,64 g/d
Tolueno	0,7 mg/L	11,2 g/d
Triclorometano	0,2 mg/L	3,2 g/d
Xileno	0,5 mg/L	8 g/d
Zinc	1 mg/L	16 g/d
Indice de Fenol	0,05 mg/L	0,8 g/d
Poder espumógeno **	5 mm	5 mm
SAAM	10 mg/L	160 g/d
Coliformes Fecales o termotolerantes	10 ⁷ NMP/100 ml	1,6x10 ¹² coli/d

*) Se consideró una dotación de agua potable de 200 L/hab/día y un coeficiente de recuperación de 0,8.

**) Expresados en valor absoluto y no en términos de carga.

Los establecimientos que emitan una carga contaminante media diaria de valor igual o inferior al equivalente a las aguas servidas de una población de 100 personas no se consideran establecimientos emisores para los efectos de esta norma y no quedan sujetos a la misma.

3.12 Establecimiento industrial: es aquel establecimiento en el que se realiza una actividad económica donde se produce una transformación de la materia prima o materiales empleados, dando origen a nuevos productos, o bien en que sus operaciones de fraccionamiento, manipulación o limpieza, no producen ningún tipo de transformación en su esencia. Este concepto comprende a industrias, talleres artesanales y pequeñas industrias que descargan efluentes con una carga contaminante media diaria, medida antes de toda forma de tratamiento, superior al equivalente a las aguas servidas de una población de 100 personas en uno o más de los contaminantes señalados en la tabla anterior.

3.13 Establecimiento residencial: es aquel establecimiento destinado al albergue permanente o temporal de personas y que producto de su actividad emite una carga contaminante media diaria de valor superior al equivalente a las aguas servidas de una población de 100 personas.

3.14 Establecimiento de servicios sanitarios: es aquel en el que se colectan y/o disponen exclusiva o mayoritariamente residuos de tipo domiciliarios y que producto de su actividad económica emite una carga contaminante media diaria de valor superior al equivalente a las aguas servidas de una población de 100 personas.

3.15 Fuentes o establecimientos existentes: Son aquellos establecimientos emisores que poseen la autorización sanitaria de funcionamiento o que acrediten el vertido de sus residuos líquidos a la fecha de entrada en vigencia de la norma.

3.16 Fuentes nuevas: Son aquellos establecimientos emisores que a la fecha de entrada en vigencia de la presente norma, no cumplen con los requisitos para ser considerados como fuentes existentes.

3.17 Hipolimnio: Es el estrato de agua inferior en un lago, que se ubica por debajo de la termoclina. La termoclina aísla al hipolimnio de la circulación que ocurre en el epilimnio, que es la capa superficial en un lago.

3.18 Residuos líquidos o aguas residuales: aguas que se descargan desde un establecimiento emisor, después de haber sido usadas en un proceso, o producidas por éste, que no tienen ningún valor inmediato para este proceso y su destino es un cuerpo receptor. Se incluyen, para efectos de esta norma, las aguas servidas domesticas.

3.19 Sólidos sedimentables y suspendidos totales: Son aquellos que se adecuan a la definición contenida en la NCh 410.Of 96. No se consideran en este concepto aquellos sólidos que son vertidos mediante la utilización de aguas, como forma de transporte de residuos sólidos, en un lugar de disposición legalmente autorizado.

3.20 Tasa de dilución del efluente vertido (d): es la razón entre el caudal disponible del cuerpo receptor y el caudal medio mensual del efluente vertido durante el mes de máxima producción de residuos líquidos, expresado en las mismas unidades.

La Tasa de Dilución será, entonces, la siguiente:

$$d = \frac{\text{Caudal Disponible del Cuerpo Receptor}}{\text{Caudal Medio Mensual del Efluente vertido}}$$

3.21 Zona de Protección Litoral: Es un ámbito territorial de aplicación de la presente norma respecto del cual se establecen límites máximos específicos y que corresponde a la franja de playa, agua y fondo de mar adyacente a la costa continental o insular, delimitada por una línea superficial imaginaria, ubicada a la distancia que fije la Dirección General de Territorio Marítimo y Marina Mercante y que resulta de la aplicación de la formula para el calculo del ancho de la zona de protección de litoral, medida desde la línea de baja marea de sicigia, que se orienta paralela a ésta y que se proyecta hasta el fondo del cuerpo de agua. Este ancho podrá ser informado por el establecimiento emisor.

Formula para el calculo del ancho de la zona de protección litoral:

$$A = \left[\{ 1,28 \times H_b \} / m \right] \times 1,6$$

Hb = altura media de la rompiente (mts.).

m = pendiente del fondo.

A = ancho zona de protección de litoral (mts.).

Para el cálculo de Hb se deberá utilizar el método Hint Casting u otro equivalente autorizado por la Dirección General de Territorio Marítimo y Marina Mercante.

4. LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA DESCARGAS DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS SUPERFICIALES

4.1 Consideraciones generales.

4.1.1 Los límites máximos permitidos están referidos al valor de la concentración o unidad del contaminante correspondiente a la muestra, según lo señala el punto 6.3 sobre muestreo de autocontrol, con excepción de pH, temperatura y poder espumógeno.

4.1.2 Con el propósito de lograr una efectiva reducción de los contaminantes provenientes de los establecimientos emisores, no se debe utilizar como procedimiento de tratamiento la dilución de los residuos líquidos con aguas ajenas al proceso incorporadas sólo con el fin de reducir las concentraciones. Para estos efectos, no se consideran aguas ajenas al proceso las aguas servidas provenientes del establecimiento emisor.

4.1.3 Los sedimentos, lodos y/o sustancias sólidas provenientes de sistemas de tratamiento de residuos líquidos no deben disponerse en cuerpos receptores y su disposición final debe cumplir con las normas legales vigentes en materia de residuos sólidos, sin perjuicio de lo dispuesto en el punto 3.19 de esta norma.

4.1.4 Si el contenido natural y/o de captación de un contaminante excede al exigido en esta norma, el límite máximo permitido de la descarga será igual a dicho contenido natural y/o de captación.

4.1.5 Los establecimientos de servicios sanitarios, que atienden una población menor o igual a 30.000 habitantes y reciben descargas de residuos industriales líquidos provenientes de establecimientos industriales y que, no obstante cumplir la norma de emisión establecida por el D.S. MOP 609/98, afectan la calidad de las descargas de aguas servidas al cuerpo receptor, superando los valores máximos permitidos por esta norma, sólo estarán obligados a cumplir esta última reduciendo la concentración de cada contaminante en su descarga final, en la cantidad que resulte de la diferencia entre la concentración característica de aguas servidas establecida en el punto 3.11 para cada contaminante y el límite máximo permitido señalado en la tabla que corresponda, siempre que la concentración característica de aguas servidas sea mayor al valor del límite máximo establecido en esta norma.

4.2. Límites máximos permitidos para la descarga de Residuos Líquidos a Cuerpos de Aguas Fluviales

4.2.1 Los establecimientos emisores podrán aprovechar la capacidad de dilución del cuerpo receptor, incrementado las concentraciones límites establecidas en la Tabla N° 1, de acuerdo a la siguiente fórmula:

C_i = T_{1i} × (1 + d)

en que:

- C_i = Límite máximo permitido para el contaminante i.
- T_{1i} = Límite máximo permitido establecido en la Tabla N° 1 para el contaminante i.
- d = Tasa de dilución del efluente vertido.

Si C_i es superior a lo establecido en la Tabla N° 2, entonces el límite máximo permitido para el contaminante i será lo indicado en dicha Tabla.

TABLA N° 1

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES SIN CAPACIDAD DE DILUCION DEL CUERPO RECEPTOR

CONTAMINANTES	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MAXIMO PERMITIDO
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	20
Aluminio	mg/L	Al	5
Arsénico	mg/L	As	0,5
Boro	mg/L	B	0,75
Cadmio	mg/L	Cd	0,01
Cianuro	mg/L	CN ⁻	0,20
Cloruros	mg/L	Cl ⁻	400
Cobre Total	mg/L	Cu	1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,05
DBO ₅	mg O ₂ /L	DBO ₅	35 *
Fósforo Total	mg/L	P	10
Flúor	mg/L	F	1,5
Hidrocarburos Fijos	mg/L	HF	10

Hierro Disuelto	mg/L	Fe	5
Manganeso	mg/L	Mn	0,3
Mercurio	mg/L	Hg	0,001
Molibdeno	mg/L	Mo	1 **
Níquel	mg/L	Ni	0,2
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	50
Pentaclorofenol	mg/L	C ₆ OHCl ₅	0,009
PH	Unidad	pH	6,0 -8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,05
Poder Espumógeno	Mm	PE	7
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	80 *
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1000 ***
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Temperatura	C°	T°	35
Tetracloroetano	mg/L	C ₂ Cl ₄	0,04
Tolueno	mg/L	C ₆ H ₅ CH ₃	0,7
Triclorometano	mg/L	CHCl ₃	0,2
Xileno	mg/L	C ₆ H ₄ C ₂ H ₆	0,5
Zinc	mg/L	Zn	3

* = Se debe descontar el contenido de algas, para efluentes de plantas de tratamientos de aguas servidas domésticas.

**= Para las descargas que se produzcan en el estero Carén ubicado en la Región Metropolitana, el límite máximo permitido será, como molibdeno disuelto, 2,5 mg/L.

***= Para las descargas que se produzcan en el estero Carén ubicado en la Región Metropolitana, el límite máximo permitido será, como sulfato disuelto, 2000 mg/L.

TABLA N° 2

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA FLUVIALES CONSIDERANDO LA CAPACIDAD DE DILUCION DEL RECEPTOR

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	50
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	1
Boro	mg/L	B	3
Cadmio	mg/L	Cd	0,3
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cloruros	mg/L	Cl ⁻	2000
Cobre Total	mg/L	Cu	3
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	1
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
DBO ₅	mgO ₂ /L	DBO ₅	300
Flúor	mg/L	F	5
Fósforo Total	mg/L	P	15
Hidrocarburos Fijos	mg/L	HF	50
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	10
Manganeso	mg/L	Mn	3
Mercurio	mg/L	Hg	0,01
Molibdeno	mg/L	Mo	2,5
Níquel	mg/L	Ni	3
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	75
Pentaclorofenol	mg/L	C ₆ OHCl ₅	0,01
PH	Unidad	pH	6,0 – 8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,5
Poder Espumógeno	mm.	PE	7
Selenio	mg/L	Se	0,1
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	300
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	2000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	10
Temperatura	°C	T°	40
Tetracloroetano	mg/L	C ₂ Cl ₄	0,4
Tolueno	mg/L	C ₆ H ₅ CH ₃	7
Triclorometano	mg/L	CHCl ₃	0,5

Xileno	mg/L	C ₆ H ₄ C ₂ H ₆	5
Zinc	mg/L	Zn	20

4.3. Límites máximos permitidos para la descarga de Residuos Líquidos a Cuerpos de Agua Lacustres.

- 4.3.1 Las descargas de residuos líquidos que se viertan en forma directa sobre cuerpos de agua lacustres naturales (lagos, lagunas) o indirectamente a través de alguno de sus afluentes, no deberán sobrepasar los límites máximos que se indican en la Tabla N° 3.
- 4.3.2 Las descargas a cuerpos lacustres de naturaleza artificial deberán cumplir con los requisitos establecidos en el punto 4.2.
- 4.3.3 Todas las descargas directas a los lagos se deberán efectuar a través de un emisario o ducto que permanezca bajo la superficie del cuerpo receptor y cuyo punto de descarga se ubique sobre el hipolimnio.

TABLA 3

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA LACUSTRES

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	20
Aluminio	mg/L	Al	1
Arsénico	mg/L	As	0,1
Cadmio	mg/L	Cd	0,02
Cianuro	mg/L	CN	0,5
Cobre Total	mg/L	Cu	0,1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
Cromo Total	mg/L	Cr Total	2,5
DBO ₅	mgO ₂ /L	DBO ₅	35
Estaño	mg/L	Sn	0,5
Flúor	mg/L	F	1
Fósforo Total	mg/L	P	2
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	5
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	2
Manganeso	mg/L	Mn	0,5
Mercurio	mg/L	Hg	0,005
Molibdeno	mg/L	Mo	0,07
Níquel	mg/L	Ni	0,5
Nitrógeno Tota1 *	mg/L	N	10
PH	unidad	pH	6,0 - 8,5
Plomo	mg/L	Pb	0,2
SAAM	mg/L	SAAM	10
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Sedimentables	ml/1/h	S SED	5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	80
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ²⁻	1000
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Temperatura	°C	T°	30
Zinc	mg/L	Zn	5

* = La determinación del contaminante corresponderá a la suma de las concentraciones de nitrógeno total Kjeldahl, nitrito y nitrato.

4.4. Límites máximos permitidos para la descarga de Residuos Líquidos a Cuerpo de Agua Marinos

4.4.1 Las descargas de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos deberán hacerse en el lugar y forma que determine la Dirección General del Territorio Marítimo y Marina Mercante, conforme lo establece el artículo 140 del Reglamento Para el Control de La Contaminación Acuática, contenido en el D.S. N° 1 de 1992, del Ministerio de Defensa Nacional, en relación con lo dispuesto en el artículo 142 inciso 6° de la Ley de Navegación contenida en el D.L. 2.222 de 1978. Los residuos líquidos que se viertan a través de dichas descargas deberán cumplir los límites establecidos en la presente norma de acuerdo a si la descarga se autoriza dentro de la zona de protección litoral o fuera de ella.

4.4.2 Descargas de residuos líquidos dentro de la Zona de Protección Litoral.

Las descargas de residuos líquidos, cuyos puntos de vertimiento se encuentren al interior de la zona de protección litoral, deberán cumplir con los valores contenidos en la Tabla N° 4.

TABLA N° 4

LIMITES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA MARINOS DENTRO DE LA ZONA DE PROTECCION LITORAL

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MÁXIMO PERMISIBLE
Aceites y Grasas	mg/L	A. y G.	20
Aluminio	mg/L	Al	1
Arsénico	mg/L	As	0,2
Cadmio	mg/L	Cd	0,02
Cianuro	mg/L	CN ⁻	0,5
Cobre	mg/L	Cu	1
Coliformes Fecales o Termotolerantes	NMP/100 ml	Coli/100 ml	1000 - 70 ¹⁾
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	0,5
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,2
Cromo Total	mg/L	Cr Total	2,5
DBO ₅	mg O ₂ /L	DBO ₅	60
Estaño	mg/L	Sn	0,5
Flúor	mg/L	F	1,5
Fósforo Total	mg/L	P	5
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	10
Hidrocarburos Volátiles	mg/L	HCV	1
Hierro Disuelto	mg/L	Fe	10
Manganeso	mg/L	Mn	2
Mercurio	mg/L	Hg	0,005
Molibdeno	mg/L	Mo	0,1
Níquel	mg/L	Ni	2
Nitrógeno Total Kjeldahl	mg/L	NKT	50
PH	Unidad	pH	6,0 - 9,0
Plomo	mg/L	Pb	0,2
SAAM	mg/L	SAAM	10
Selenio	mg/L	Se	0,01
Sólidos Sedimentables	ml/1/h	S SED	5
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	100
Sulfuros	mg/L	S ²⁻	1
Zinc	mg/L	Zn	5
Temperatura	°C	T°	30

1) En áreas aptas para la acuicultura y zonas de destinación pesquera, no se deben sobrepasar los 70 NMP/100 ml.

4.4.3 Descargas fuera de la Zona de Protección Litoral

Las descargas de los establecimientos emisores, cuyos puntos de vertimiento se encuentren fuera de la zona de protección litoral, no deberán sobrepasar los valores de concentración señalados en la Tabla N° 5.

TABLA N° 5

LIMITES MAXIMOS DE CONCENTRACION PARA DESCARGA DE RESIDUOS LIQUIDOS A CUERPOS DE AGUA MARINOS FUERA DE LA ZONA DE PROTECCION LITORAL

CONTAMINANTE	UNIDAD	EXPRESION	LIMITE MAXIMO PERMISIBLE
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	*
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0,5
Cadmio	mg/L	Cd	0,5
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Indice de Fenol	mg/L	Fenoles	1
Cromo Hexavalente	mg/L	Cr ⁶⁺	0,5

Cromo Total	mg/L	Cr Total	10
Estaño	mg/L	Sn	1
Flúor	mg/L	F	6
Hidrocarburos Totales	mg/L	HCT	20
Hidrocarburos Volátiles	mg/L	HC	2
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0,02
Molibdeno	mg/L	Mo	0,5
Níquel	mg/L	Ni	4
PH	Unidad	PH	5,5 - 9,0
Plomo	mg/L	Pb	1
SAAM	mg/L	SAAM	15
Selenio	mg/L	Se	0,03
Sólidos Sedimentables	m1/1/h	S SED	*
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	SS	*
Sulfuro	mg/L	S ²⁻	5
Zinc	mg/L	Zn	5

*= El límite máximo de este contaminante se establece en el punto 5.3.

5. PROGRAMA Y PLAZOS DE CUMPLIMIENTO DE LA NORMA PARA LAS DESCARGAS DE RESIDUOS LÍQUIDOS EN CUERPOS DE AGUA SUPERFICIALES.

5.1 Las fuentes nuevas deberán cumplir con los límites máximos permitidos establecidos en la presente norma, a partir de su entrada en vigencia, sin perjuicio de lo dispuesto en el punto 5.3.

5.2 Las fuentes existentes se someterán a la norma de acuerdo al siguiente programa de cumplimiento, sin perjuicio de lo dispuesto en el punto 5.3:

5.2.1 Dentro del primer año de vigencia de la norma, los establecimientos existentes deberán caracterizar todos sus residuos líquidos, mediante los procedimientos de medición y control establecidos en la presente norma. Aquellos establecimientos que pretendan valerse del contenido de captación y/o natural, deberán caracterizarlos también.

5.2.2 Dentro del primer año de vigencia de la norma los establecimientos industriales y de servicios sanitarios existentes deberán presentar a la Superintendencia de Servicios Sanitarios o a la Dirección General del Territorio Marítimo y Marina Mercante, según el caso, un plan de cumplimiento de la presente norma en la forma en que dichas entidades lo establezcan por resolución o instructivo. Los establecimientos residenciales existentes presentarán dicho plan de cumplimiento ante el Servicio de Salud respectivo en la forma en que dicho servicio lo establezca. El plan de cumplimiento de los establecimientos emisores existentes debe contener, a lo menos, los resultados de los análisis tanto de sus residuos líquidos, como del contenido de captación y/o natural según sea el caso, y un cronograma de las acciones o actividades a realizar por el establecimiento emisor para cumplir con los límites de vertido en el plazo señalado en el punto siguiente.

5.2.3 Los establecimientos emisores existentes deberán cumplir con los límites máximos permitidos de la presente norma, a contar del quinto año de la entrada en vigencia de la misma, sin perjuicio de lo dispuesto en el punto 5.3.

5.2.4. Lo dispuesto en los puntos 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3 no exceptúa a los establecimientos emisores existentes del cumplimiento de la legislación vigente y no obsta a las atribuciones de los servicios públicos competentes en materia de fiscalización y control de aguas residuales.

5.3 Los establecimientos emisores que descarguen fuera de la zona de protección litoral y respecto de los contaminantes aceites y grasas, sólidos sedimentables y sólidos suspendidos totales, deberán observar los límites máximos que se indican y en los plazos que se señalan a continuación:

		A partir de la vigencia de la norma	A partir 10º año de vigencia
Fuentes Nuevas	Aceites y grasas	350 mg/L	150 mg/L
	Sólidos sedimentables	50 m1/1/h	20 m1/1/h
	Sólidos suspendidos totales	700 mg/L	300 mg/L

		A partir 5° año de vigencia	A partir 10° año de vigencia
Fuentes Existentes	Aceites y grasas	350 mg/L	150 mg/L
	Sólidos sedimentables	50 m1/1/h	20 m1/1/h
	Sólidos suspendidos totales	700 mg/L	300 mg/L

6.- PROCEDIMIENTOS DE MEDICION Y CONTROL DE LOS PARAMETROS

6.1 Control de la norma

Las inspecciones que realice el organismo público fiscalizador y los muestreos de autocontrol que debe realizar el establecimiento emisor deberán someterse a lo establecido en la presente norma.

6.2 Consideraciones Generales para el Muestreo de Autocontrol

6.2.1 En el caso de los establecimientos emisores, los contaminantes que deben ser considerados en los análisis de las muestras serán los señalados a modo referencial en la Tabla N° 6 según la actividad económica detallada en la Tabla N° 7. Sin perjuicio de lo anterior, la Superintendencia de Servicios Sanitarios para los efectos del análisis de las muestras y del informe periódico respectivo exigido por el artículo 21 del D.S. N° 351 de 1992, del Ministerio Obras Públicas, podrá eliminar algunos o agregar otros contaminantes, de acuerdo a los antecedentes disponibles. La Dirección General del Territorio Marítimo y Marina Mercante tendrá la misma atribución para los efectos de la autovigilancia y control establecida en el artículo 142 del Reglamento para el Control de la Contaminación Acuática, contenido en el D.S. N° 1 del año 1992, del Ministerio de Defensa.

Lo anterior, se aplicará también a los establecimientos de servicios sanitarios y residenciales. Para estos establecimientos, los contaminantes que a modo referencial deberán considerarse en los análisis de las muestras son: Aceites y grasas, Coliformes fecales o termotolerantes, DBO₅, Fósforo total, Nitrógeno total kjeldahl, Poder espumógeno, pH, SAAM, Sólidos suspendidos totales y Temperatura. En el caso de los establecimientos residenciales, el Servicio de Salud respectivo podrá eliminar algunos o agregar otros contaminantes, de acuerdo a los antecedentes disponibles.

Respecto de aquellas actividades económicas no incluidas en la Tabla N°7, la Superintendencia de Servicios Sanitarios o la Dirección General del Territorio Marítimo y Marina Mercante, según corresponda, podrá establecer los contaminantes a considerar en los análisis de las muestras.

Tabla N°7: Actividades Económicas según código CIU.

CIU	Descripción
11121	Cría de ganado bovino
11123	Producción de leche, excepto acopio
11124	Cría de ganado ovino y su explotación lanera
11125	Cría de ganado porcino
11127	Cría de aves, para producción de carnes y huevos
21001	Explotación de minas de carbón
22001	Producción de petróleo crudo
230 **	Extracción de minerales metálicos
290 **	Extracción de otros minerales
31111	Matanza de ganado
31112	Frigoríficos, excepto los clasificados en código 71921. (Código 71921 corresponde a depósitos y almacenamiento con o sin refrigeración, y otros servicios conexos al transporte, almacenamiento y comunicaciones)
31113	Matanza y conservación de aves
31115	Preparación de fiambres, embutidos y conservas de carnes
31121	Fabricación de mantequilla y quesos, quesillos, crema, yogurt
31122	Fabricación de leche condensada, en polvo o elaborada
31123	Fabricación de helados, sorbetes y otros postres
31131	Elaboración y envasado de frutas y legumbres, incluidos los jugos
31132	Elaboración de pasas, frutas y legumbres secas
31133	Fabricación de dulces, mermeladas, jaleas
31134	Fabricación de conservas, caldos concentrados y otros alimentos deshidratados
31141	Elaboración de pescado, crustáceos y otros productos marinos

31151	Elaboración de aceites y grasas vegetales y subproductos
31152	Elaboración de aceites y grasas animales no comestibles
31153	Extracción de aceites de pescado y otros animales marinos
31154	Producción de harina de pescado
31161	Molinos harineros y elaboración de alimentos de cereales y semillas secas leguminosas
31174	Elaboración de fideos, tallarines y otras pastas
31181	Fabricación y refinación de azúcar
31191	Fabricación de cacao y chocolate en polvo
31192	Fabricación de confites, frutas confitadas y toda clase de artículos de confitería
31211	Fabricación de condimentos, mostazas y vinagres
31212	Fabricación de almidón y sus derivados
31214	Fabricación de levaduras
31221	Elaboración de alimentos preparados para animales
31311	Destilación de alcohol etílico
31312	Destilación, rectificación de bebidas alcohólicas
31321	Fabricación de vinos
31322	Elaboración de sidras y otras bebidas fermentadas, excepto las malteadas
31331	Elaboración de malta, cerveza y bebidas malteadas
31341	Elaboración de bebidas no alcohólicas y aguas minerales gasificadas y embotellado de aguas naturales y minerales
32113	Tintorerías industriales y acabados de textiles
32114	Estampados
3213	Fábrica de tejidos de punto (incluye blanqueo, teñido y acabado)
32132	Fabricación y acabado de tejidos de punto, cuando incluyan blanqueo y teñido
32311	Curtiduría y talleres de acabado
32321	Preparación y teñido de pieles
33111	Aserraderos
34111	Fabricación de pulpa de madera
34112	Fabricación de papel y cartón
3419	Fabricación de artículos de pulpa, papel y cartón
34201	Imprenta y encuadernación. (Sólo las que usan tinta)
34202	Fotograbado y litografía
34204	Editoriales
35111	Fabricación de productos químicos industriales básicos, orgánicos e inorgánicos
35121	Fabricación de abonos
35122	Fabricación de plaguicidas, insecticidas, fungicidas y herbicidas
3513	Fabricación de resinas sintéticas, materias plásticas y fibras artificiales, excepto el vidrio
35211	Fabricación de pinturas, barnices, lacas, esmaltes y charoles
35212	Fabricación de productos conexos al CIIU 35211
35221	Fabricación de productos farmacéuticos y medicamentos
35231	Fabricación de jabones, detergentes y champús
35232	Fabricación de perfumes, cosméticos, lociones, pasta dentífrica y otros productos de tocador
35291	Fabricación de ceras
35292	Fabricación de desinfectantes y desodorizantes
35293	Fabricación de explosivos y municiones
35294	Fabricación de colas, adhesivos, aprestos y cementos
35296	Fabricación de tintas
35301	Refinería de petróleo
35401	Fabricación de materiales para pavimento y techado a base de asfalto
35402	Fabricación de briquetas de combustibles y otros productos derivados del petróleo y del carbón
35511	Fabricación de llantas, cámaras y neumáticos
35601	Fabricación de productos plásticos diversos no clasificados en otra parte
3610	Fabricación de objetos de barro, loza y porcelana
36201	Fabricación de vidrios planos y templados
36202	Fabricación de espejos y cristales
36204	Fabricación de parabrisas y vidrios para vehículos
3691	Fabricación de productos de arcilla para construcción
36915	Fabricación de material refractario
36921	Fabricación de cemento, cal, yeso y tubos de cemento
3699	Fabricación de productos minerales no metálicos, n.e.p.
3710	Industrias básicas de hierro y de acero
37201	Fabricación de productos primarios de metales no ferrosos
3721	Industrias básicas del cobre
3722	Industrias básicas del aluminio
3901	Fabricación de joyas y artículos conexos
3903	Fabricación de artículos de deporte y atletismo

3909	Industrias manufactureras, n.e.p.
38121	Fabricación de muebles y accesorios principalmente metálicos
38196	Esmaltado, barnizado, lacado, galvanizado, chapado y pulido de artículos metálicos
38211	Fabricación y reparación de motores, turbinas y máquinas de vapor y de gas, excepto calderas
38323	Fabricación de discos, cintas magnéticas, cassettes
38326	Fabricación de aparatos y válvulas de radiografías, fluoroscopia y otros aparatos de rayos X
38332	Fabricación de planchadoras, ventiladoras, enceradoras y aspiradoras y otros aparatos y accesorios eléctricos de uso doméstico
38392	Fabricación de ampolletas, tubos eléctricos, focos, pilas eléctricas, linternas
38411	Astilleros
38421	Construcción, reparación y modificación de maquinaria y equipo ferroviario
38431	Construcción, montaje, reconstrucción y reformas de vehículos automóviles
38432	Fabricación de piezas y accesorios para vehículos automóviles tales como motores, frenos, embragues, cajas de cambio, transmisiones, ruedas y chasis
38441	Fabricación de bicicletas y motocicletas y sus piezas especiales
38451	Fabricación de aeronaves y sus partes
38512	Producción de instrumentos y suministros de cirugía general, cirugía dental y aparatos ortopédicos y protésicos
41011	Generación, transmisión y distribución de electricidad
41021	Producción y distribución de gas
61127	Comercio al por mayor. Corretaje de ganado
61561	Importadores y distribuidores de automóviles, camiones y camionetas, motos, repuestos accesorios
62536	Estaciones de servicio (venta de bencina, lubricantes, servicio de lavado, engrase, etc.)
71111	Transporte ferroviario y servicios conexos
71112	Construcción y reparación del material rodante y mantenimiento de infraestructura
92001	Rellenos sanitarios
9320	Institutos de investigaciones y científicos
93312	Hospitales, sanatorios, clínicas y otras instituciones similares
93315	Laboratorios médicos, tecnológicos médicos
93322	Clínicas veterinarias
94111	Producción de películas cinematográficas
95131	Reparación de automóviles y bicicletas
95201	Lavanderías y tintorerías
95921	Estudios fotográficos

** Correspondiente a la Agrupación.

6.2.2 Los procedimientos para el muestreo de residuos líquidos domésticos e industriales están contenidos en la Norma Chilena Oficial NCh 411/2 Of 96, Calidad del agua - Muestreo - Parte 2: Guía sobre técnicas de muestreo, NCh 411/3 Of 96, Calidad del agua - Muestreo - Parte 3: Guía sobre la preservación y manejo de las muestras y NCh 411/10 Of 97, Calidad del agua - Muestreo - Parte 10: Guía para el muestreo de aguas residuales.

Sin perjuicio de lo anteriormente expuesto, el muestreo autocontrol se debe efectuar en cada una de las descargas del establecimiento emisor que contenga residuos líquidos o en el efluente final donde concurran todos ellos antes que se evacuen al medio receptor. El lugar de toma de muestra debe ser una cámara o dispositivo ubicado fuera de los límites del establecimiento emisor, de fácil acceso, especialmente habilitado para tal efecto, tal que no presente la influencia del curso receptor.

6.3. Muestreo de autocontrol

6.3.1 Frecuencia del autocontrol

El número de días de autocontrol deberá ser representativo de las condiciones de descarga del establecimiento emisor.

Los días de control deben corresponder a aquellos en que, de acuerdo a la planificación del establecimiento emisor, se viertan los residuos generados en máxima producción o en máximo caudal para el caso de servicios sanitarios y establecimientos residenciales.

El número mínimo de días de autocontrol en el año calendario para establecimientos emisores industriales, de servicios sanitarios y residenciales, se determinará de acuerdo a la naturaleza del residuo y al volumen de descarga de residuos líquidos, conforme se indica a continuación:

Volumen de descarga m³ x 10³/año	Número mínimo de días de autocontrol anual, N
< 5.000	12
5.000 a 20.000	24
> 20.000	48

Para aquellos establecimientos industriales que neutralizan sus residuos líquidos, se requerirá medición continua con pHmetro y registrador.

El número mínimo de días de autocontrol anual debe distribuirse mensualmente, determinándose el número de días de autocontrol por mes en forma proporcional a la distribución del volumen de descarga de residuos líquidos en el año.

6.3.2 **Número de muestras**

Se obtendrá una muestra compuesta representativa por cada punto de descarga.

i) Cada muestra compuesta debe estar constituida por la mezcla homogénea de al menos:

- Tres (3) muestras puntuales, en los casos en que la descarga tenga una duración inferior a cuatro (4) horas.
- Muestras puntuales obtenidas a lo más cada dos (2) horas, en los casos en que la descarga sea superior a cuatro (4) horas.

En cada muestra puntual se debe registrar el caudal del efluente.

La muestra puntual debe estar constituida por la mezcla homogénea de dos submuestras de igual volumen, extraídas en lo posible de la superficie y del interior del fluido, debiéndose cumplir con las condiciones de extracción de muestras indicadas en el punto 6.3.3 de esta norma.

ii) Medición de caudal y tipo de muestra

Tabla N° 8 Medición de Caudal y Tipo de Muestra

Volumen de descarga m³/día	Metodología de medición de caudal	Tipo de muestra
< 30	Estimación por el consumo del agua potable y de las fuentes propias	Compuesta proporcional al tiempo de duración de las descarga.
30 a 300	Medición del caudal con equipo portátil con registro	Compuesta proporcional al caudal
> 300	Cámara de medición y caudalímetro con registro diario.	Compuesta proporcional al tiempo de duración de las descarga.

6.3.3 **Condiciones para la extracción de muestras**

Las condiciones sobre el lugar de análisis, el tipo de envase, la preservación de las muestras y el tiempo máximo entre la toma de muestra y el análisis se indican en la tabla siguiente, de acuerdo al contaminante a analizar.

Tabla N° 9 Condiciones de extracción de muestras.

Contaminante	Lugar de análisis	Envase ¹⁾	Preservación ²⁾	Tiempo máximo ³⁾
Aceites y grasas	Laboratorio	V	Usar frasco boca ancha. Llevar a pH < 2 con ácido clorhídrico y enfriar 2-5° C	24 h
Aluminio	Laboratorio	P o V	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes
Arsénico	Laboratorio	P o V	Acidificar a pH < 2 con ácido sulfúrico; cuando también se determine Hg, usar ácido clorhídrico	1 mes
Boro	Laboratorio	P	no requiere	1 mes
Cadmio	Laboratorio	P o VB	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes
Cianuro	Laboratorio	P o V	Agregar hidróxido de sodio (NaOH) hasta un pH > 12. Enfriar inmediatamente a 2-5°C y almacenar en oscuridad	24 h
Cloruros	Laboratorio	P o V	No requiere	28 días
Cobre	Laboratorio	P o VB	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes
Colif. Fecales o Termotolerantes	Laboratorio	VE	Refrigeración	6 horas
Índice de Fenol	Laboratorio	VA	Acidificar con ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) a pH < 2	28 días

Cromo Hexavalente	Laboratorio	P o VB	Enfriar inmediatamente a 2-5° C	24 h
Cromo Total	Laboratorio	P o VB	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes
DBO ₅	Laboratorio	P o V	Llenar completamente el envase. Enfriar inmediatamente a 2-5° C y almacenar en oscuridad	24 h
Estaño	Laboratorio	P(A) V(A)	Filtrar inmediatamente, añadir ácido nítrico (HNO ₃) a pH <2	6 meses
Flúor	Laboratorio	P	No requiere	28 días
Fósforo Total	Laboratorio	V o VB	Acidificar a pH < 2 con ácido sulfúrico	1 mes
Hidrocarburos Volátiles	Laboratorio	V	Usar frasco boca ancha. Llevar a pH < 2 con ácido clorhídrico y enfriar a 2-5° C	24 h
Hidrocarburos Totales	Laboratorio	VA	Refrigeración	1 día
Hierro Disuelto	Laboratorio	P(A) V(A)	Filtrar inmediatamente, añadir ácido nítrico (HNO ₃) a pH <2	6 meses
Manganeso	Laboratorio	P o V	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes
Mercurio	Laboratorio	VB	Acidificar a pH < 2 con ácido sulfúrico para mercurio y enfriar inmediatamente a 2-5° C	1 mes
Molibdeno	Laboratorio	P(A) V(A)	Filtrar inmediatamente, añadir ácido nítrico (HNO ₃) a pH <2	6 meses
Níquel	Laboratorio	P o VB	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes
Nitrógeno total Kjeldahl	Laboratorio	P o V	Acidificar a pH < 2 con ácido sulfúrico, enfriar inmediatamente a 2-5° C y almacenar en oscuridad	1 semana
Nitrato	Laboratorio	P o V	Acidificar con HCl o H ₂ SO ₄ a un pH < 2 y/o refrigerar a 2 – 5° C	24 horas
Nitrito	Laboratorio	P o V	Refrigerar a 2 – 5° C	6 h
Pentaclorofenol	Laboratorio	VA	Refrigeración	7 días
PH	En terreno	P o V	----	----
Plomo	Laboratorio	P o VB	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes
Poder Espumógeno	Laboratorio	P o V	Guardar en botella hermética	24 h
SAAM	Laboratorio	P o V	Refrigerar	48 h.
Selenio	Laboratorio	P(A) V(A)	Filtrar inmediatamente, añadir ácido nítrico (HNO ₃) a pH <2	6 meses
Sólidos Sedimentables	De preferencia en terreno	P o V	----	24 h
Sólidos Suspendidos Totales	Laboratorio	P o V	----	24 h
Sulfatos	Laboratorio	P o V	Enfriar inmediatamente a 2-5° C	1 día
Sulfuro	Laboratorio	P o V	Adicionar hidróxido de sodio (NaOH) hasta pH > 9 y acetato de Zn 2N. Llenar completamente el frasco	28 días
Temperatura	En terreno	P o V	----	----
Tetracloroetano	Laboratorio	V c/TFE	4°C. Ácido clorhídrico (HCl) pH < 2. Agregar 1000 mg de ácido ascórbico si se presenta cloro residual.	7 días
Tolueno	Laboratorio	V c/TFE	4°C. Ácido clorhídrico (HCl) pH < 2. Agregar 1000 mg de ácido ascórbico si se presenta cloro residual.	7 días
Triclorometano	Laboratorio	V c/TFE	4°C. Ácido clorhídrico (HCl) pH < 2. Agregar 1000 mg de ácido ascórbico si se presenta cloro residual.	7 días
Xileno	Laboratorio	V c/TFE	4°C. Ácido clorhídrico (HCl) pH < 2. Agregar 1000 mg de ácido ascórbico si se presenta cloro residual.	7 días
Zinc	Laboratorio	P o VB	Acidificar a pH < 2 con ácido nítrico	1 mes

- 1) P = polietileno de alta densidad, sin cargo, o politetrafluoretileno.
 V = vidrio.
 VB = vidrio al borosilicato.
 VE = vidrio estéril.
 VA = vidrio ámbar.
 P(A)V(A) = vidrio o polietileno lavados con agua destilada y ácido nítrico (HNO₃) a una proporción 1: 1 v/v.

- V c/TFE = Vidrio de 40 ml dotado de un tapón de tapa rosca con orificio en el centro (Pierce 13075 o equivalente) y un tabique de silicona (Pierce 12722 o equivalente) revestido de TFE (teflón).
- 2) De preferencia agregar el preservante en terreno sobre la muestra.
- 3) Tiempo máximo comprendido entre la toma de la muestra y el análisis.

6.3.4 Volúmenes de muestra

En la siguiente tabla se indican los volúmenes mínimos de muestra que deben extraerse, de acuerdo al tipo de contaminante a analizar.

Tabla N° 10 Volumen mínimo de muestras

Volumen mínimo de muestras	Contaminantes
2 L muestra natural	Sólidos Sedimentables, DBO ₅ , Sólidos Suspendidos, Poder Espumógeno y Cromo Hexavalente
1 L de muestra acidificada con ácido nítrico a pH < 2	Cadmio, Cobre, Cromo Total, Níquel, Plomo y Zinc
1 L de muestra acidificada con ácido clorhídrico a pH < 2	Aceites y Grasas e Hidrocarburos
1 L de muestra acidificada con ácido sulfúrico a pH < 2	Arsénico, Fósforo Total, Nitrógeno Total Kjeldahl , Nitratos
300 ml de muestra acidificada con ácido nítrico para mercurio a pH < 2	Mercurio
1 L de muestra con hidróxido de sodio a pH > 12	Cianuro
500 ml de muestra con hidróxido de sodio a pH > 9 y acetato de zinc	Sulfuro
500 ml de muestra, acidificar con ácido sulfúrico a pH < 2.	Índice de fenol
100 ml	Boro
500 ml	Aluminio, Estaño, Manganeseo
50 ml	Cloruros
300 ml	Flúor
250 ml	SAAM
40 ml por 2 muestras	Xileno, Tolueno, Benceno, Tetracloroeteno

6.4 Criterio de cumplimiento o incumplimiento de la norma

6.4.1 Los establecimientos emisores deben cumplir con los límites máximos permitidos en la presente norma respecto de todos los contaminantes normados.

Para efectos de su fiscalización, el establecimiento emisor deberá informar a la Superintendencia de Servicios Sanitarios, a la Dirección General del Territorio Marítimo y Marina Mercante o al Servicio de Salud que corresponda, el cumplimiento de los límites máximos permitidos para los contaminantes indicados en el punto 6.2.1 de esta norma.

6.4.2 Si una o más muestras durante el mes exceden algún parámetro, se debe efectuar un muestreo adicional o remuestreo.

El remuestreo deberá efectuarse antes de los 15 días siguientes de la detección de la anomalía. Si una muestra, en la que debe analizarse DBO₅, presenta además valores excedidos de alguno de los contaminantes: aceites y grasas, aluminio, arsénico, boro, cadmio, cianuro, cobre, cromo (total o hexavalente), hidrocarburos, manganeso, mercurio, níquel, plomo, sulfato, sulfuro o zinc, se debe efectuar en los remuestreos adicionales la determinación de DBO₅, incluyendo el ensayo de toxicidad, especificado en el anexo B de la norma NCh 2313/5 Of 96.

6.4.3 Se entenderá que los establecimientos emisores cumplen la norma:

- a) Si se analizan 10 o menos muestras mensuales, incluyendo los remuestreos, sólo una muestra podrá exceder en uno o más contaminantes hasta un 100 % el límite establecido en la norma.
- b) Si se analizan más de 10 muestras al mes, incluyendo los remuestreos, un 10% del número de muestras analizadas podrá exceder en uno o más contaminantes hasta un 100% el límite establecido en la norma. Para el cálculo del 10%, el resultado se aproximará al entero superior.

Para efectos de lo anterior en el caso que el remuestreo se efectúe al mes siguiente, se considerará realizado en el mismo mes en que se hicieron la o las muestras excedidas.

6.5 Métodos de Análisis

La determinación de los contaminantes incluidos en esta norma se debe efectuar de acuerdo a los métodos establecidos en las normas chilenas oficializadas que se indican a continuación, teniendo en cuenta que los resultados deberán referirse a valores totales en los contaminantes que corresponda.

NCh 2313/1, Of 95, Decreto Supremo N°545 de 1995 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis Parte 1: Determinación pH.
NCh 2313/2, Of 95, Decreto Supremo N°545 de 1995 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis Parte 2: Determinación de la Temperatura.
NCh 2313/3, Of 95, Decreto Supremo N°545 de 1995 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis Parte 3: Determinación de Sólidos Suspendidos Totales secados a 103° C - 105° C.
NCh 2313/4, Of 95, Decreto Supremo N°545 de 1995 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis Parte 4: Determinación de Sólidos Sedimentables.
NCh 2313/5, Of 96, Decreto Supremo N°146 de 1996 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis Parte 5: Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅).
NCh 2313/6, Of 97, Decreto Supremo N°317 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de Análisis - Parte 6: Determinación de Aceites y Grasas.
NCh 2313/7, Of 97, Decreto Supremo N°949 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas : Aguas Residuales- Métodos de Análisis - Parte 7: Determinación de Hidrocarburos totales.
NCh 2313/9, Of 96, Decreto Supremo N°879 de 1996 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis - Parte 9: Determinación de Arsénico.
NCh 2313/10, Of 96, Decreto Supremo N°879 de 1996 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis - Parte 10: Determinación de Metales Pesados: Cadmio, Cobre, Cromo Total, Manganese, Níquel, Plomo, Zinc.
NCh 2313/11, Of 96, Decreto Supremo N°879 de 1996 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis - Parte 11: Determinación de Cromo Hexavalente.
NCh 2313/12, Of 96, Decreto Supremo N°879 de 1996 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de análisis - Parte 12: Determinación de Mercurio.
NCh 2313/14, Of 97, Decreto Supremo N°949 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales- Métodos de Análisis Parte 14: Determinación de Cianuro Total.
NCh 2313/15, Of 97, Decreto Supremo N°949 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de Análisis Parte 15: Determinación de Fósforo Total.
NCh 2313/16, Of 97, Decreto Supremo N°1144 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de Análisis Parte 16: Determinación de Nitrógeno amoniacal.
NCh 2313/17, Of 97, Decreto Supremo N°1144 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de Análisis Parte 17: Determinación de Sulfuro total..
NCh 2313/18, Of 97, Decreto Supremo N°1144 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de Análisis Parte 18: Determinación de Sulfato disuelto por calcinación de residuo.
NCh 2313/21, Of 97, Decreto Supremo N°1144 de 1997 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales - Métodos de Análisis Parte 21: Determinación del Poder espumógeno.
NCh 2313/22, Of 95, Decreto Supremo N°545 de 1995 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales- Métodos de Análisis- Parte 22: Determinación de Coliformes Fecales en medio EC.
NCh 2313/23, Of 95, Decreto Supremo N°545 de 1995 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales- Métodos de Análisis- Parte 23: Determinación de Coliformes Fecales en medio A-1.
NCh 2313/25, Of 97, Decreto Supremo N° 37 de 1998 del Ministerio de Obras Públicas: Aguas Residuales- Métodos de Análisis- Parte 25: Determinación de Metales por espectroscopía de emisión de plasma – Método de plasma acoplado inductivamente.

A continuación se señalan las metodologías de análisis para los demás contaminantes contenidos en esta norma:

6.5.1 Determinación de Calidad Aguas Tratadas con Presencia de Microalgas

1.- Campo de Aplicación

La presente metodología es especialmente útil para la determinación de calidad de aguas tratadas en sistemas de lagunas de estabilización. Este tipo de aguas, en general, presentan una cantidad importante de microalgas, las cuales aportan sólidos suspendidos totales (SST) y contaminantes de tipo orgánicos (DBO₅, DQO) que afectan su calidad al ser medidos como concentraciones totales.

El contenido de microalgas en el agua no necesariamente significa un mayor grado de contaminación, en especial cuando esta agua es descargada a cursos naturales como ríos y esteros.

2.- Metodología

2.1. Desarrollo de cultivo de microalgas predominantes

Previo al desarrollo del cultivo de microalgas, debe determinarse el tipo de alga que predomina en la muestra, para lo cual debe realizarse el análisis de identificación de acuerdo a las metodologías establecidas en el Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW). Esta identificación es importante para establecer los cuidados específicos que pudiera requerir cada tipo de alga.

El cultivo de algas se realiza para obtener la misma masa algal presente en forma natural en la muestra, que esté libre de elementos extraños, desarrollada en agua limpia y en una cantidad suficiente que permita extraer muestras para realizar análisis de SS, DBO₅ y/o DQO, entre otros, representativos de los aportes de la masa algal.

El procedimiento para el cultivo es el siguiente:

Centrifugar una cantidad adecuada de muestra para concentrar la masa algal presente y obtener una cantidad suficiente para efectuar el cultivo.

Lavar la masa algal obtenida centrifugándola 2 o 3 veces en medio de cultivo.

Aplicar CO₂ a saturación por 30 minutos para la eliminación de rotíferos y depredadores que pudieran estar presentes en la muestra.

Cultivar en botella de vidrio transparente la masa algal tratada de acuerdo a lo indicado anteriormente, durante un período de 48 horas. El cultivo debe estar sometido a las siguientes condiciones durante todo el tiempo de desarrollo:

- Intensidad luminosa de 600 watt/m²
- Flujo de aire filtrado no inferior a 25 L/hr

2.2 Correlación entre Clorofila *a* y contaminante de control.

Corresponde a la determinación de una correlación entre el contaminante que interesa medir para determinar la calidad del agua de la muestra (contaminante de control) y la Clorofila *a*. Se usa la Clorofila *a* por ser específica de las algas y por su facilidad de medición.

La correlación que se obtenga, se aplica a la(s) muestra(s) que se desea controlar, analizándole(s) el contenido de Clorofila *a*, determinado el valor del contaminante de control asociado a cada una de estas mediciones y asumiendo que corresponde al aporte del contenido algal. Este aporte se descuenta de la concentración total del contaminante de control, la que debe ser determinada previamente en la(s) muestra(s).

El procedimiento para la confección de la curva de correlación es el siguiente:

- Concentrar por centrifugación un volumen adecuado de cultivo.
- Lavar el concentrado de algas con agua bidestilada por centrifugación, a lo menos en 3 ocasiones sucesivas.
- Preparar 5 o más diluciones de 200 ml como mínimo para la confección de la curva de correlación.
- Tomar alícuotas adecuadas de cada dilución y hacer, a cada una de ellas; las determinaciones de Clorofila *a* y del contaminante de control, ambas en mg/L.
- Graficar y obtener una correlación del tipo lineal entre Clorofila *a* y el contaminante de control.

3.- Preparación Medio de Cultivo

El medio de cultivo utilizado para lograr el desarrollo y proliferación de las microalgas corresponde a la “Spirulina”, que se prepara con agua para análisis y tiene la composición siguiente, todo expresado en g/L:

EDTA	0,014
Na NO ₃	0,600
KCl	0,288
Na ₂ SO ₄	0,800
Mg SO ₄	0,800
Ca Cl ₂	0,008
Fe SO ₄	0,002
K ₃ PO ₄	0,0574

Aparte de los contenidos anteriores, se deben agregar 2 ml de solución A y 2 ml de solución B, las que se preparan de acuerdo al detalle siguiente:

Solución A (g/l)

Acido Bórico	2,86
Cl ₂ Mn x 4 H ₂ O	1,81
Zn SO ₄ x 7 H ₂ O	0,20
Cu SO ₄ x 5 H ₂ O	1,81
K ₂ Cr ₂ O ₄	0,063
Na ₂ SO ₄ x 7 H ₂ O	0,0475

Solución B (g/L)

Mo O ₃	0,45
NH ₄ V O ₃	0,23
Na OH 0,1 N	0,15 ml

H₂ SO₄ 0,1 N

2,67 ml

6.5.2 Determinación de Benceno, Tetracloroetano, Tolueno y Xileno

(6220C. Standard Methods, 19 Edition 1995)

Método de purga y atrapamiento con cromatografía de gases

Este método puede aplicarse para determinar la existencia de compuestos aromáticos y no saturados depurables en aguas potables terminales, aguas naturales o aguas potables en cualquier etapa de tratamiento. No es aplicable, en cambio, para determinar la presencia de estireno en aguas potables cloradas dada su rápida oxidación.

1. Discusión general

a) Principio: El principio que rige este método de purga y atrapamiento es idéntico al descrito en la sección 6210B del Standard Methods, 1995. Debe emplearse un detector de fotoionización.

b) Interferencias: Para muestras que contengan grandes cantidades de materiales solubles en agua, sólidos en suspensión, compuestos con altos puntos de ebullición o altos niveles de los compuestos en la fase de determinación, se deberá lavar el dispositivo de purga con una solución jabonosa, aclarar con agua destilada y secar después en un horno de 105°C. El exceso de agua originará una desviación negativa en la línea de base del cromatograma. Este método proporciona un período de purga seca para prevenir este problema.

c) Límites de detección: En un único laboratorio que utilizó agua p.a. y adiciones conocidas de 0,2 µg/L, el límite de detección de este método (LDM)² para estos compuestos estaba comprendido entre 0,01 y 0,05 µg/L, según el compuesto. Algunos laboratorios pueden ser incapaces de conseguir estos límites de detección dado que los resultados dependen de la sensibilidad del instrumental y de los efectos de la matriz.

Los compuestos aromáticos individuales pueden medirse en concentraciones de hasta 1.500 µg/L. Los análisis de mezclas complejas que contengan compuestos parcialmente resueltos pueden ser obstaculizados por diferencias de concentración superiores a 10.

d) Seguridad: El carácter tóxico o cancerígeno de estos reactivos no se han llegado a definir con precisión. El benceno, 1,4-diclorobenceno, hexaclorobutadieno, tetracloroetano y tricloroetano son elementos clasificados provisionalmente como conocidos supuestos agentes cancerígenos para seres humanos y mamíferos. Preparar patrones primarios de estos compuestos en una campana y utilizar una máscara de respiración antigases tóxicos aprobada por NIOSH/MESA al manejar altas concentraciones.

2. Instrumental

a) Sistema de purga y atrapamiento: Consta de tres partes independientes: Un dispositivo de purga, un dispositivo de atrapamiento y un elemento de deabsorción. Hoy existen varios sistemas completos disponibles en el mercado.

1) Dispositivo de purga.

2) Dispositivo de atrapamiento.

3) Elemento de deabsorción.

b) Cromatógrafo de gases: Sistema analítico completo con un cromatógrafo de gases de temperatura programable para la inyección en columna y todos los accesorios necesarios, entre los que se incluyen jeringas, columnas analíticas, gases, detector y un registro de diagrama de barras para medir las zonas de picos máximos.

1) Columna 1, 1,5 a 2,5 m x 2,2 mm diámetro interno de acero inoxidable o vidrio, relleno con un 5% de SP-1.200 y un 1,75% de Bentone-34 en Supelcoport (retícula 100/120) o equivalente. Utilizar una velocidad de flujo de gas portador helio de 30 ml/min. Programar la temperatura de la columna para que se mantenga a 50°C durante 2 min., se deberá aumentar hasta 110°C a 3°C/min., y mantenga a 110°C hasta que se hayan eluido todos los compuestos esperados. Cuando la columna se use, manténgala a 110°C. Acondicione nuevas columnas SO-1.200/Bentone con un flujo de gas portador a 120°C durante varios días antes de conectar el detector.

2) Columna 2, 1,5 a 2,5 m de longitud x 2,2 mm diámetro interno de acero inoxidable o vidrio, relleno con un 5% de 1,2,3 tris (2-cianoetoxi) propano en Chromosorb W-AW (retícula 60/80) o equivalente. Usar una velocidad de flujo del gas portador helio de 30ml/min. Programar la temperatura de la columna para que se mantenga a 40°C durante 2°C/min y aumente hasta 100°C a 2°C/min y mantenga a 100°C hasta que todos los compuestos esperados se hayan eluido.

3) Detector de fotoionización: Este tipo de detector se utilizó para desarrollar el límite de detección y precisión y los datos de sesgo presentados en esta metodología.

c) Jeringas hipodérmicas de vidrio de 5 ml con extremo de luer.

d) Válvulas de jeringa de doble sentido, con extremos de luer.

e) Microjeringas de 2,5 ml con un DI de 5 cm x 0,15 mm, una aguja en bisel a 22° (Hamilton # 702N o equivalente), también con capacidad de 10 y 100 µL.

3. Reactivos

a) Agua para reactivos.

b) Materiales de relleno de atrapamiento. Un polímero de óxido de 2,6-bifenilo, retícula 60/80, calidad cromatográfica # Tenax o equivalente.

c) Metanol, calidad de plaguicida o equivalente.

d) Ácido clorhídrico, HCl, 1:1.

e) Soluciones patrón de reserva. (Tiosulfato de sodio. Na₂S₂O₃. H₂O granular).

f) Patrones de dilución secundaria. (Ácido sulfúrico H₂SO₄ 1:1). Añadir lentamente 50 ml de ácido sulfúrico conc. sobre 50 ml de agua para reactivos.

g) Estándares de calibrado: preparar como mínimo cinco niveles de concentración para cada compuesto. Posiblemente se necesite más de un conjunto de patrones.

4. Procedimiento

a) Calibrado:

1) Procedimiento de calibrado de estándar externo: Preparar los estándares como se indica en el punto 3g. A partir del estándar menos concentrado analizar cada patrón de calibrado según se explica en el punto c más abajo y tabular las respuestas de la altura o el área de los picos en función de la concentración del estándar. Prepárese una curva de calibrado para cada compuesto. Como alternativa, si la relación de respuesta para la concentración (factor de calibrado) es constante a lo largo del intervalo de trabajo (< 10 % de la desviación estándar relativa, DER), suponer linealidad a través del origen y usar la relación media o el factor de calibrado en lugar de una curva de calibrado.

Verifique diariamente la curva de calibrado de trabajo o el factor de calibrado midiendo uno o más de los estándares de calibrado. Si la respuesta para cualquier compuesto difiere de la prevista en más de ± 20%, repita la prueba utilizando un nuevo estándar de calidad. Si los resultados no son adecuados, generar una nueva curva de calibrado y utilizar un estándar de calibrado de punto único. Este calibrado constituye una alternativa viable a una curva de calibrado. Preparar estándar de punto único a partir de los patrones de disolución secundaria en metanol. Realizar una concentración que produzca una respuesta próxima (± 20%,) a la de la muestra. No deben emplearse menos de 20 µL del patrón de disolución secundaria para producir un estándar de calibrado de punto único en agua para reactivos.

Tiempos de retención para compuestos aromáticos

Compuesto	Tiempos de retención	
	Columna 1	Columna 2
Benceno	199	165
Tolueno	384	255
Tetracloroetano	406	168
p- Xileno	653	403
m – Xileno	689	403
o – Xileno	738	518

2) Procedimiento de calibrado de estándar interno: Como alternativa, utilizar una técnica de calibrado de estándar interno. Se recomienda el compuesto α,α,α-trifluoroetano. Añadir el estándar interno a la muestra justo antes de la depuración. Comprobar la validez de los factores de calibrado de estándar interno a diario mediante el análisis de un estándar de calibrado.

b) Rendimiento del instrumento: Comprobar diariamente el rendimiento de todo el sistema analítico mediante el análisis de blancos de reactivo, estándares, muestras duplicadas y estándares de control de laboratorio. Los picos de los cromatogramas estándar deberán estar definidos y ser simétricos. Corregir los picos que se dispersen de modo significativo con relación a los de los cromatogramas del método. Si los compuestos eluidos antes del etilbenceno producen respuestas aleatorias, anchuras de picos no habituales o respuestas pobremente resueltas, el problema puede atribuirse al dispositivo de atrapamiento/elemento de deabsorción. Si aparecieran pronto en el cromatogramas picos negativos, aumentar el tiempo de purga seca a 5 min.

Comprobar la precisión entre las réplicas del laboratorio. Un sistema que funciona adecuadamente muestra una desviación estándar relativa media inferior a un 10%. La precisión pobre se debe por lo general, a escapes neumáticos, sobre todo alrededor del depuramiento de muestra, o a un mal ajuste de la potencia de intensidad de la lámpara. Realizar un seguimiento de los períodos de retención de todos los compuestos que utilizan estándares de calibrado y el estándar de control de laboratorio. Si los períodos de retención individual difieren más de un 10% a lo largo de un período de 8 horas o no están comprendidos en un margen del 10% con respecto a una norma establecida, situar y corregir la fuente de variación de los datos de retención.

c) Análisis de muestras: utilizar un tiempo de purga de 12,0 ± 0,1 min..

Después de depurar, ajustar los sistemas de purga y atrapamiento en la posición de purga en seco durante 4 min. Vaciar el dispositivo de depuración mediante jeringa de muestra y lavar la cámara con dos pasadas de 5 ml de agua p.a.. Deabsorber, reacondicionar el sistema de atrapamiento e identificar los compuestos.

5. Cálculos

Determinar la concentración de compuestos individuales. Si se aplica un procedimiento de calibrado de estándar externo, calcular la concentración del compuesto en fase de determinación a partir de la respuesta mediante el empleo de la curva de calibrado o el factor de calibrado previamente determinado. Si se emplea un procedimiento de calibrado de estándar interno, calcular la concentración utilizando el factor de respuesta (FR) y la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración, } \mu\text{g/L} = \frac{(A_s)(C_{is})}{(A_{is})(FR)}$$

donde:

A_s = respuesta del compuesto que va a medirse

A_{is} = respuesta para el estándar interno, y

C_{is} = concentración del estándar interno.

Comunicar los resultados en microgramos por litro sin corrección para recuperación. Comparar los datos de control de calidad con los resultados de la muestra.

6.5.3 Determinación de Cloruro

Método argentométrico

1. Discusión general

a) Principio: En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato potásico puede indicar el punto final de la titulación de cloruros de plata cuantitativamente antes de formarse el cromato de plata rojo.

b) Interferencia: No interfieren las sustancias en las cantidades encontradas normalmente en el agua potable. El bromuro, yoduro y cianuro se registran como las concentraciones equivalentes como las concentraciones equivalentes de cloruro. Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren, pero se pueden eliminar con un tratamiento de peróxido de hidrógeno. El ortofosfato por encima de 25 mg/L interfiere por precipitar como fosfato de plata. El hierro por encima de 10 mg/L interfiere por enmascarar el punto final

2. Instrumental

a) Matraz Erlenmeyer, 250 ml

b) Bureta, 50 ml

3. Reactivos

a) Solución indicadora de cromato potásico: Disolver 50 g de K_2CrO_4 en agua destilada. Añadir solución de $AgNO_3$ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Dejar reposar 12 horas, filtrar y diluir a 1 L con agua destilada.

b) Titulante de nitrato de plata patrón, 0,0141 M (0,0141 N): Disolver 2.395 g de $AgNO_3$ en agua destilada y diluir a 1.000 ml. Estandarizar frente a NaCl por el procedimiento descrito más adelante en el punto 4b; 1,00ml= 500 µg Cl⁻. Conservar en frasco color topacio.

c) Cloruro de sodio patrón, 0,0141 M (0,0141 N): Disolver 824,0 mg de NaCl (secado a 140°C) en agua destilada y dilúyase a 1.000 ml; 1,00 ml = 500 µg Cl⁻.

d) Reactivos especiales para eliminación de interferencias:

1) Suspensión de hidróxido de aluminio: Disolver 125 g de sulfato aluminico potásico o sulfato aluminico amónico $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ o $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, en 1 L de agua destilada. Calentar a 60°C y añadir 55 ml de hidróxido de amonio conc. (NH_4OH) lentamente y con agitación. Dejar reposar durante alrededor de 1 hora, transferir a un frasco grande y lavar el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada, mezclando bien y decantando. Cuando está recién preparada, la suspensión ocupa un volumen aproximado de 1L.

2) Solución indicadora de fenoltaleína

3) Hidróxido sódico, NaOH 1N.

4) Ácido sulfúrico, H_2SO_4 1N.

5) Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , 30 %

4 Procedimiento

a) Preparación de la muestra: Utilizar una muestra de 100 ml o una porción adecuada diluida a 100 ml. Si la muestra tiene mucho color, añadir 3 ml de suspensión de $Al(OH)_3$, mezclar, dejar sedimentar y filtrar. Si hubiera sulfuro, sulfito o tiosulfato presentes, añadir 1 ml de H_2O_2 y agitar durante 1 minuto.

b) Titulación: Valorar directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Ajustar el pH a 7 ó 10 con H_2SO_4 o NaOH, si no estuvieran en esa zona. Añadir 1,0 ml de solución indicadora de K_2CrO_4 . Titular con $AgNO_3$ patrón hasta un punto final amarillo rosado, con un criterio constante relativo al punto final.

Estandarizar el $AgNO_3$ titulante y establecer el valor del blanco de reactivos por el método de titulación descrito anteriormente. Lo usual es un blanco de 0,2 a 0,3 ml.

5. CÁLCULOS

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{(A - B) \times N \times 35.450}{\text{ml muestra}}$$

donde:

A = ml valoración para la muestra

B = ml valoración para el blanco, y

N = normalidad de $AgNO_3$

$$\text{mg NaCl}/\text{L} = (\text{mg Cl}^-/1) \times 1,65$$

6.5.4 Determinación de Surfactantes (detergentes) (SAAM)

1. Principio del Método

Las sustancias activas al azul de metileno (SAAM), forman un par iónico con el azul de metileno, el cual es transferido a una fase orgánica en equilibrio. La intensidad del color azul resultante en la fase orgánica es una medida de dichas sustancias, las cuales son calculadas a partir de una curva de calibración construida con el patrón alquilbencensulfonato lineal (LAS).

La determinación SAAM cuantifica básicamente los agentes tensoactivos aniónicos, no incluyendo los catiónicos y no iónicos.

2. Tipo de muestra

Espectrofotometría visible.

3. Aparatos y equipos

3.1 Embudos de separación de 250 ml y 500 ml preferentemente con llave de teflón.

3.2 Equipo de filtración apto para muestra de un litro, usando papel filtro grado cualitativo de porosidad media, Whatman N°1 o equivalente.

3.3 Espectrofotómetro o fotómetro, para ser usado a 652 nm provisto de paso de luz de 1 cm o más.

- 3.4 Agitador mecánico.
- 3.5 Lana de vidrio, preextraída con cloroformo para remover interferencias.
4. Reactivos y soluciones
- 4.1 Reactivos
- 4.1.1 Agua para análisis, clase 2 según NCh 426/2, Of 97.
- 4.1.2 Alquilbencensulfonato lineal, (LAS)
- 4.1.3 Fenolftaleína, p.a.
- 4.1.4 Hidróxido de sodio, NaOH, p.a.
- 4.1.5 Acido sulfúrico, H₂SO₄ 95 - 97 %, p.a.
- 4.1.6 Cloroformo CHCl₃, p.a. Precaución: el cloroformo es tóxico y un sospechoso carcinógeno. Tomar precauciones adecuadas para evitar inhalación y exposición de la piel.
- 4.1.7 Azul de metileno, p.a.
- 4.1.8 Dihidrogenofosfato de sodio monohidrato NaH₂PO₄· H₂O, p.a.
- 4.1.9 Metanol CH₃OH, p.a. El vapor de metanol es inflamable y tóxico, tomar precauciones apropiadas.
- 4.1.10 Peróxido de hidrógeno, H₂O₂ 30% p.a.
- 4.2 Soluciones
- 4.2.1 Solución patrón LAS 1000 mg/L
 Pesar una cantidad de material de referencia equivalente a 1,00 g de LAS en 100% base activa. Disolver en agua para análisis y diluir a 1000 ml. Guardar bajo refrigeración para minimizar la biodegradación. Si es necesario preparar semanalmente.
- 4.2.2 Solución estándar LAS 10,0 mg/L. Diluir 10 ml de la solución patrón LAS 1000 mg/L a 1000 ml con agua para análisis. Preparar diariamente.
- 4.2.3 Fenolftaleína 1%. Disolver 1,0 g de fenolftaleína en 100 ml de etanol.
- 4.2.4 Hidróxido de sodio 1N. Disolver 40 g de NaOH p.a en pellet en agua para análisis y diluir a un litro.
- 4.2.5 Acido sulfúrico 1N. Agregar lentamente 28 ml de H₂SO₄ 95 - 97%, d = 1,848 g/ml, a un volumen de agua para análisis, enfriar y diluir a 1000 ml.
- 4.2.6 Acido sulfúrico 6N. Agregar lentamente 168 ml de H₂SO₄ 95 - 97 %, d = 1,848 g/ml, a un volumen de agua destilada y diluir a 1000 ml.
- 4.2.7 Reactivo azul de metileno: Disolver 100 mg de azul de metileno en 100 ml de agua para análisis. Transferir 30 ml a un matraz de 1000 ml. Añadir 500 ml de agua para análisis, 4 ml de H₂SO₄ 6N y 50 g de NaH₂SO₄· H₂O. Agitar hasta disolver y diluir a 1000 ml.
- 4.2.8 Solución de lavado. Añadir 41 ml de H₂SO₄ 6N a 500 ml de agua para análisis en un matraz de 1000 ml. Añadir 50 g de NaH₂SO₄· H₂O y agitar hasta disolución. Diluir a 1000 ml.
- 5 Procedimiento
- 5.1 Tratamiento previo de la muestra
- 5.1.1 Filtrar la muestra previamente homogeneizada mediante agitación mecánica a través de papel filtro cualitativo de porosidad media Whatman # 1 o equivalente. Lavar previamente el filtro descartando los primeros 30 ml de filtrado.
- 5.2 Preparación de curva de calibración
- 5.2.1 Preparar una serie de tres diluciones de la solución estándar de LAS. Las concentraciones deben cubrir el rango esperado para las muestras.
- 5.2.2 Tratar cada estándar como se describe en los puntos 5.3.2 a 5.3.15.
- 5.2.3 Graficar la absorbancia de la curva de calibración v/s microgramos de LAS.
- 5.3 Tratamiento de la muestra
- 5.3.1 Añadir 100 ml de la muestra filtrada al embudo de separación.
- 5.3.2 Alcalinizar con gotas de NaOH 1N usando fenolftaleína como indicador. Devolver incoloro el color de la solución, añadiendo gotas de H₂SO₄ 1N.
- 5.3.3 Añadir 10 ml de CHCl₃ y 25 ml del reactivo azul de metileno al embudo.
- 5.3.4 Agitar el embudo 30 segundos y dejar que las fases se separen.
- 5.3.5 Un exceso de agitación puede emulsionar las fases. Para romper emulsiones persistentes añadir un pequeño volumen de alcohol isopropílico (< 10 ml). Añadir el mismo volumen de alcohol a los estándares.
- 5.3.6 Drenar la fase clorofórmica a un segundo embudo de separación y lavar el vástago del primer embudo con una pequeña cantidad de CHCl₃.
- 5.3.7 Repetir las extracciones dos veces más, usando 10 ml de CHCl₃ cada vez.
- 5.3.8 Si el color azul de la fase acuosa disminuye o desaparece, descartar y comenzar nuevamente tomando una muestra más pequeña.
- 5.3.9 Combinar todos los extractos clorofórmicos en el segundo embudo de separación.
- 5.3.10 Añadir 50 ml de solución de lavado y agitar vigorosamente 30 segundos (en esta etapa no se deberían formar emulsiones).
- 5.3.11 Esperar que se separen las fases y drenar la fase clorofórmica a un matraz volumétrico de 100 ml, a través de un embudo cónico que contiene una mota de lana de vidrio en el vástago, u otro sistema deshidratante para obtener un filtrado cristalino.
- 5.3.12 Extraer la solución de lavado con dos proporciones de 10 ml de CHCl₃ y drenar en el matraz a través de la lana de vidrio cada extracto.
- 5.3.13 Lavar la lana de vidrio y el embudo con CHCl₃ colectándolo en el matraz.
- 5.3.14 Aforar con CHCl₃ y mezclar.
- 5.3.15 Determinar la absorbancia contra un blanco de cloroformo a 652 nm.
- 6 Cálculos

De la curva de calibración leer los microgramos de LAS aparentes (A) correspondientes a la medida de absorbancia de la muestra obtenida en el ítem 5.3.13.

$$\text{Detergentes, SAAM, mg/L} = \frac{A}{B}$$

donde:

A = microgramos de LAS aparente de la curva de calibración;

B = volumen original de muestra, ml.

7. Interferencias

7.1 Interferencias positivas resultan por la presencia de otras sustancias activas al azul de metileno.

7.2 Interferencias negativas pueden resultar por la presencia de surfactantes catiónicos y otras sustancias catiónicas tales como aminas que compiten con el azul de metileno en la formación del par iónico.

7.3 La materia particulada puede interferir negativamente debido a la adsorción de los SAAM, sin embargo, algunas sustancias adsorbidas pueden desorberse durante la extracción con cloroformo, pero la recuperación puede ser incompleta y variable.

7.4 Sulfuros presentes pueden reaccionar con el azul de metileno, esta interferencia debe ser eliminada por oxidación con peróxido de hidrógeno.

6.5.5 Determinación de Índice de Fenol

1. Introducción

El término índice de fenol solamente incluye aquellos fenoles que reaccionan con 4-aminoantipirina bajo las condiciones especificadas para compuestos coloreados.

Los diferentes fenoles presentes en la muestra no necesariamente tienen la misma intensidad de respuesta al método.

La composición porcentual de los diferentes compuestos fenólicos presentes en una muestra es impredecible. Por lo tanto, es obvio que una mezcla de estándares no puede ser aplicable a todo tipo de muestras. Por esta razón, fenol (C₆H₅OH) ha sido seleccionado como estándar, y algo de color producido por la reacción de otros compuestos fenólicos es adicionalmente medido como fenol y el total informado como índice de fenol.

No es posible usar la metodología aquí descrita para diferenciar entre distintas clases de fenoles. Algunos compuestos fenólicos con sustituyentes tales como alquil, aril y nitro en posición *para*, no producen color con la 4-aminoantipirina. Así el índice de fenol incluye solamente aquellos compuestos fenólicos que pueden ser determinados bajo las condiciones especificadas en esta metodología.

2. Principio del método

Los compuestos fenólicos destilados reaccionan con el reactivo 4-Aminoantipirina a pH entre 9,8 y 10,2 en presencia de ferricianuro de potasio para formar un complejo de antipirina coloreada. La antipirina formada, se extrae en cloroformo desde la solución acuosa y se cuantifica a 460 nm o bien se mide su absorbancia directamente en la solución acuosa a 500 nm, dependiendo del rango de concentración de los compuestos fenólicos en la muestra.

El método determina fenol, compuestos fenólicos orto y meta sustituidos, y bajo condiciones apropiadas de pH, los compuestos fenólicos para-sustituídos, en los que el grupo de sustitución es un grupo carboxil, halógeno, metoxil o ácido sulfónico. El método no determina los compuestos fenólicos para-sustituídos en los que el grupo de sustitución es un grupo alquil, aril, nitro, benzoil, nitroso o aldehído.

2. Tipo de técnica

Destilación y colorimetría con o sin extracción previa.

3. Aparatos y equipos

3.1 Aparato de Destilación de vidrio borosilicato

Consistente en un balón de un litro y un condensador Graham, Corning N°3360 o equivalente. Alternativamente usar equipos comerciales diseñados especialmente para la destilación de fenoles.

3.2 Medidor de pH

Rango medición 0 – 14, resolución 0,1 unidades.

3.3 Espectrofotómetro de absorción molecular

Para ser usado a 460 nm ó 500 nm y equipado con celdas de medición con paso de luz de 1 a 10 cm.

3.4 Papel Filtro

Whatman N°1 o equivalente.

3.5 Embudos de separación

De 1000 ml formas SQUIBB (cónica).

4. Reactivos y soluciones

4.1 Reactivos

4.1.1 Agua para análisis, clase 2 según NCh 426/2, Of 97.

4.1.2 Ácido Ortofosfórico, H₃ PO₄ 85%, p.a.

4.1.3 Anaranjado de Metilo, p.a.

4.1.4 Ácido Sulfúrico, H₂SO₄ 95-97%, p.a.

4.1.5 Cloruro de Sodio, NaCl, p.a.

4.1.6 Cloroformo, CHCl₃, p.a.

4.1.7 Cloruro de Metileno, CH₂Cl₂, p.a. (opcional).

4.1.8 Hidróxido de Sodio, NaOH, p.a.

4.1.9 Fenol, C₆H₅OH, p.a.

4.1.10 4-Aminiantipirina, C₁₁ H₁₃ N₃O, p.a.

4.1.11 Hexacianuro ferrato (III) de Potasio, K₃Fe(CN)₆, p.a.

4.1.12 Amoníaco en solución, 25%, p.a.

4.1.13 Sulfato de Sodio anhidro Granular, Na₂SO₄, p.a.

4.1.14 Cloruro de Amonio, NH₄Cl, p.a.

- 4.1.15 Etanol, C_2H_5OH , p.a.
- 4.1.16 Fosfato ácido de potasio, K_2HPO_4 , p.a.
- 4.1.17 Fosfato diácido de potasio, KH_2PO_4 , p.a.
- 4.1.18 Amoníaco, NH_3 , p.a.
- 4.2. Soluciones
- 4.2.1 Ácido Ortofosfórico 10% v/v. Diluir 10 ml de H_3PO_4 85% a 100 ml con agua para análisis.
- 4.2.2 Anaranjado de metilo. Disolver 1,0 g de anaranjado de metilo en 100 ml de etanol.
- 4.2.3 Ácido Sulfúrico 1N. Agregar lentamente 28 ml de H_2SO_4 95-97%, $d=1,848$ g/ml a un volumen de agua para análisis y diluir a 1000 ml.
- 4.2.4 Hidróxido de Sodio 2,5N. Disolver 10g de NaOH p.a. en pellet a 100 ml con agua para análisis.
- 4.2.5 Solución Patrón de Fenol 1,00 g/L. Disolver 1,00 g de fenol en agua para análisis recientemente hervida y enfriada, y diluir a 1000 ml. Estandarizar esta solución antes de usar de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo A.
- 4.2.6 Solución Intermedia de Fenol 10 mg /L. Diluir 10 ml de la solución patrón de fenol en agua para análisis recientemente hervida y enfriada, y diluir a 1000 ml. Preparar diariamente.
- 4.2.7 Solución de Trabajo de Fenol 1,0 mg /L. Diluir 50 ml de la solución intermedia de fenol en agua para análisis recientemente hervida y enfriada y diluir a 500 ml. Preparar dentro de las dos horas siguientes.
- 4.2.8 4-aminoantipirina 2% p/v. Disolver 2,0 g de 4-aminoantipirina en agua para análisis y diluir a 100 ml. Reactivo de preparación diaria.
- 4.2.9 Hexacianuro ferrato (III) de potasio 8% p/v: Disolver 8,0 g de $K_3Fe(CN)_6$ en agua para análisis y diluir a 100 ml. Filtrar si es necesario. Almacenar en botella de vidrio ámbar. Preparar semanalmente.
- 4.2.10 Cloruro de Amonio 2% p/v. Disolver 20g de NH_4Cl en agua para análisis y diluir a 1000 ml.
- 4.2.11 Solución de NH_4OH 0,5 M. Diluir 35 ml de amoniaco concentrado a 1 L. con agua para análisis.
- 4.2.12 Solución tampón fosfato. Disolver 104,5 g de K_2HPO_4 y 72,3 g de KH_2PO_4 en agua para análisis y diluir a 1L. El pH de esta solución debe ser 6,8.
- 5.- Procedimiento
- 5.1 Procedimiento de Destilación
- 5.1.1. Medir 500 ml de muestra en un vaso de precipitado y ajustar en pH a 4,0 con H_3PO_4 10% v/v, usando anaranjado de metilo o medidor de pH como indicador.
- 5.1.2 Omitir la adición de H_3PO_4 10% v/v y ajustar a pH = 4,0 con NaOH 2,5N en el caso que la muestra haya sido preservado con ácido sulfúrico.
- 5.1.3 Traspasar la muestra al aparato de destilación y usar una probeta graduada de 500ml para recibir el destilado.
- 5.1.4 Destilar 450 ml y detener la destilación. Cuando la ebullición haya cesado, añadir 50 ml de agua para análisis caliente al balón de destilación.
- 5.1.5 Proseguir con la destilación hasta que el volumen total destilado sea 500 ml.
- 5.2 Procedimiento para Destilados Turbios
- 5.2.1 Si al realizar el procedimiento descrito en 5.1 el destilado obtenido es turbio, acidificar a pH 4,0 con H_3PO_4 10% v/v y repetir desde el punto 5.1.3 a 5.1.5.
- 5.2.2 Si el segundo destilado es turbio descartarlo y tomar 500 ml de la muestra original, agregar cuatro gotas de indicador anaranjado de metilo y llevar al viraje ácido del indicador con H_2SO_4 1N.
- 5.2.3 Transferir a un embudo de separación y añadir 150 g de NaCl.
- 5.2.4 Extraer con 40 ml de $CHCl_3$ y luego repetir la extracción cuatro veces con porciones sucesivas de 25 ml.
- 5.2.5 Transferir la fase clorofórmica a un segundo embudo de separación y extraer con tres porciones sucesivas de solución de NaOH 2,5N, usando 4,0 ml en la primera extracción y 3,0 ml en cada una de las dos extracciones siguientes.
- 5.2.6 Combinar los extractos alcalinos y calentar a baño María hasta que todo el cloroformo se haya eliminado.
- 5.2.7 Enfriar y diluir a 500 ml con agua para análisis.
- 5.2.8 Realizar el procedimiento de destilación descrito en 5.1.
- Nota: Puede utilizarse CH_2Cl_2 en lugar de $CHCl_3$, especialmente en los casos en que se forme una emulsión cuando la solución clorofórmica es extraída con NaOH 2,5N.
- 5.3 Procedimiento de Extracción en Cloroformo
- Método para rangos bajos (0,001-0,1) mg fenol/L)
- 5.3.1 Colocar 500 ml de destilado, o un volumen apropiado (B) que no contenga más de 50 μg de fenol, diluido a 500 ml en un vaso de precipitado.
- 5.3.2 Preparar un blanco con 500 ml de agua para análisis y una serie de 500 ml de estándar de fenol, que contenga 5, 10, 20, 30, 40, y 50 μg .
- 5.3.3 Agregar 12 ml de solución NH_3 a cada alícuota y ajustar el pH entre $7,9 \pm$ con tampón fosfato (10 ml aproximadamente).
- 5.3.4 Transferir a un embudo de separación de un litro y agregar 3,0 ml de solución de 4-aminoantipirina y mezclar.
- 5.3.5 Agregar 3,0 ml de solución de $K_3Fe(CN)_6$ y mezclar.
- 5.3.6 Dejar que se desarrolle el color durante 3 minutos. La solución debe ser de color amarillo claro.
- 5.3.7 Extraer con 25 ml de $CHCl_3$ para celda de 1 a 5 cm, ó 50 ml para celda de 10 cm.
- 5.3.8 Agitar el embudo a lo menos diez veces, dejar separar las fases y volver a agitar diez veces más.
- 5.3.9 Filtrar cada extracto clorofórmico, a través de papel filtro que contengan una capa de 5 g de Na_2SO_4 anhidro. No adicionar más cloroformo ni lavar el filtro con cloroformo.
- 5.3.10 Colectar los extractos secos en celdas de medición.
- 5.3.11 Leer la absorbancia de la muestra y estándar contra el blanco a 460 nm.
- 5.3.12 Graficar la absorbancia versus los microgramos de fenol de la curva de calibración.

5.3.13 Interpolar el valor de absorbancia de la muestra en la curva de calibración para obtener los microgramos de fenol de la muestra (A).

5.4 Procedimiento fotométrico directo:

Método para rangos altos (> 0,1 mg fenol/L)

5.4.1 Colocar 100 ml del destilado o un volumen apropiado (V) que no contenga más que 0,5 mg de fenol diluido a 100 ml, en un vaso de precipitado.

5.4.2 Preparar un blanco con 100 ml de agua para análisis y una serie de 100 ml de estándar de fenol que contengan 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 y 0,5 mg.

5.4.3 Agregar 25 ml de solución de NH_4Cl 2% p/v a cada alícuota y ajustar el pH entre 9,8 y 10,2 con amoníaco en solución al 25%.

5.4.4 Agregar 1,0 ml de solución de 4-aminoantipirina y mezclar.

5.4.5 Agregar 1,0 ml de solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y mezclar.

5.4.6 Después de 15 minutos, leer la absorbancia de la muestra y estándar, contra el blanco a 500 nm.

5.4.7 Graficar la absorbancia versus los miligramos de fenol de la curva de calibración.

5.4.8 Interpolar el valor de absorbancia de la muestra en la curva de calibración para obtener los miligramos de fenol de la muestra (C).

6. Cálculos

6.1. Método extracción en cloroformo, rango bajo

$$\text{Fenol, ng/L} = \frac{A \cdot 1000}{B}$$

Siendo:

A : Microgramos de fenol en la muestra, desde la curva de calibración (5.3.13).

B : Volumen de muestra, ml (5.3.1).

6.2. Método fotométrico directo, rango alto

$$\text{Fenol, mg/L} = \frac{C \cdot 1000}{V}$$

Siendo:

C : Miligramos de fenol en la muestra, desde la curva de calibración (5.4.8).

V : Volumen de muestra, ml (5.4.1).

7. Interferencias

7.1 Agentes oxidantes tales como cloro y aquellos detectados por la liberación de yodo al acidificar en presencia de KI, son removidos después del muestreo por adición de un exceso de sulfato ferroso. Si los agentes oxidantes no son removidos, los compuestos fenólicos se oxidarán parcialmente.

7.2 Compuestos de azufre son removidos por acidificación a pH 4,0 con H_3PO_4 y aireando con agitación. Este procedimiento elimina las interferencias producidas por el H_2S y el SO_2 .

7.3 Aceites y alquitranes son eliminados realizando una extracción alcalina ajustando a pH 12 a 12,5 con NaOH. Extraer los aceites y alquitranes de la solución acuosa con 50 ml de CHCl_3 . Descartar la capa clorofórmica y remover por calentamiento a baño María el exceso de cloroformo de la fase acuosa antes de proceder con la destilación.

7.4 La mayoría de las interferencias son eliminadas o reducidas a un mínimo si la muestra es preservada, almacenada y destilada adecuadamente de acuerdo a los procedimientos descritos.

Anexo A

1. Comprobación de la concentración de fenol de la solución patrón.

1.1 A 100 ml de agua para análisis en un frasco cónico de 500 ml con tapa de vidrio, agregar 50 ml de solución patrón de fenol y 10 ml de 1/60 mol/L de solución bromato-bromuro preparada desde las sales de sodio. Inmediatamente después agregar 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, tapar y agitar suavemente.

1.2 Si el color café del bromo libre no persiste, agregar porciones de 10 ml solución bromato-bromuro hasta que se mantenga el color.

1.3 Dejar quieto el frasco tapado por 10 minutos.

1.4 Agregar aproximadamente 1 g de yoduro de potasio.

1.5 Usualmente se requieren 4 porciones de 10 ml de solución de bromato-bromuro si la solución patrón contiene 1,00 g de fenol por litro.

1.6 Preparar un blanco de la misma forma, usando agua para análisis y 10 ml de solución bromato-bromuro 1/60 mol/L.

1.7 Titular el blanco y la solución patrón con solución de tiosulfato de sodio 0,0125 mol/L, usando solución de almidón como indicador del punto final.

1.8 Calcular la concentración en miligramos por litro de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$7842 \cdot [(V_1 \cdot V_2) - V_3]$$

en que:

V1 = es el volumen en ml de solución de tiosulfato usada para titular el blanco;

V2 = es el volumen en ml de solución de bromato-bromuro agregada a la solución patrón de fenol;

V3 = es el volumen en ml de solución de tiosulfato usada para titular la solución patrón.

6.5.6 Determinación de Fluoruros

1. Destilación preliminar

Discusión General

El fluoruro puede ser separado de otros constituyentes no volátiles en medio acuoso mediante conversión a ácido fluorhídrico o fluosilícico. La conversión es realizada usando un ácido fuerte, de ebullición intensa. Para proteger el material de vidrio de este ataque, el ácido fluorhídrico es convertido a ácido fluosilícico usando cuentas de vidrio blando. El flúor es recobrado cuantitativamente usando una muestra relativamente grande. El arrastre del ácido y del sulfato son reducidos al mínimo por destilación con temperatura controlada. La destilación separará el fluoruro de las demás muestras del agua. Algún fluoruro fuertemente unido, como aquel unido a material biológico, puede requerir digestión antes de la destilación, pero las muestras rara vez requieren tal tratamiento. La destilación produce un volumen igual a aquel de la muestra original y no es necesario incorporar un factor de dilución cuando se expresen los datos analíticos. Si el aparato usado es el adecuado y la destilación es llevada a cabo apropiadamente, el destilado estará esencialmente libre de sustancias que puedan interferir con la determinación de fluoruros. El cloruro es el único componente volátil común, capaz de producir interferencias con el análisis colorimétrico del destilado. Cuando la concentración de cloruro sea demasiado alta para interferir, añada sulfato de plata a la mezcla de destilación para minimizar la volatilización del cloruro de hidrógeno. El calentamiento de una mezcla de agua y ácido puede ser peligroso si no se toman las debidas precauciones: *Mezcle bien el agua con el ácido antes de calentar*. Use una camisa calefactora de cuarzo y un agitador magnético para simplificar la etapa de mezcla.

2. Aparatos

a) Aparato de destilación consistente en un matraz de ebullición de vidrio borosilicato de 1 L, con fondo redondo y cuello largo, un tubo de conexión, un condensador eficaz, un adaptador para el termómetro y un termómetro con escala hasta 200°C. Usar pinzas estándar para todas las conexiones en la vía del vapor directo. Colocar un termómetro de forma que su bulbo esté siempre sumergido en la mezcla hirviente. El aparato debe ser fácil de desmontar para permitir la adición de la muestra. Se puede sustituir el termómetro por un termoregulador con sus circuito, para tener cierto automatismo.

Pueden utilizarse destiladores de otros tipos, evaluando cuidadosamente la recuperación de fluoruro y arrastre de sulfato. Los puntos críticos son las obstrucciones en el recorrido del vapor y la retención del líquido en el adaptador y condensador (el condensador debe tener un recorrido de vapor con el mínimo de obstrucción). Lo ideal es un condensador de doble camisa, con el agua de enfriamiento en el exterior y en el tubo espiral interno; pero son aceptables otros condensadores, si sus obstrucciones son mínimas. Evite el uso de condensadores tipo Graham). Evite llamas desnudas como fuente de calor, si es posible, ya que el calor aplicado al matraz de ebullición por encima del nivel del líquido da lugar a un calentamiento excesivo del vapor y el consiguiente arrastre de sulfato.

Precaución: Independientemente del aparato utilizado, se debe mezclar bien la muestra con el ácido; el calentamiento de una mezcla - ácido no homogénea dará lugar a explosiones que pueden ser violentas.

b) Camisa calefactora hemisférica de cuarzo, para operación a voltaje completo.

c) Agitador magnético, con magneto recubierto con TFE.

d) Cuentas de vidrio blando

3. Reactivos

a) Ácido sulfúrico, H_2SO_4 concentrado, calidad reactivo

b) Sulfato de plata, Ag_2SO_4 , cristales, calidad reactivo.

4. Procedimiento

a) Introduzca 400 ml de agua destilada en el matraz de destilación y añada cuidadosamente 200 ml de H_2SO_4 conc. con el agitador en marcha. Mantenga la agitación durante toda la destilación. Añada unas cuentas de vidrio y conecte el aparato asegurando que todas las uniones estén apretadas. Comience el calentamiento y manténgalo hasta que el contenido del matraz alcance los 180°C (debido a la retención de calor por la camisa, es necesario interrumpir la calefacción cuando la temperatura llegue a 178°C, para evitar el sobrecalentamiento). Deseche el destilado. Este proceso elimina la contaminación del fluoruro y ajusta la proporción de ácido - agua para destilaciones posteriores.

b) Después que la mezcla ácida que queda en los pasos descritos en el punto 4a), o en las destilaciones preliminares, se ha enfriado a 80°C o menos, añada 300 ml de muestra, con el agitador en funcionamiento y destile hasta que la temperatura alcance los 180°C. Para evitar el arrastre de sulfato, desconecte el calor antes de los 178°C retenga el destilado para análisis.

c) Añada Ag_2SO_4 al matraz de destilación en una proporción de 5 mg/mg Cl^- cuando la concentración de cloruro sea suficientemente elevada para interferir.

d) Utilice la solución de H_2SO_4 del matraz repetidamente hasta que los contaminantes de las muestras se acumulen de forma que afecten a la recuperación o aparezcan interferencias en el destilado. Compruebe periódicamente la eficacia del ácido, destilando muestras patrón de fluoruro como el sulfato. Tras destilar muestras que contengan más de 3 mg de F^-/L , pasar 300 ml de agua destilada por el destilador, redestile y combine los dos destilados de fluoruro. Si fuera necesario, repita el lavado hasta que el contenido en fluoruro del último destilado sea mínimo. Incluya el fluoruro adicional recuperado con el de la primera destilación. Tras períodos de inactividad, se debe lavar el destilador de modo similar, desechando el destilado.

5. Interpretación de los resultados

La recuperación de fluoruro es cuantitativa dentro de la precisión de los métodos utilizados para medirlo.

Método de Spadns

1. Discusión general

1.1 Principio: El método colorimétrico de Spadns está basado en la reacción entre fluoruros y una laca coloreada de zirconio. El fluoruro reacciona con la laca coloreada, disociando parte de ella a un complejo

aniónico incoloro (ZrF_6^{2-}) y el colorante. Al aumentar la cantidad de fluoruro, el color producido llega a ser cada vez más pálido.

La tasa de reacción entre el fluoruro y el zirconio está influenciada enormemente por la acidez de la mezcla de reacción. Si la proporción de ácido en el reactivo es aumentada, la reacción puede ser casi instantánea. Sin embargo, bajo tales condiciones el efecto de varios iones difiere de los de los métodos convencionales de alizarina. La selección del teñido para este método rápido de fluoruro está gobernado, en gran medida, por los resultados de tolerancia de estos iones.

1.2 Interferencia: las interferencias comunes. Debido a que las comunes no tienen un efecto lineal, ni son algebraicamente aditivas, es imposible la compensación matemática.

Siempre que una sustancia está presente en la cantidad suficiente para producir un error de 0,1 mg/L, o cuando el efecto de interferencia total sea dudoso, se destilará la muestra. También deben destilarse las muestras coloreadas o las turbias. En algunos casos se podrá diluir la muestra o agregar la cantidad apropiada de sustancia interferente al estándar para compensar el efecto de interferencia. Si la única interferencia significativa fuese la alcalinidad, neutralice con ácido clorhídrico o nítrico. El cloro interfiere y se toman medidas para eliminarlo.

La medida volumétrica de la muestra y su reactivo es extremadamente importante para la exactitud del análisis. Use muestras y estándares a la misma temperatura o por lo menos con diferencias menores a los 2°C. Mantenga la temperatura constante durante el período del desarrollo del color. Prepare varias curvas de calibración para diferentes rangos de temperatura.

2. Instrumental

Equipo colorimétrico: Uno de los siguientes equipos es requerido:

- Espectrofotómetro. Para su uso a 570 nm, con un recorrido de luz de 1 cm, por lo menos.
- Filtro fotométrico. Con un recorrido de luz de 1 cm, por lo menos y provisto de un filtro amarillo verdoso que tenga un máximo de transmitancia de 550 a 580 nm.

3. Reactivos

- Solución de fluoruro estándar: Prepare tal como se indica en el método del electrodo.
- Solución Spadns: Disuelva 958 mg de Spadns, sodio 2-(parasulfofenilazo)-1,8-dihidroxy-3,6-naftaleno disulfonato, también llamado sal disódica del ácido 4,5-dihidroxy-3-(parasulfofenilazo)-2,7-ácido naftalendisulfónico, en agua destilada y diluya a 500 ml. Esta solución es estable por alrededor de 1 año si se protege de la luz solar directa.
- Reactivo Zirconyl ácido: Disuelva 133 mg de cloruro de zirconilo octohidratado, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en cerca de 25 ml de agua destilada. Añada 350 ml de HCl concentrado y diluya a 500 ml en agua destilada.
- Reactivo Zirconil ácido - Spadns: Mezcle volúmenes iguales de solución Spadns y reactivo de zirconil ácido. El reactivo combinado es estable por cerca de 2 años por lo menos.
- Solución de referencia: Añada 10 ml de solución de Spadns a 100 ml de agua destilada. Diluya 7 ml de HCl concentrado a 10 ml y añada a la solución diluida de Spadns. La solución resultante, usada para ajustar el instrumento en el punto de referencia (cero), es estable por cerca de un año. Alternativamente, use una preparación estándar de 10 mg de flúor/L como dice la referencia.
- Solución de arsenito de sodio: Disolver 5 gr de NaAsO_2 y diluir a 1 L con agua destilada. (Cuidado: La ingestión de este elemento es tóxica)

4. Procedimiento

- Preparación de la curva estándar: Prepare el fluoruro estándar en el rango de 0 a 1,4 mg F⁻/L mediante diluciones apropiadas de la solución para 50 ml con agua destilada. Lleve con la pipeta 5,00 ml de la solución Spadns y 5,00 ml del reactivo zirconilo ácido, ó 10 ml de reactivo mixto de ácido zirconilo- Spadns, para cada estándar, mezcle bien. Tenga precaución con la contaminación. Ajuste a cero la absorbancia del fotómetro con la solución de referencia y obtenga una lectura de absorbancia de los estándares. Grafique la relación de miligramos de fluoruro versus absorbancia. Prepare una nueva curva cada vez que prepare un nuevo reactivo o se desee una temperatura diferente. Como una alternativa al uso de una referencia, ajuste el fotómetro a un punto conveniente (0,3 o 0,5 de absorbancia) con el preparado 0 mg F⁻/L.
- Pretratamiento de la muestra: Si la muestra contiene cloro residual, remuévalo añadiendo 1 gota (0,05 ml) de solución de NaAsO_2 /0,1 mg de cloro residual y mezcle. (El NaAsO_2 de 1.300 mg/L produce un error de 0,1 mg/L en 1 mg F⁻/L).
- Color: Use 50,0 ml de la muestra o una porción diluida a 50 ml con agua destilada. Ajuste la muestra a la temperatura requerida por la curva estándar. Añada 5 ml de solución Spadns y 5 ml del reactivo del zirconilo ácido, ó 10 ml del reactivo de Zirconilo ácido - Spadns, mezcle bien y lea la absorbancia, ajuste primero el punto de referencia del espectrofotómetro. Si la absorbancia queda fuera del rango de la curva estándar, repita el procedimiento usando una muestra diluida.

5. Cálculos

$$\text{mg/L F}^-/\text{L} = \frac{A}{\text{ml de muestra}} \times \frac{B}{C}$$

donde:

A = $\mu\text{g F}^-$ determinado de la curva estándar.

B = volumen final de la muestra diluida, ml

C = volumen de la muestra diluida usada para desarrollo de color, ml.

Cuando el preparado de 0 mg F⁻/L del estándar es usado para configurar el espectrofotómetro, alternativamente calcule la concentración de fluoruro como sigue:

$$\text{mg F}^-/\text{L} = \frac{A_0 - A_x}{A_0 - A_1}$$

donde:
 A_o = absorbancia de la preparación estándar con 0 mg F⁻/L
 A_1 = absorbancia de la preparación estándar a 1 mg F⁻/L
 A_x = absorbancia de la muestra.

6.5.7 Determinación de Nitrógeno Total Kjeldahl

1. Principio del método
En presencia de ácido sulfúrico, sulfato de potasio y sulfato de cobre como catalizador, el nitrógeno amino de varias sustancias orgánicas es convertido a sulfato de amonio (NH₄)₂SO₄. El amoníaco libre y el nitrógeno amoniacal también son convertidos a (NH₄)₂SO₄. Durante la digestión se forma un complejo aminocúprico, el cual es descompuesto por adición de tiosulfato de sodio. Después de la descomposición, el amoníaco es destilado desde un medio alcalino y absorbido en una solución de ácido sulfúrico. El amoníaco es determinado potenciométricamente con electrodo selectivo.
2. Tipo de técnica
Digestión Kjeldahl, destilación y determinación potenciométrica con electrodo selectivo de amoníaco.
3. Aparatos y equipos
 - 3.1 Aparato de digestión
 - 3.1.1 Balones Kjeldahl con una capacidad total de 800 ml.
 - 3.1.2 Calefactor ajustable entre 365°C a 370°C para una digestión efectiva.
 - 3.2 Aparato de destilación, adecuado para la determinación de amoníaco.
 - 3.3 Electrodo selectivo de amoníaco.
 - 3.4 Agitador magnético y barras de agitación.
4. Reactivos y soluciones
 - 4.1 Reactivos
 - 4.1.1 Agua para análisis, clase 2 según NCh 426/2 Of 97.
 - 4.1.2 Sulfato de cobre pentahidrato, CuSO₄· 5H₂O, p.a.
 - 4.1.3 Acido sulfúrico, H₂SO₄ 95 - 97%, p.a.
 - 4.1.4 Sulfato de potasio, K₂SO₄, p.a.
 - 4.1.5 Hidróxido de sodio, NaOH, p.a.
 - 4.1.6 Tiosulfato de sodio pentahidrato, Na₂S₂O₃· 5H₂O, p.a.
 - 4.1.7 Cloruro de amonio, NH₄Cl, p.a.
 - 4.2 Soluciones
 - 4.2.1 Acido sulfúrico 6N. Medir 167 ml de H₂SO₄ 95 - 97% d = 1,848 g/ml y agregarlos lentamente a un matraz que contenga agua para análisis, enfriar y diluir a un litro.
 - 4.2.2 Solución para declorar. Disolver 3,5 g de Na₂S₂O₃· 5H₂O en agua para análisis y diluir a un litro, preparar esta solución semanalmente. Usar 1 ml para remover 1 mg/L de cloro residual en 500 ml de muestra.
 - 4.2.3 Reactivo de digestión. Disolver 134 g de K₂SO₄ y 7,3 g de CuSO₄· 5H₂O en 800 ml de agua para análisis y agregar cuidadosamente 134 ml de H₂SO₄, una vez fría diluir a un litro con agua para análisis. Mantener a temperatura ambiente para prevenir la cristalización del K₂SO₄.
 - 4.2.4 Reactivo hidróxido de sodio - tiosulfato de sodio. Disolver 500 g de NaOH y 25 g de Na₂S₂O₃· 5H₂O en agua para análisis y diluir a un litro.
 - 4.2.5 Solución absorbente de ácido sulfúrico 0,04 N. Agregar 2,8 ml de H₂SO₄ a un volumen de agua para análisis y diluir a un litro. Diluir 200 ml de la solución resultante a 500 ml con agua para análisis.
 - 4.2.6 Solución patrón de amonio 1000 mg N/L. Disolver en agua para análisis 3,819 g de NH₄Cl previamente secado a 100°C por dos horas y diluir a 1000 ml; 1,00 ml = 1,00 mg N = 1,22 mg NH₃.
 - 4.2.7 Solución NaOH/EDTA. Disolver 400 g de NaOH en 800 ml de agua para análisis. Agregar 45,2 g de sal tetrasódica de EDTA y agitar para disolver. Enfriar y diluir a un litro.
5. Procedimiento
 - 5.1 Selección del volumen de muestras
 - 5.1.1 Colocar un volumen medido de muestra (V) en un matraz Kjeldahl. Seleccionar dicho volumen de muestra de acuerdo a la tabla N°1. Si es necesario diluir la muestra a 300 ml, neutralizar a pH = 7 y declorarla.

Tabla N°1

Nitrógeno total, mg/L	Volumen de muestra ml
0 – 1	500
1 – 10	250
10 – 20	100
20 – 50	50,0
50 – 100	25,0

- 5.2 Digestión
 - 5.2.1 Agregar cuidadosamente, al matraz Kjeldahl que contiene la muestra, 50 ml de reactivo de digestión.
 - 5.2.2 Añadir algunas esferas de ebullición y mezclar.
 - 5.2.3 Calentar bajo campana o utilizar un sistema especial para retirar los vapores ácidos.

5.2.4 Hervir vigorosamente hasta llegar a un volumen entre 25 ml y 50 ml, y se observen abundantes humos blancos (SO₃). La presencia de vapores oscuros persistentes indican digestión incompleta de la materia orgánica, en dicho caso se aconseja enfriar, agregar pequeñas porciones de reactivo de digestión y calentar hasta obtener humos.

5.2.5 Continuar la digestión por 30 minutos adicionales. Las muestras coloreadas o turbias, deben ir aclarándose hasta alcanzar un color verde claro.

5.2.6 Después de la digestión, dejar enfriar el matraz y sus contenidos, agregar 300 ml de agua para análisis y disolver el residuo.

5.2.7 Inclinar el matraz y agregar cuidadosamente 50 ml de reactivo hidróxido de sodio - tiosulfato para formar una capa alcalina al fondo del matraz.

5.2.8 Conectar el matraz al aparato de destilación y agitar para asegurar una mezcla completa.

5.2.9 Verificar que el pH de la solución sea mayor que 11.

5.3 Destilación

5.3.1 Destilar y recolectar 200 ml de destilado bajo la superficie de 50 ml de solución absorbente de ácido sulfúrico 0,04 N.

5.3.2 La punta del condensador debe estar bastante bajo el nivel de la solución absorbente y el condensador no debe alcanzar temperaturas superiores a 29°C.

5.3.3 Sacar la punta del condensador de la solución absorbente y continuar la destilación durante 1 a 2 minutos para limpiar el condensador. Con la ayuda de una probeta determinar el volumen destilado (B).

5.4 Medición de nitrógeno mediante electrodo selectivo de amoníaco:

5.4.1 Preparación de estándares

5.4.1.1 A partir de la solución patrón de nitrógeno total (solución en 4.2.6) preparar por dilución una serie de estándares cubriendo el rango de concentración esperada para la muestra.

5.4.1.2 Transferir 100 ml de cada solución estándar a un matraz de 150 ml, sumergir el electrodo de amoníaco en la solución estándar de menor concentración y agitar con la ayuda de un agitador magnético. Mantener la velocidad de agitación suave para minimizar posible pérdida de amoníaco de las soluciones. Mantener la misma temperatura de trabajo (alrededor de 25°C).

5.4.1.3 Agregar 1 ml de NaOH 10 N o un volumen medido suficiente de esta solución para obtener un pH sobre 11. Si hay presencia de plata o mercurio se recomienda utilizar la solución de NaOH/EDTA. Se debe utilizar la misma solución y el mismo volumen en todos los estándares.

5.4.1.4 Mantener el electrodo sumergido hasta obtener una lectura estable en $\pm 0,1$ mV (al menos por 2 a 3 minutos).

5.4.1.5 Realizar una regresión del logaritmo negativo de la concentración versus el potencial en mV.

5.4.1.6 Si el electrodo está funcionando correctamente la pendiente de la curva debiera estar alrededor de -59 ± 1 mV/década a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

5.4.2 Determinación de nitrógeno en las muestras

5.4.2.1 Para la determinación de nitrógeno en las muestras, tomar alícuota de 100 ml de muestra digerida y destilada y seguir el procedimiento descrito a partir del punto 5.4.1.2 hasta el punto 5.4.1.4 interpolando la lectura en mV obtenida en la curva de calibración confeccionada en el punto 5.4.1.6.

5.4.2.2 Existen equipos que permiten calibrar y medir directamente en unidades de concentración, en ese caso se deben seguir las instrucciones del fabricante.

6. Cálculos

La concentración puede ser determinada ya sea por:

a) Interpolación en la curva de calibración

$$\text{Nitrógeno total, mg/L} = 10^{-A} \cdot B/V$$

en que:

A = valor obtenido desde la curva de calibración al interpolar el potencial medido en mV;

B = volumen obtenido en la destilación, ml;

V = volumen tomado de muestra original en ml.

o bien por:

b) Medición directa en unidades de concentración (mg/L) y calculando la concentración original en la muestra como sigue:

$$\text{Nitrógeno total, mg/L} = C \cdot B/V$$

en que:

C = valor de concentración leído en mg/L;

B = volumen obtenido en la destilación en ml;

V = volumen tomado de muestra en ml.

7. Interferencias

7.1 Durante la digestión, el nitrato sobre 10 mg/L puede oxidar el amonio proveniente de la digestión del nitrógeno orgánico, produciendo N₂O, resultando una interferencia negativa. Cuando existe suficiente materia orgánica en estado de oxidación bajo, el nitrato presente puede reducirse a amonio, resultando una interferencia positiva.

7.2 Los contenidos de ácido y sal del reactivo de digestión proporcionan una temperatura de digestión entre 360°C a 370°C. Si la muestra contiene una mayor cantidad de sales o sólidos inorgánicos que se disuelven durante la digestión, la temperatura puede elevarse sobre los 400°C, alcanzando el punto pirolítico de pérdida de nitrógeno. Para prevenir una elevada temperatura de digestión, añadir más H₂SO₄ para mantener el balance ácido - sal. No todas las sales causan la misma alza de temperatura, pero añadiendo 1 ml de H₂SO₄/g

de sal en la muestra, se obtienen resultados razonables. Añadir el ácido extra y reactivo de digestión, tanto a muestra como blanco. Por otra parte un exceso de ácido proporcionaría temperatura de digestión bajo 360°C resultando una digestión y recuperación incompleta. Si es necesario añadir más reactivo hidróxido de sodio-tiosulfato antes de la etapa final de destilación para neutralizar el exceso de ácido. Si esto ocurre, agregar más agua a la muestra después de la digestión.

7.3 Durante la digestión de H_2SO_4 oxida la materia orgánica a CO_2 y H_2O . Si una gran cantidad de materia orgánica está presente, también una gran cantidad de ácido será consumido, la relación sal a ácido aumentará y también la temperatura de digestión, alcanzando los 400°C y produciéndose una pérdida pirolítica de nitrógeno. Para prevenir esto, añadir al matraz de digestión 10 ml de H_2SO_4 /3 g de DQO (Para la mayoría de las sustancias orgánicas, 3 g de DQO equivalen aproximadamente a 1 g de materia orgánica).

Alternativamente, añadir 50 ml más del reactivo de digestión por gramo de DQO. Adicionalmente puede ser necesario aumentar la cantidad de reactivo hidróxido de sodio - tiosulfato para elevar el pH en la etapa de destilación.

7.4 Debido a que algunos reactivos pueden contener trazas de amonio, llevar un blanco en paralelo con las muestras.

6.5.8. Determinación de Nitrito (NO_2^-) y Nitrato (NO_3^-) por Cromatografía de Iones

1. Discusión general

- a. Principio: una muestra de agua es inyectada en una corriente de disolvente carbonato - bicarbonato y se pasa a través de una serie de intercambiadores de iones. Los iones de interés son separados según sus afinidades relativas mediante un intercambiador de baja capacidad y fuertemente aniónico (columna de protección y separación). Los aniones separados van directamente hacia un intercambiador catiónico fuertemente ácido (supresor de lecho de empaquetamiento compacto, o a través de una fibra hueca de membrana intercambiadora de cationes (supresora de fibra); también puede pasarse a través de un supresor de micromembrana bañado en una solución muy ácida de flujo continuo (solución regenerante). En el supresor, los aniones separados son convertidos en su forma de alta conductividad y el disolvente carbonato – bicarbonato es convertido en ácido carbónico de débil conductividad. Los aniones separados en su formas ácidas son medidos por conductividad. Ellos son identificados sobre la base del tiempo de retención comparado con los estándares. La determinación cuantitativa es por medición del área que determina el peak o altura del peak.
- b. Interferencias: cualquier sustancia que tiene un tiempo de retención coincidente con cualquier anión a ser determinado y que produce un respuesta de un detector interferirá. Por ejemplo, concentraciones relativamente altas de ácidos orgánicos de bajo peso molecular interfieren con la determinación de cloruro y fluoruro. A altas concentraciones de cualquier ión también interferirán con la resolución y algunas veces, con la retención de otros. La dilución de la muestra supera cualquier interferencia. Para resolver incertidumbre de identificación o cuantificación usar el método de adiciones conocidas. Falsos peaks pueden resultar de contaminantes presentes en el agua de reactivo, del material de vidrio o de los aparatos de procesamiento de la muestra. Teniendo en cuenta que se usan pequeños volúmenes de muestra, evitar escrupulosamente la contaminación. El método es aplicable a aguas superficiales, subterráneas y potables, agua residual tratada y algunas aguas de procesos industriales, como las de calderas o circuitos de refrigeración, sometidas a filtración en filtro de membrana de 0,22 μm para evitar la obstrucción de las columnas. Las modificaciones tales como concentración previa de las muestras, dilución de gradiente, o reinyección de porciones de muestra diluida pueden aliviar algunas interferencias pero requieren validación individual para precisión y desviación.
- c. Concentración mínima detectable: la concentración mínima detectable de un anión es función del tamaño de la muestra y la escala de la conductividad usada. Generalmente, las concentraciones mínimas detectables están cercanas a 0,1 mg/L para Br^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} con un dosificador de muestras de 100 μL y ajuste de escala completa del detector de conductividad de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Valores más bajos pueden ser alcanzados al usar una escala más amplia y un integrador electrónico.
- d. Limitaciones: este método no es recomendado para la determinación de F^- en matrices desconocidas. Estudios de equivalencia han indicado interferencias positivas y negativas, pobre precisión in algunas muestras. Recientes estudios entre laboratorios mostraron resultados aceptables. Dos efectos son comunes: primero, F^- es complicado de cuantificar a bajas concentraciones a causa de la contribución negativa de la inclinación del agua (correspondiente al agua de lavado); segundo, ácidos orgánicos simples (órmico, carbónicos, etc.) lavan cercano al fluoruro e interferirán. Determinación de la precisión y la desviación antes de analizar las muestras. F^- puede ser determinado exactamente por cromatografía iónica usando técnicas especiales tales como la del disolvente diluido o la dilución de gradiente usando supresores de fibra o de membrana.

2. Aparatos

- a. Cromatógrafo iónico, incluyendo una válvula de inyección, un dosificador de muestra, columnas supresora de protección o separación, supresores de membrana, celda de conductividad de pequeño volumen y con compensación de temperatura y un detector (6 μL o menos), y un registrador de gráficas capaz de una respuesta completa de 2 segundos o menos. Un integrador de peaks electrónico es opcional. Usar un cromatógrafo iónico capaz de suministrar de 2 a 5 mL de diluyente/min a una presión de 1.400 hasta 6.900 kPa.
- b. Columna separadora de aniones, con resina pelicular intercambiadora de aniones, con base de estireno divinilbenceno, de baja capacidad, capaz de resolver Br^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , y SO_4^{2-} , 4×250 mm.(Dionex P/N 030827 (operación normal) o P/N 030831 (operación rápida) o equivalente).

- c. Columna de protectora, idéntica a la columna separadora, excepto que es 4×50 mm para proteger esta última de obstrucciones por partículas o materia orgánica (Dionex P/N 030825 (operación normal) o P/N 030830 (operación rápida) o equivalente).
 - d. Fibra supresora o membrana supresora: membrana intercambiadora de catión capaz de convertir en forma continua el diluyente y separar aniones a su forma ácida.
3. Reactivos:
- a. Agua desionizada o destilada libre de interferencias al límite de la mínima detección de cada constituyente, filtrada a través de una filtro de membrana de 0,2 µm para evitar la obstrucción de las columnas y que tengan una conductancia menor que 0,1 µS/cm.
 - b. Solución diluyente: bicarbonato de sodio – carbonato de sodio, 0,0017 M NaHCO₃ – 0,0018 Na₂CO₃: disolver 0,5712 g NaHCO₃ y 0,7632 g Na₂CO₃ en agua y diluir a 4 L.
 - c. Solución regenerante, H₂SO₄, 0,025N: diluir 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado a 4 L.
 - d. Soluciones estándar de aniones, 1.000 mg/L: preparar una serie de soluciones estándar de aniones al pesar la sal en la cantidad indicada, secada a un peso constante a 105°C, a 1.000 mL. Almacenar en botellas de plástico en un refrigerador; estas soluciones son estables por al menos un mes. Verificar estabilidad.

Aniones	Sal	Cantidad g/L
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1,3707
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	1,4998*

*: no secar en horno, pero secar a peso constante en un desecador.

- e. Solución estándar de trabajo combinada de alto rango: combinar 12 mL de soluciones estándar de aniones, 1.000 mg/L (ver d) de NO₃⁻, NO₂⁻. Diluir a 1.000 mL y almacenar en botella de plástico protegida de la luz. Soluciones conteniendo 12 mg/L de NO₃⁻, NO₂⁻. Preparar fresca diariamente.
 - f. Solución estándar de trabajo combinada de bajo rango: diluir 25 mL de mezcla de alto rango (ver e) a 100 mL y almacenar en botella de plástico protegida de la luz. Soluciones conteniendo 3 mg/L de NO₃⁻, NO₂⁻. Preparar diariamente.
 - g. Solución estándar de trabajo combinadas alternativas: preparar apropiadas combinaciones de acuerdo a la concentración de aniones a ser determinado. Si el NO₂⁻ no será determinado, la solución estándar de trabajo combinada es estable por un mes. Diluir soluciones conteniendo NO₂⁻ deben ser preparadas a diario.
4. Procedimiento.
- a. Equilibrio del sistema: encender el cromatógrafo iónico y ajustar la velocidad de flujo (alrededor de 2 mL/min) del diluyente para aproximar la separación alcanzada en la tabla siguiente:

Separación típica de aniones inorgánicos (diluyente1,7 mM NaHCO₃, 1,8 mM Na₂CO₃; loop de muestra 50 µL; velocidad de flujo 2,0 mL/min; columna Dionex AG4A más AS4A):

Anión	Tiempo (seg)	Concentración (mg/L)
NO ₂ ⁻	2,03	10
NO ₃ ⁻	3,20	10

- Ajustar el detector como se desea normalmente (usualmente10 a 30 µS) y dejar que el sistema alcance el equilibrio (15 a 20 minutos). Una línea base estable indica las condiciones de equilibrio. Ajustar la ordenada del detector para dejar en cero la conductividad del diluyente; con el supresor de fibra o membrana, ajustar el flujo de regeneración, manteniendo la estabilidad, usualmente 2,5 a 3 mL/min.
- b. Calibración: inyectar estándares conteniendo un solo anión o una mezcla y determinar los tiempos de retención aproximados. Los tiempos observados varían con las condiciones pero si son usados el diluyente estándar y la columna separadora de aniones, los tiempos de retención siempre están en el orden NO₂⁻, NO₃⁻. Inyectar al menos tres concentraciones diferentes por cada anión a ser medido y construir una curva de calibración al graficar la altura del peak o área contra concentración en papel de gráfico lineal. Recalibrar cada vez que se cambie el ajuste del detector, o el diluyente o regenerante sean cambiados. Si se hacen ajustes de la muestra, ajustar los estándares y blancos en forma idéntica. Si se establece linealidad para un determinado ajuste del detector, una calibración estándar simple es aceptada. Registrar la altura del peak o área y tiempo de retención para el cálculo del factor de calibración, F. Sin embargo, una curva de calibración resultará en una mejor precisión y desviación.
 - c. Análisis de la muestra: si es necesario, remover partículas de la muestra, mediante filtración a través de filtro de membrana prelavado de diámetro de poro de 0,2 µm. Usando una jeringa prelavada de 1 a 10 mL de capacidad equipada con un cono < luer > inyectar la muestra o estándar. Inyectar suficiente muestra para lavar varias veces el dosificador: para un dosificador de 0,1 mL, inyectar al menos 1 mL. Cambiar al modo de operación del cromatógrafo de iones a inyección y registrar sobre la gráfica las alturas de los peaks y tiempos de retención. Después que el último peak (SO₄²⁻) haya aparecido y la señal de la conductividad haya retornado a la línea base, otra muestra debe ser inyectada.
5. Cálculos
- Calcular la concentración de cada anión, en miligramos por litro, al referirse a la curva de calibración apropiada. Alternativamente, cuando la respuesta sea lineal, usar las siguientes ecuaciones:

$$C = H \times F \times D$$

donde:
C = mg de anión /L,

H = altura del peak o área,
F = factor de respuesta = concentración del estándar/altura (o área) del estándar, y
D = factor de dilución para aquellas muestras que requieren dilución.

6. Control de calidad
Ver sección 4020 de Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, página 4-1. 19th Edition, 1995.
7. Precisión y desviación
Ver Sección 4110 B de Standard Methods for the Examination of water and Wastewater, página 4-3 a 4-5. 19th Edition, 1995.

6.5.9. Determinación de Nitrato (NO_3^-) por Método de Electrodo

1. Discusión General
 - a. Principio: El electrodo de ion NO_3^- es un sensor selectivo que desarrolla un potencial a través de una membrana inerte delgada y porosa que se mantiene en posición en un intercambiador de iones en un líquido inmiscible con agua. El electrodo responde a la actividad del ion NO_3^- entre 10^{-5} y 10^{-1} M (0,14 a 1.400 mg NO_3^- - N/L). El límite más bajo de detección está determinado por la solubilidad escasa, pero finita, del intercambiador de iones líquido.
 - b. Interferencias: iones de cloruro y bicarbonato interfieren cuando su proporción en peso frente al NO_3^- -N son mayores a 10 ó 5, respectivamente. Los iones que interfieren potencialmente pero que no se encuentran en niveles significativos en aguas potables son: NO_2^- , CN^- , S^{2-} , Br^- , I^- , ClO_3^- , y ClO_4^- . Aunque los electrodos funcionan satisfactoriamente en tampones en el rango de pH 3 a 9, respuestas erráticas han sido notadas cuando el pH no es mantenido constante. Dado que el electrodo responde a la actividad del NO_3^- más que a la concentración, la fuerza iónica debe ser constante en todas las muestras y estándares. Para minimizar estos problemas se debe usar una solución tampón conteniendo Ag_2SO_4 para remover Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , y CN^- , ácido sulfámico para remover NO_2^- , un tampón a pH 3 para eliminar HCO_3^- y mantener a pH y fuerza iónica constante, y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para acomplejar ácidos orgánicos.
2. Aparatos
 - a. pH metro, de escala expandida o digital, capaz de una resolución de 0,1 mV.
 - b. Electrodo de referencia de doble –empalme (Orion, modelo 90-92 o equivalente). Llenar la cámara externa con solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 - c. Electrodo de ion nitrato (Orion modelo 93-07, Corning modelo 476134, o equivalente): seguir cuidadosamente las instrucciones del fabricante en relación al cuidado y almacenaje.
 - d. Agitador magnético: barra agitadora cubierta de tetrafluoroetileno.
3. Reactivos
 - a. Agua libre de nitrato: usar agua desionizada, redestilada o destilada a la más alta pureza para preparar todas las soluciones y diluciones.
 - b. Solución madre de nitrato: secar nitrato de potasio (KNO_3) en un horno a 105°C por 24 horas. Disolver 0,7218 g en agua y diluir a 1.000 mL; 1,00 mL = 100 μg NO_3^- -N. Preservar con 2 mL CHCl_3 /L. Esta solución es estable por al menos 6 meses.
 - c. Solución estándar de nitrato: diluir 1,0, 10 y 50 mL de solución madre de nitrato a 100 mL con agua para obtener soluciones estándares de 1,0, 10 y 50 mg/ NO_3^- -L, respectivamente.
 - d. Solución tampón: disolver 17,32 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 3,43 g Ag_2SO_4 , 1,28 g H_3BO_3 , y 2,52 g ácido sulfámico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), en alrededor de 800 mL de agua. Ajustar el pH a 3,0 al agregar lentamente 0,10 N de NaOH. Diluir a 1.000 mL y almacenar en una botella de vidrio oscuro.
 - e. Hidróxido de sodio, NaOH, 0,1 N.
 - f. Soluciones de llenado de electrodo de referencia: disolver 0,53 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en agua y diluir a 100 mL.
4. Procedimiento
 - a. Preparación de curva de calibración: transferir 10 mL de 1 mg NO_3^- -N/L estándar a un vaso de 50 mL, agregar 10 mL de tampón y agitar con un agitador magnético. Introducir los extremos de los electrodos y registrar la lectura en milivolt cuando esté estable (después de 1 minuto). Remover los electrodos, lavar, secar. Repetir con los estándares de 10 mg NO_3^- -N/L y 50 mg NO_3^- -N/L. Graficar las medidas de potencial con las concentraciones de NO_3^- -N en papel de gráfico semilogarítmico, con la concentración de NO_3^- -N en el eje logarítmico (abscisa) y el potencial (en milivolt) en el eje lineal (ordenada). Debería resultar una línea recta con una pendiente de $+ 57 \pm 3$ mV/década a 25°C debería resultar. Recalibrar los electrodos varias veces diariamente al chequear la lectura del potencial del estándar de 10 mg NO_3^- -N y ajustar el control de la calibración hasta que la lectura de la curva de calibración aparezca en el display.
 - b. Medición de la muestra: transferir 10 mL de muestra a un vaso de 50 mL, agregar 10 mL de solución tampón, y agitar (por alrededor de 1 minuto) con un agitador magnético. Medir el estándar y la muestra aproximadamente a la misma temperatura. Introducir los extremos del electrodo en la muestra y registrar la lectura del potencial cuando esté estable (después de aproximadamente un minuto). Leer la concentración desde la curva de calibración.
5. Precisión
En el rango del método, es esperada una precisión de $\pm 0,4$ mV, correspondiente a 2,5% en concentración.

6.5.10 Determinación de Pentaclorofenol

1. Este método es aplicable para determinar la presencia de fenol y algunos de sus sustitutos en aguas residuales.
2. a) Principio: Acidifíquese y extraíga-se un volumen medido de muestra con cloruro de metileno. Séquese el extracto e intercámbiese con 2-propanol durante la concentración. El extracto se separa mediante cromatografía de gases y los fenoles se miden con un detector de ionización de llama. Este método ofrece los medios adecuados para un procedimiento de derivación y limpieza de cromatografía de columna como ayuda en la eliminación de interferencias . Analícense los derivados mediante un detector de captura electrónica.
- b) Límites de detección: el límite de detección del método (LDM) es la concentración mínima de una sustancia que puede medirse y comunicarse con un 99% de certidumbre de que el valor sea superior a cero. Las concentraciones de LDM se presentan en las siguientes tablas:

Tabla N° 1: condiciones cromatográficas y Límites de Detección del Método

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Límite de detección del método (µg/L)
2-Clorofenol	1,70	0,31
2-Nitrofenol	2,00	0,45
Fenol	3,01	0,14
2,4-Dimetilfenol	4,03	0,32
2,4-Diclorofenol	4,30	0,39
2,4,6-Triclorofenol	6,05	0,64
4-Cloro-3-metilfenol	7,50	0,36
2,4-Dinitrofenol	10,00	13,0
2-Metil-4,6-dinitrofenol	10,24	16,0
Pentaclorofenol	12,42	7,4
4-Nitrofenol	24,25	2,8

Nota: Condiciones de la columna: Supelcoport (retícula 80/100) revestida con 1 % SP-1240DA relleno en una columna de vidrio de 1,8 m de longitud x 2 mm de DI con gas portador nitrógeno a velocidad de flujo de 30 ml/min. Temperatura de columna de 80 °C en la inyección, programada inmediatamente a 8 °C/min hasta una temperatura final de 150 °C. LDM determinado con un detector de ionización de llama.

Tabla N° 2: Fraccionamiento del gel de sílice y cromatografía de gases con captación de electrones de derivados PFBB

Componente	Recuperación porcentual por fracción*				Tiempo de retención (min)	Límite de detección del método (µg/L)
	1	2	3	4		
2-Clorofenol	--	90	1	--	3,3	0,58
2-Nitrofenol	--	--	9	90	9,1	0,77
Fenol	--	90	10	--	1,8	2,2
2,4-Dimetilfenol	--	95	7	--	2,9	0,63
2,4-Diclorofenol	--	95	1	--	5,8	0,68
2,4,6-Triclorofenol	50	50	--	--	7,0	0,58
4-Cloro-3-metilfenol	--	84	14	--	4,8	1,8
Pentaclorofenol	75	20	--	--	28,8	0,59
4-Nitrofenol	--	--	1	90	14,0	0,70

Nota: condiciones de la columna: Chromosorb W-AW-DMCS (retícula 80/100) revestido con 5 por 100 OV-17 relleno en una columna de vidrio de 1,8 m de longitud x 20 mm de diámetro interior con gas portador de 5 % de metano/95 % de argón a velocidad de flujo de 30 ml/min. Temperatura de columna mantenida isoterma a 200 °C. LDM determinado con un detector de captura electrónica.

* Composición del eluyente:

Fracción 1: 15% tolueno en hexano.

Fracción 2: 40% tolueno en hexano.

Fracción 3: 75% tolueno en hexano.

Fracción 4: 15% 2-propanol en tolueno.

c) Seguridad: tomar especial precaución al manejar el bromuro de pentafluorobencilo, que es lacrimógeno, y el 18-corona-6 -éter, altamente tóxico.

3. Instrumental

a) Columna cromatográfica, 100 mm de longitud x 10 mm de DI, con tapón de TFE.

b) Matraz de reacción, de 15 a 25 ml, fondo redondo, con unión rematada en punta estándar, ajustada con un condensador de refrigeración por agua y un tubo secado en forma de U que contenga cloruro de calcio granular.

c) Cromatógrafo de gases. Sistema analítico completo con un cromatógrafo de gases de temperatura programable adecuado para la inyección en columna y con todos los accesorios necesarios, entre ellos, jeringas, columnas analíticas, gases, detector y registrador de gráficos de bandas. Utilizar preferiblemente un sistema de datos para medir las áreas de los picos.

1. Columna para fenoles no derivados, vidrio, 1,8 m de longitud x2 mm de DI, relleno con 1% de SP1240DA en Supelcoport (retícula 80/100) o equivalente.

2. Columna para fenoles derivados, 1,8 m de longitud $\times$ 2 mm de DI, vidrio, relleno con 5% OV-17 en Chromosorb W-AW-DMCS (retícula 80/100) o equivalente.
3. Detectores, ionización de llama (DIL) y captura electrónica (DCE). Utilizar el DIL para determinar los compuestos fenólicos. Emplear el DCE cuando se determinen los fenoles derivados.

4. Reactivos

- a) Solución de hidróxido de sodio NaOH, 1N. Disolver 4 g de NaOH en agua para reactivos y diluir hasta 100 ml.
- b) Ácido sulfúrico, H₂SO₄ 1 N: añadir lentamente 58 ml de H₂SO₄ concentrado a 500 ml de agua para reactivos y diluir hasta 1 litro.
- c) Carbonato de potasio, K₂CO₃, pulverizado.
- d) Bromuro de pentafluorobencilo (a-bromopentafluorotolueno), con pureza mínima del 97% (advertencia: este compuesto es lacrimógeno).
- e) 18-corona-6-éter (1,4,7,10,13,16-hexaciclooctadecano), con pureza mínima del 98% (advertencia: este compuesto es altamente tóxico).
- f) Reactivo de derivación: añadir 1 ml de bromuro de pentafluorobencilo y 1 g de 18-corona-6-éter a un matraz volumétrico de 50 ml y diluir hasta el volumen con 2-propanol. Preparar de nuevo con una periodicidad semanal, siempre en una campana. Almacenar a 4 °C y proteger de la luz.
- g) Acetona, hexano, metanol, cloruro de metileno, 2-propanol, tolueno, calidad de plaguicida o equivalente.
- h) Gel de sílice, retícula 100/200. Activar a 130 °C durante toda una noche y almacenar en un desecador.
- i) Soluciones patrón de reserva: preparar a partir de materiales estándar puros.
- j) Estándares calibrado: preparar los estándares de calibrado apropiados para elegir los medios de calibrado.
 - 1) Estándares externos: preparar como mínimo tres niveles de concentración para cada compuesto mediante la adición de volúmenes de uno o más estándares de reserva sobre un matraz volumétrico y diluir hasta el volumen con 2-propanol. Preparar un estándar a una concentración próxima, aunque superior, al LDM (ver tablas N° 1y N°2) y las restantes como correspondientes al intervalo esperado de concentraciones de la muestra o de modo que definan el intervalo de trabajo del detector.
 - 2) Estándares internos: preparar como mínimo tres niveles de concentración para cada compuesto mediante la adición de volúmenes de uno o más estándares de reserva a un matraz volumétrico. Para cada estándar de calibrado añadir una cantidad constante conocida de uno o más estándares internos y diluir hasta el volumen con 2-propanol. Preparar un estándar a una concentración próxima, aunque superior, al LDM y las restantes según el intervalo esperado de concentraciones de la muestra o de modo que definan el intervalo de trabajo del detector.
- k) Muestra concentrada de comprobación del control de calidad (CC): obtener una muestra concentrada de comprobación que contenga cada uno de los compuestos en una concentración de 100 mg/ml en 2-propanol. Si no se encuentra disponible esta muestra en una fuente externa, preparar mediante estándares de reserva preparados independientemente de los utilizados para calibrado.

5. Procedimiento

- a) Extracción: marcar el menisco de agua en el lateral de la botella de muestra para posteriores determinaciones del volumen. Verter toda la muestra en un embudo de separación de 2 L. Para muestras de mayor contenido orgánico, limpiar la muestra con solvente con pH básico para eliminar potenciales interferencias. Durante el lavado, evitar contacto prolongado o exhaustivo con el solvente, que pueden producir bajas recuperaciones de algunos fenoles, en particular el fenol y el 2,4-dimetilfenol. Para muestras relativamente limpias omitir el lavado y realizar directamente la extracción. Para el lavado, ajustar el pH a 12.0 o más con una solución de NaOH. Añadir 60 ml de cloruro de metileno y agitar el embudo durante 1 minuto, abriéndolo repetidas veces para liberar la presión excesiva. Desechar la capa de solvente. Repetir el lavado dos veces más si se advierte la eliminación progresiva del color significativo.

Antes de la extracción, ajustar el pH de 1 a 2 con H₂SO₄. Extraer tres veces con cloruro de metileno. Instalar un aparato Kuderna-Danish, concentrar el extracto a 1ml y retirar, secar y enfriar el aparato K-D.

Incrementar la temperatura del baño de agua caliente hasta 100 °C. Retirar la columna Snyder y aclarar el matraz y su unión inferior con el tubo concentrador con 2 ml de 2-propanol. Utilizar preferentemente para esta operación una jeringa de 5 ml. Unir una columna micro-Snyder de dos colas al tubo y humedecer previamente la columna mediante la adición de aproximadamente 0.5 ml de 2-propanol a la parte superior. Colocar el aparato K-D en un baño de agua de forma que el tubo concentrador se sumerja parcialmente en el agua caliente. Ajustar la posición vertical del aparato y la temperatura del agua para completar la concentración entre 5 y 10 minutos. (Precaución: Si la temperatura aumenta demasiado a prisa, la muestra puede ser expulsada del aparato K-D). A una velocidad adecuada de destilación, las bolas de la columna vibran de forma activa pero no se inundan las cámaras. Cuando el volumen aparente del líquido alcance 2.5 ml, retirar el aparato K-D y dejar secar y enfriar durante 10 minutos como mínimo. Añadir 2 ml de 2-propanol a través de la parte superior de la columna micro-Snyder y reanudar la concentración como se ha descrito anteriormente. Cuando el volumen aparente del líquido alcance 0.5 ml, retirar el aparato K-D y dejar secar y enfriar durante 10 minutos como mínimo.

Retirar la columna micro-Snyder y aclarar la unión inferior con el tubo concentrador con una cantidad mínima de 2-propanol. Ajustar el volumen de extracto a 1.0 ml. Cerrar el tubo concentrador y almacenar a 4 °C si no se va a realizar con él ningún proceso inmediato. Si se va a almacenar el extracto por más de dos días, transferir a una ampolla de tapón de rosca cerrada con TFE. Si el extracto de muestra no requiere una limpieza posterior, realizar un análisis cromatográfico como se señala en el punto b). Si la muestra requiere una limpieza posterior, proceder como se ha descrito en el punto c).

Determinar el volumen original de la muestra al rellenar la botella de muestra hasta la marca y transferir el líquido a un cilindro graduado de 1000 ml. Registrar un volumen de la muestra lo más cercano a 5 ml.

- b) Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (CG/DIL):

1) Condiciones de funcionamiento. La Tabla N° 1 resume las condiciones recomendadas de funcionamiento para el cromatógrafo de gases y suministra el tiempo de retención y el LDM que pueden obtenerse en estas condiciones.

2) Calibrado. Para calibrar el sistema de fenoles no derivados, establecer las condiciones de funcionamiento de la cromatografía de gases equivalentes a las de la Tabla N° 1.

a) Realizar el calibrado de estándar externo: preparar estándares como se explicó en el punto 4j1 y seguir el procedimiento expuesto a continuación en el punto 3. Tabular los datos y obtener la curva de calibrado.

b) Procedimiento de calibrado de estándar interno: preparar las muestras como se explicó en el punto 4j2 y seguir el procedimiento expuesto a continuación en el punto 3. Tabular los datos y calcular los factores de respuesta.

Todos los días de trabajo verificar la curva de calibrado de trabajo y el factor de calibrado o el FR mediante la medida de uno o más estándares de calibrado. Si el factor de respuesta de alguno de los compuestos difiere en más de $\pm 15\%$ del valor previsto, preparar una nueva curva de calibrado para dicho compuesto.

3) Análisis de la muestra. Si se utiliza un procedimiento de calibrado estándar, añadir estándar interno al extracto de muestra y mezclar homogéneamente de modo inmediato antes de inyectar de 2 a 5 mg de extracto de muestra o estándar en el cromatógrafo de gases mediante la técnica de inundación de solvente. Pueden inyectarse volúmenes inferiores (1.0 ml) cuando se empleen dispositivos automáticos. Registrar el volumen inyectado lo más cercano posible a 0.05 ml y el tamaño de peak resultante en unidades de área o altura.

Identificar los compuestos en la muestra por comparación de los tiempos de retención de los peaks con aquellos de los cromatogramas estándar. Basarse en la anchura de la ventana de tiempos de retención usada para realizar las identificaciones en las medidas de las variaciones reales de los tiempos de retención de los estándares a lo largo del transcurso del día. Para calcular un tamaño sugerido de ventana, utilizar tres veces la desviación estándar del tiempo de retención para un compuesto.

Si la respuesta supera para un peak el intervalo de trabajo del sistema, diluir el extracto y volver a analizar.

Si no es posible medir la respuesta por la presencia de interferencias, utilizar el procedimiento alternativo de cromatografía de gases como se describe más adelante en el punto c).

c) Derivación y cromatografía de gases de captura de electrones (CG/DCE).

1) Derivaciones: llevar con la pipeta 1.0 ml de la solución de 2-propanol del estándar o el extracto de muestra a la ampolla de vidrio de reacción. Añadir 1.0 ml de reactivo para derivación; esto es suficiente para obtener la derivación en una solución que posea un contenido fenólico total no superior a 0.3 ml/ml. Añadir unos 3 mg de K_2CO_3 y agitar suavemente. Tapar la mezcla y calentar durante 4 horas a 80 °C a baño María. Retirar del baño de agua caliente y dejar enfriar. Añadir 10 ml de hexano y agitar fuertemente durante 1 minuto. Añadir 3.0 ml de agua destilada y desionizada y agitar durante 2 minutos. Decantar una porción de la capa orgánica en un tubo concentrador y cubrir con un tapón de vidrio esmerilado.

2) Limpieza: colocar 4.0 g de gel de sílice en una columna cromatográfica. Golpear levemente la columna para depositar el gel de sílice y añadir unos 2 g de Na_2SO_4 anhidro en la parte superior. Eluir previamente la columna con 6 ml de hexano. Desechar el eluato y, justo ante de exponer la capa de Na_2SO_4 al aire, llevar con la pipeta sobre la columna 2.0 ml de solución de hexano, según se ha visto en el punto 1) que contiene la muestra o el estándar derivado. Eluir la columna con 10 ml de hexano y desechar el eluato. Eluir la columna, en orden, con 10 ml de 15% de tolueno en hexano (fracción 1), 10 ml de 40% de tolueno en hexano (fracción 2), 10 ml de 75% de tolueno en hexano (fracción 3) y 10 ml de 15% de 2-propanol en tolueno (fracción 4). Preparar todas las mezclas de elución sobre una base volumen:volumen. En la Tabla N° 2 se muestran los modelos de elución para los derivados fenólicos. Las fracciones pueden combinarse como se desee en función de los fenoles específicos objeto de estudio o el nivel de interferencias,

3) Condiciones de funcionamiento: la Tabla N° 2 resume las condiciones recomendadas de funcionamiento para el cromatógrafo de gases y suministra los tiempos de retención y los LDM que pueden obtenerse según estas condiciones.

4) Calibrado: calibrar el sistema a diario mediante la preparación de un mínimo de tres porciones de 1 ml de estándares de calibrado, como puede verse en el punto 4j1 que contengan cada uno de los fenoles objeto de estudio, y los derivados. Analizar de 2 a 5 mg de cada eluato de columna recogido como se explica más adelante en el punto 5 y tabular la altura de los peaks o las respuestas del área en función de la masa equivalente calculada de fenol no derivado inyectado. Preparar una curva de calibrado para cada compuesto.

Antes de emplear ningún procedimiento de limpieza, proceder a una serie de estándares de calibrado para validar los modelos de elución y garantizar la ausencia de interferencias procedentes de los reactivos.

5) Análisis de muestras: inyectar entre 2 y 5 ml de fracciones de columna en el cromatógrafo de gases mediante la técnica de inundación con solvente. Pueden inyectarse volúmenes menores (1 ml) si se utilizan dispositivos automáticos. Registrar los volúmenes inyectados cercanos a 0,05 ml y el tamaño de los peaks resultantes en unidades de área o de altura. Si la respuesta de los peaks supera el intervalo lineal del sistema, diluir el extracto y volver a analizar.

6. Cálculos

a) Análisis CG/DIL: determinar la concentración de los compuestos individuales. Si se utiliza un procedimiento de calibrado estándar interno, calcular la cantidad de material inyectado a partir de la respuesta de peaks mediante la curva de calibrado o el factor de calibrado determinados previamente. Calcular la concentración de la muestra a partir de la ecuación:

$$\text{Concentraci3n, ng / l} = \frac{(A)(V_t)}{(V_i)(V_s)}$$

en que:

A = cantidad de material inyectado, ng;

V_i = volumen de extracto inyectado, ml;

V_t = volumen de extracto total, ml;
 V_s = volumen de agua extraída, ml;

Si se utiliza un procedimiento de calibrado de estándar interno, calcular la concentración en la muestra mediante el factor de respuesta (FR) determinado anteriormente y la ecuación:

$$\text{Concentraci3n, ng/l} = \frac{(A_s)(I_s)}{(A_{is})(FR)(V_0)}$$

en que:

A_s = respuesta para el compuesto que se quiera medir;
 A_{is} = respuesta para el estándar interno;
 I_s = cantidad de estándar interno añadido a cada extracto mg, y
 V_0 = volumen de agua extraída, l.

b) Derivación y análisis CG/DCE: para determinar la concentración de compuestos individuales en la muestra, utilizar la ecuación:

$$\text{Concentraci3n, ng/l} = \frac{(A)(V_t)(B)(D)}{(V_i)(V_s)(C)(E)}$$

en que:

A = masa del fenol no derivado representada por el área de los peaks en el cromatograma de la muestra, determinada a partir de la curva de calibrado en el punto 5c4, ng;
 V_i = volumen del eluato inyectado, ml;
 V_t = volumen total de eluato de columna o fracciones combinadas a partir de las cuales se tomo V_i , ml;
 V_s = volumen de agua extraída en el punto 5a, ml;
 B = volumen total de hexano añadido en el punto 5c1, ml;
 C = volumen de solución muestra de hexano añadida a la columna de limpieza en el punto 5c2, ml;
 D = volumen total de extracto de 2-propanol antes de la derivación, ml;
 E = volumen de extracto de 2-propanol transportado a través de la derivación como en el punto 5c1, ml.

6.5.11 Determinación de Selenio (B)

Preparación de la Muestra

1. Eliminación de la interferencia orgánica y del hierro por pretratamiento con resina.

En el análisis de selenio son comunes las interferencias sobre todo tratándose de diferentes entre especies químicas. El pretratamiento de rutina de muestra de agua, tal como el aquí descrito, no es necesario. Deberán ensayarse los métodos de esta sección en el caso en que una recuperación pobre indique un problema.

Existen muchas aguas que contienen hierro y/o material orgánico disuelto (ácido húmico) en cantidad suficientes para interferir. La reducción de Se (VI) a Se(IV) normalmente no es cuantitativa. Cuando la adiciones de patrón de Se(VI) muestran una pobre recuperación, tratar la muestra antes del análisis: Para eliminar los compuestos orgánicos disueltos, pasar una muestra acidificada a través de una resina. Como los compuestos orgánicos de selenio disueltos pueden ser eliminados también al utilizar este tratamiento, determinar asimismo el selenio total en la muestra de agua sin tratar (ver 2,3 o 4 a continuación). Para eliminar el hierro, utilizar una resina de intercambio iónico de base fuerte. En este tratamiento, ni la acidez ni el intercambio iónico alteran el análisis por especies; completar el análisis por especies del selenio si es posible.

a) Instrumental:

- 1) Columna de cromatografía para eliminación de materia orgánica, de vidrio de aproximadamente 0,8 cm de DI x 30 cm de largo, con válvula de medida de fluorocarburos.
- 2) Columna de cromatografía para intercambio iónico, de polietileno desechable.
- 3) pHmetro.

b) Reactivos:

- 1) Resina de eliminación de sustancias orgánicas: Lavar cuidadosamente la resina de 16 a 50 mallas con agua desionizada y eliminar los finos de resina por decantación. Enjuagar tres veces con solución de pH 12. Guardar la resina en solución de pH 12 y refrigerar para evitar el crecimiento bacteriano.
- 2) Resina de intercambio aniónico: Añadir resina de intercambio aniónico de 100 a 200 mallas a un vaso y enjuagar cuidadosamente con agua desionizada. Cubrir la resina con HC1 4N, agitar y dejar sedimentar. Decantar y repetir dos veces más el enjuague con ácido. Guárdese la resina en HC1 4N.
- 3) Ácido clorhídrico conc.: Antes de usar el ácido, burbujear helio a través durante 3 horas a una tasa de 100 ml minuto. (Precaución: Utilizar campana de humos.)
- 4) Solución de pH 1,6: Ajustar el pH de agua desionizada a 1,6 empleado HC1.
- 5) Solución de pH 12: Ajustar el pH de agua desionizada a 12 empleado KOH:

c) Procedimiento:

- 1) Eliminación de sustancias orgánicas. Colocar 5 cm de resina lavada en una columna de 0,8 cm de DI. Preacondicionar la columna a 1 ml/min con 30 ml de solución de pH 12 y 20 ml de solución de pH 1,6. Ajustar la

muestra desde pH 1,6 a pH 1,8 empleando HC1 y un pH metro. Hacer pasar la muestra a través de la columna preacondicionada a la tasa de 1 ml/min. Descartar los 10 primeros ml y utilizar los siguientes 11 a 50 ml recogidos para determinar el Se(IV) por los métodos C; D o E, precedidos, en el caso de que también se vaya a determinar Se(VI), de una etapa preparatoria B.5. Si se necesitan más de 50 ml de muestra, emplear otra columna u otra columna con doble cantidad de resina.

2) Eliminación de hierro. Introducir 4 cm de resina preparada en una pequeña columna cromatográfica (añadir la resina a la columna llena de HC1 4N para evitar las burbujas de aire). Enjuagar la columna con 10 ml de HC1 4 N a una tasa de flujo < 6 ml/min. Dejar que la solución drene hacia la parte alta de la resina, pero sin dejar que la columna funcione en seco. Ajustar la muestra con HC1 4N y verter en la columna. Descartar los 10 primeros mililitros y recoger los siguientes 11 a 100 ml para el análisis de Se(IV) por los métodos C; D o E, precedidos, si es necesario, por la etapa preparatoria B.2 y, si también se determina el Se (VI), por la etapa preparatoria B.5, que se da a continuación.

2. Eliminación de interferencia por digestión con persulfato.

La combinación de este procedimiento con la etapa B.5, que se da a continuación, y el método C; D o E, es, en la mayoría de los casos, el método preferido para determinar el selenio total en agua filtrada. A la mezcla de muestra y HC1 se añade una pequeña cantidad de persulfato amónico o potásico para eliminar la interferencia de los agentes reductores y para oxidar los compuestos orgánicos de selenio relativamente lábiles, tales como selenoaminoácidos o ácidos metanoselenínico.

Si la muestra contiene sulfuro de hidrógeno o una gran concentración de materia orgánica, o se sospecha que la haya, así como para confirmar la precisión del método, se vuelve a analizar la muestra utilizando el procedimiento 3 ó 4, que se da a continuación.

Preparar una solución de persulfato amónico o potásico al 2% por disolución de 2,0 g en 100 ml de agua desionizada (preparada semanalmente). Añadir 0,2 ml de solución de persulfato a la muestra mezclada y HC1 del punto B.5c antes de calentar y proceder al tratamiento y análisis.

Después de completar el análisis multiplicar por 2,04 la concentración de selenio determinada en la muestra acidificada para obtener el selenio total en la muestra original.

3) Eliminación de interferencia por digestión con peróxido de hidrógeno alcalino.

Hay veces que la digestión con persulfato da una recuperación incompleta del selenio total. En este caso se utiliza la digestión con peróxido de hidrógeno para eliminar todos los reductores que pudieran interferir y para oxidar por completo el selenio orgánico a Se(VI). La solución resultante puede analizarse en cuanto al selenio total después del pretratamiento según la etapa B.5 a continuación.

Este método es adecuado para determinar el selenio total en muestras de agua sin filtrar, cuando existe selenio en partículas. Al trabajar con una nueva matriz, confirmar los resultados obtenidos volviendo a analizar la muestra empleando el procedimiento de digestión 4, a continuación.

a) Instrumental:

- 1) Vasos, 150 ml.
- 2) Vidrios de reloj.
- 3) Plancha caliente.
- 4) Pipeta, 1 ml y boquillas.
- 5) Probeta graduada, 25 ml.

b) Reactivos:

1. Peróxido de hidrógeno, H₂O₂ al 30%. Manténgase refrigerado.
2. Hidróxido sódico, NaOH 1N.
3. Ácido clorhídrico, HC1 1,5N: Diluir 125 ml de HC1 conc. hasta 1 L empleando agua desionizada.

c) Procedimiento:

Añadir 2 ml de H₂O₂ al 30% y 1 ml de NaOH 1N a 25 ml de muestra en un vaso. Cubrir el vaso para evitar salpicaduras y poner a calentar sobre la placa caliente hasta que disminuyen las finas burbujas características de la descomposición del H₂O₂ y son reemplazadas por una ebullición ordinaria. Añadir 1 ml de HC1 1,5N para volver a disolver cualquier precipitado que pueda haberse formado, dejar enfriar y verter en una probeta graduada. Enjuagar el vaso con agua desionizada incorporando este agua de lavado a la probeta graduada y llevar el volumen hasta 25 ml. Proceder según B:5 y el método analítico elegido.

4. Eliminación de interferencia por digestión con permanganato.

Este método de digestión utiliza permanganato potásico para oxidar el selenio y eliminar los compuestos orgánicos que interfieren. El exceso de KMnO₄ y MnO₂ se eliminan por reacción con hidroxilamina. La digestión con HCl se incluye aquí porque resulta conveniente realizarla en el mismo frasco de reacción. Se puede entonces determinar selenito directamente empleando el método C, D o E. Hacer la recuperación para la matriz dada. Este método da una buena recuperación incluso con muestras de aguas muy contaminadas, que contienen compuestos orgánicos de selenio, como materia orgánica disuelta y material suspendido visible.

El permanganato puede oxidar el ión cloro a cloro libre. Parte del cloro (el que interviene con el análisis de hidruro) se eliminan por reacción de hidroxilamina, pero la mejor forma de eliminación del cloro libre es la calefacción prolongada en frasco abierto durante la etapa de digestión. El exceso de hidroxilamina puede reducir la recuperación por reducción del selenio a Se(O).

a) Instrumental

- 1) Estufa con termostato, para operación continua a 110 ± 5 °C.
- 2) Frasco de digestión, 40 ml, con tapa rosca cubierto de fluorocarbono.
- 3) Soporte metálico para 40 frascos de digestión.

b) Reactivos

- 1) Ácido clorhídrico, HCl conc.
- 2) Ácido clorhídrico, HCl 10 N: diluir 1.000 ml de Cl conc. hasta 1.200 ml empleando agua desionizada.

3) Ácido sulfúrico, H_2SO_4 conc. y al 25%. Nota: muchas marcas de H_2SO_4 están contaminadas con selenio. Analizar blancos del reactivo cuando se comienza un nuevo frasco. Obtener una solución al 25% v/v por adición de 250 ml de H_2SO_4 conc. a 500 ml de agua desionizada y diluir hasta 1L.

4) Solución de permanganato potásico, KMnO_4 al 5% p/v: disolver 50 g de KMnO_4 en 1.000 ml de agua desionizada.

5) Solución de clorhidrato de hidroxilamina: disolver 100 g de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ en 1.000 ml de agua desionizada.

c) Procedimiento

Llevar con la pipeta 5 ml de muestra a un frasco de digestión, añadir 5 ml de H_2SO_4 al 25% y 1 ml de solución de KMnO_4 . Cerrar con la tapa rosca y colocar en la estufa precalentada a 110 °C durante una hora. Sacar la bandeja con los frascos de la estufa y enfriar a temperatura ambiente. Abrir el frasco, añadir cuidadosamente unas cuantas gotas de solución de clorhidrato de hidroxilamina, mezclar y esperar hasta que la muestra se decolore y el dióxido de manganeso residual se haya disuelto. Evite un exceso de solución de hidroxilamina que puede dar lugar a una lectura baja. Añadir 10 ml de HCl conc. a la muestra y caliente el frasco a 95 °C sin el tapón. Dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Pasar la muestra a un matraz volumétrico de 25 ml o a una probeta graduada, enjuagar el frasco añadiendo el líquido de lavado al matraz, diluir hasta la señal y mezclar bien. Proceder al análisis con los métodos C, D o E. Si se emplea el método C, multiplique las lecturas del espectrómetro por el factor de dilución como sigue:

$$\text{Concentraci3n, ng/L} = \frac{\text{volumen final}}{\text{volumen de muestra}} \times \text{lectura}$$

5. Reducción de Se(VI) a Se(IV) por digestión con ácido clorhídrico

El Se(VI) se reduce a Se(IV) por digestión con HCl . Determinar Se(IV) + Se(VI) por espectrometría de absorción atómica de generación de hidruros (método C) o como un derivado orgánico (método D o E). Ensayar cualquier matriz de muestra dada para asegurar la recuperación del Se(VI) añadido. Si la recuperación es baja, probar a eliminar la interferencia por el procedimiento de punto B.1 anterior, o si al menos se alcanza una recuperación del 75%, utilizar el método de adiciones de patrón. El método aquí descrito es de limitada utilidad para el análisis directo de muestras de agua, pero es útil como una etapa de la determinación de selenio total, en una muestra en la que el selenio ha sido oxidado a Se(VI).

a) Instrumental

1) Un cuentagotas, tipo frasco, 5 ml, adecuado para distribución de HCl conc.

2) Pipetas de 0,2 y 0,5 ml.

3) Tubos de cultivos de tapa rosca, de vidrio al borosilicato, 25×150 mm.

4) Baño María a ebullición, adecuado para calentar tubos de cultivo; un vaso de 1L sobre placa caliente resulta adecuado.

b) Reactivos

1) Solución de selenato sódico para adiciones: diluir 1.000 mg/L de solución de selenato de reserva con agua desionizada para preparar una solución de 1 a 10 mg/L, de manera que la concentración de la solución de adición sea aproximadamente 50 veces mayor que el selenio total previsto en la muestra que se va a analizar.

2) Ácido clorhídrico, HCl conc.

c) Procedimiento

Calibrar el cuentagotas de ácido utilizando agua. Calentar a baño María. Llevar con la pipeta 5 ml de la muestra filtrada a un tubo de cultivo. Añadir 5 ml de HCl conc. Dejar flojo el tapón del tubo y colocar en el baño María hirviendo durante 20 minutos. Dejar enfriar el tubo y apretar el tapón. Determinar el selenio (IV) total por el método C, D o F.

Añadir 0,2 ml de solución para adiciones con una micropipeta y proceder como antes. Analizar un blanco de agua desionizada y un blanco con la adición para asegurarse de ausencia de contaminación y para determinar el verdadero valor de la adición.

Multiplicar por 2,00 la concentración de selenio determinado en la muestra acidificada para obtener la concentración total de selenio (IV) + selenio (VI). Multiplicar por 2,04 la lectura obtenida para la muestra con adición.

Método Colorimétrico (D)

1. Discusión general

a) Principio: este método es específico para determinar selenito en solución acuosa. El selenito reacciona con 2,3-diaminonaftaleno para producir un compuesto piaseleol de color brillante y fuertemente fluorescente, que se extrae con ciclohexano y mide por colorimetría o fluorometría (ver método E).

El pH óptimo de formación del complejo piaseleol es aproximadamente 1,5, sin que deba estar nunca por encima de 2,5, pues por encima de pH 2, la tasa de formación del compuesto coloreado depende críticamente del pH. Cuando en este caso se emplean indicadores para ajustar el pH resultan erráticos con frecuencia, pero se pueden mejorar cuando se sigue el pH electroquímicamente.

b) Interferencias: no se conocen compuestos inorgánicos que den interferencia positiva. Pueden encontrarse compuestos orgánicos coloreados extraíbles con ciclohexano, pero normalmente no están presentes o pueden eliminarse por oxidación de la muestra o tratándola para eliminar las sustancias orgánicas disueltas. La interferencia negativa tiene su origen en compuestos que reducen la concentración de 2,3-diaminonaftaleno al oxidarlo. La adición EDTA, elimina la interferencia negativa de al menos 2,5 mg de Fe^{2+} .

c) Cantidad mínima detectable: 10 ug de Se/L.

2. Instrumental

a) Equipo colorimétrico: un espectrofotómetro puede ser utilizado a 480 nm, que proporciona un trayecto luminoso de 1 cm o más largo.

- b) Embudo de separación, 250 ml, preferiblemente con una llave de fluorocarbono.
- c) Baño María controlado termostáticamente (50 °C), con tapa.
- d) pHmetro.
- e) Centrífuga, con rotor para tubos de 50 ml (opcional).
- f) Frascos de centrífuga, 60 ml, con tapa rosca, de fluorocarbono.
- g) Agitador de sacudida, adecuado para embudo de separación (opcional).

3. Reactivos

Utilizar agua destilado y/o desionizada para preparar reactivos.

- a) Solución patrón de referencia de selenio: disolver 2,190 g de selenito de sodio, Na_2SeO_3 , en agua que contiene 10 ml de HCl y diluir hasta 1L; 1 ml = 1 mg de Se(VI).
- b) Soluciones de selenio patrones de trabajo: diluir con agua la solución patrón de referencia de selenio o una solución de base adecuada para obtener una serie de patrones de trabajo que abarquen el intervalo de concentraciones que interesa.
- c) Ácido clorhídrico, HCl conc. y 0,1 N.
- d) Hidróxido amónico, NH_4OH al 50% v/v.
- e) Ciclohexano, C_6H_{12} .
- f) Solución de 2,3-Diaminonaftaleno (DAN): disolver 200 mg de DAN en 200 ml de HCl 0,1 N. Sacudir durante 5 minutos. Extraer 3 veces con porciones de 25 ml de ciclohexano reteniendo la fase acuosa y descartando las porciones orgánicas. Filtrar en un recipiente oscuro (filtro Whatman #42 o equivalente) y guardar en lugar fresco y oscuro no más de 8 horas (precaución: es tóxico, manipular con mucho cuidado).
- g) Solución de hidroxilamina-EDTA (HA-EDTA): disolver 4,5 g de Na_2EDTA , en aproximadamente 450 ml de agua. Añadir 12,5 g de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) y ajustar el volumen a 500 ml.

4. Procedimientos

- a) Formación de piaseleol: añadir 2 ml de solución de HA-EDTA a 10 ml de muestra en un frasco de centrífuga de 60 ml (filtrada si se quiere determinar Se(IV); oxidada por el método B.2,3 o 4, y reducida después por el método B.5 para Se total). Ajustar a pH $1,5 \pm 0,3$ con HCl 0,1 N y NH_4OH al 50% utilizando pHmetro. Añadir 5 ml de solución de DAN y calentar en baño María, cubierto, a 50 °C durante 30 minutos.
- b) Extracción de piaseleol: enfriar y añadir 2 ml de ciclohexano. Cerrar fuertemente el recipiente y sacudir vigorosamente durante 5 minutos. Dejar reposar la solución durante 5 minutos o hasta que la tapa de ciclohexano quede bien separada. Si la separación es lenta, centrifugar durante 5 minutos a 2.000 rpm. Colocar el frasco en una pinza o soporte de anillo con un ángulo de 45° respecto a al vertical. Sacar la fase acuosa valiéndose de una pipeta desechable unida a una línea de vacío. Pasar la fase orgánica a un pequeño recipiente con tapa empleando una pipeta desechable limpia, o a la cubeta del espectrofotómetro si se le va a leer inmediatamente la absorbancia.
- c) Determinación de la absorbancia: leer la absorbancia a 480 nm utilizando un patrón de Se. El color del piaseleol es muy estable pero la evaporación del ciclohexano concentra el color a menos que el recipiente esté tapado (precaución: evitar la inhalación del ciclohexano).

5. Cálculo

Trazar una curva de calibración, utilizando al menos una curva estándar de 3 puntos para interpolar la concentración de muestra esperada. Señalar absorbancia en función de concentración. Corregir por blanco de digestión y un blanco de reactivo.

6. Métodos complementarios

C: Generación continua hidruro / método espectrometría de absorción atómica, D: Método colorimétrico, E: Método Fluorométrico, F: Determinación de selenio volátil, G: Determinación de compuestos de selenio orgánicos no volátiles, H: Método espectrométrico de absorción atómica. (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19 Edition, 1995).

6.5.12 Determinación de Triclorometano

Método de extracción líquido-líquido con cromatografía de gases para trihalometanos

1. Principio

La muestra se extrae una vez que se haya inyectado el disolvente y el extracto en el interior del cromatógrafo de gases provisto de un detector de captura de electrones linealizado para la separación y análisis. El tiempo de análisis y extracción dura entre 10 y 50 min por muestra, en función de las distintas condiciones analíticas. Mediante el empleo de columnas desiguales y una programación de temperatura, se obtiene la evidencia de confirmación. Cuando las concentraciones de los componentes sean suficientemente altas ($< 50 \mu\text{g/L}$), pueden utilizarse detectores específicos de halógenos para obtener un carácter mejorado. Mediante el empleo de un espectrofotómetro de masas en lugar de un detector de captura electrónica, pueden realizarse análisis inequívocos de confirmación para altos niveles ($> 50 \mu\text{g/L}$). Para niveles inferiores a $50 \mu\text{g/L}$, tan solo la técnica de purga y atrapamiento mediante CG/EM es capaz de suministrar una confirmación inequívoca. Para compensar posibles pérdidas de extracción, se sacan y analizan los estándares añadidos al agua libre de sustancias orgánicas y las muestras.

Las concentraciones de los trihalometanos se resumen y se expresan como trihalometanos totales en microgramos por litro.

- b) Interferencias: Las impurezas contenidas en el disolvente de extracción son, por lo general, responsables de la mayoría de los problemas del análisis.

Analice blancos de disolvente para extraer muestras. Realice a diario comprobaciones indirectas sobre el disolvente de extracción mediante la monitorización de blancos de muestra. Siempre que se advierta una interferencia en el blanco de muestra, vuelva a analizar el disolvente de extracción. Deseche el disolvente de

extracción si se descubre en él un alto índice de compuestos de interferencia ($< 10 \mu\text{g/L}$). Las interferencias de bajo nivel pueden eliminarse mediante destilación o cromatografía de columnas; sin embargo, resulta por lo general más económico obtener un nuevo disolvente o seleccionar un disolvente alternativo probado. Un disolvente libre de interferencias se define como un disolvente que contiene menos de $0,4 \mu\text{g/L}$ de interferencia individual de trihalometanos. Proteja los disolventes libres de interferencias mediante su almacenamiento en áreas fuera del laboratorio sin presencia de disolventes organoclorados. *No reste valores de blancos como corrección.* Se atribuye a la difusión de compuestos orgánicos volátiles a través del cierre del tabique de las botellas de muestra durante la expedición y el almacenamiento la posible contaminación accidental de las muestras. Utilice el blanco de muestras para realizar un seguimiento de este problema.

Esta técnica de extracción líquido-líquido obtiene, de forma eficaz, un amplio intervalo de destilación de compuestos orgánicos no polares y también de los componentes orgánicos polares de la muestra con eficacias directas. Para analizar rápidamente trihalometanos con sensibilidades en el ámbito de pocos microgramos por litro, utilice el detector de captura de electrones semiespecífico y las columnas cromatográficas con poder de resolución relativamente pobre. Debido a estas concesiones, la probabilidad de encontrar interferencias cromatográficas es alta. Los trihalometanos son primariamente productos propios del proceso de cloración y raramente aparecen en aguas de fuentes naturales. La ausencia de picos con tiempos de retención similares a los trihalometanos en los análisis de aguas de fuentes naturales constituye una evidencia del análisis de aguas potables terminales libres de interferencias, analice una muestra representativa de agua de fuentes naturales cuando analice agua potable terminal. Si se advierten interferencias potenciales en el agua de fuentes naturales, utilice las columnas cromatográficas alternativas para volver a analizar el conjunto de la muestra. Si se advierten aún interferencias, realice identificaciones cualitativas de confirmación como se explica en el punto 1. Si se confirma que los picos pertenecen a compuestos distintos de los trihalometanos que se suman de modo significativo al valor total trihalometano del agua potable terminal, analice el conjunto de muestras mediante un método de purga y atrapamiento.

c) Límite de detección: El método resulta útil para concentraciones de trihalometanos comprendidas aproximadamente entre $0,5$ y $200 \mu\text{g/L}$. Los límites de detección reales dependen sobre todo de las características del sistema de cromatografía utilizado.

2. Conservación de la muestra y almacenamiento

No añada ningún preservante al tomar las muestras si ha de medirse la formación máxima de trihalometanos. En caso de que no se utilice una estabilización química al tomar las muestras, añada el agente reductor justo antes de extraer dichas muestras.

La historia de las muestras de aguas de fuentes naturales se asemeja a la de las aguas potables terminales. Tenga presente el tiempo de retención medio de agua cuando se realice una toma de muestra de aguas de fuentes naturales.

Para botellas con tapa rosca y cierre con tabique, abra la botella y llene hasta rebosar, sitúelo en una superficie nivelada, coloque el lado de TFE del cierre del tabique sobre el menisco convexo de la muestra y cierre herméticamente con el tapón de rosca. Invierta la muestra y golpee levemente el tapón sobre una superficie sólida. La ausencia de aire atrapado indica si el cierre es correcto. Si en cambio se producen burbujas, abra la botella, añada algunas gotas más de muestra y vuelva a cerrar tal como se indicó anteriormente.

Almacene juntos los blancos y las muestras recogidas en el mismo lugar (conjunto de muestras), en un área protegida y libre de contaminación. Un conjunto de muestras se define como todas las muestras tomadas en un lugar dado. Cuando se toman y almacenan las muestras bajo estas condiciones, no se han detectado pérdidas mensurables de trihalometanos durante largos períodos de tiempo. Si es posible, analice las muestras en los 14 días siguientes a su recolección.

Para muestras tomadas poco después de la cloración, el amortiguamiento con agentes reductores puede resultar insuficiente para impedir la formación de trihalometanos por la hidrólisis de los compuestos intermedios. En este caso, es necesaria la acidificación.

3. Instrumental

a) Vaso de extracción:

1) Para muestras que no forman emulsiones, utilice ampollas de 14 ml (volumen total) dotadas de tapón de rosca con tabique de silicona revestido de TFE.

2) Para muestras que formen emulsiones (aguas de fuentes turbias), utilice tubos centrífugos de 15 ml de tapón de rosca con revestimiento de TFE.

Prepare matraces de extracción de acuerdo con las directrices señaladas para las botellas de muestras en el punto 2.

b) Microjeringas, 10 y $100 \mu\text{L}$ con aguja de $5,08 \text{ cm} \times 0,02 \text{ cm}$.

d) Jeringas hipodérmicas, de vidrio de 10 ml con extremo de luerlok (dos cada una).

e) Válvula de jeringa, doble sentido con extremos de Luer (dos cada una)

f) Pipeta, transferencia de $2,0 \text{ ml}$.

g) Matraces volumétricos, tapones esmerilados de vidrio, 10 y 100 ml .

h) Cromatógrafo de gases, preferiblemente de temperatura programable, con el detector de captura de electrones.

i) Columnas cromatográficas.

j) Relleno de vidrio de 4 mm de DI x 2 m de longitud con 3% de SP-1.000 en supelcoport (retícula 100/120) que funciona a 50°C con un flujo de 60 ml/min .

2) Relleno de vidrio de 2 mm de DI x 2 m de longitud con 10% de escualeno sobre Chromosorb WAW (retícula 80/100) que funciona a 76°C con un flujo de 25 ml/min . Se recomienda como columna analítica primaria. El tricloroetileno, un contaminante frecuente en el agua de fuente natural, coeluye con el bromodiclorometano.

3) Relleno de vidrio de 2 mm de DI x 3 m de longitud con 6% de OV-11/4 por 100 de SP-2.100 en Supelcoport (retícula 100/120); programa de temperatura de 45°C durante 12 min , a continuación programe a 1°C/min

hasta 70°C con un flujo de 25 ml/min. mantenga hasta que se produzca la elución de los compuestos esperados.

j) Recipientes de almacenamiento estándar. Botellas de tabique con tapón de rosca ámbar, 15 ml con tabique de silicona revestido de TFE.

4. Reactivos

a) Disolvente de extracción ver el punto 1b. Se recomienda el pentano. Como alternativa utilice hexano, metilciclohexano o 2,2,4-trimetilpentano.

b) Alcohol metílico

c) Carbón activado

d) Estándares de referencia

1) Bromoformo, 96%

2) Bromodiclorometano, 97%

3) Dibromoclorometano

4) Cloroformo, 99%.

e) Agua exenta de THM: genere agua exenta de THM, libre de interferencias cuando se usa según procedimiento descrito, al hacer pasar agua del grifo a través de un filtro de carbono. Cambie el carbono activado siempre que la concentración del trihalometano supere 0,4 µg/L. Pueden utilizarse sistemas comerciales para generar agua desionizada exenta de THM. Como alternativa, prepare agua libre de THM del modo siguiente: Hierva agua durante 15 min, mantenga a 90°C mientras se hace burbujear un gas inerte exento de sustancias contaminantes a través del agua a 100 ml/min durante una hora. Con el agua aún caliente, transfiera a una botella de boca estrecha con tapón de rosca recubierto con TFE. Examine a diario el agua exenta de THM mediante un análisis de trihalometanos.

f) Soluciones patrón de reserva: Coloque 9,8 ml de alcohol metílico en un matraz volumétrico con tapón de vidrio esmerilado. Mantenga el matraz sin tapar durante 10 min aproximadamente hasta que se sequen las superficies húmedas con alcohol. Pese una cantidad cercana a 0,1 mg. Mediante una jeringa de 100 µL, añada inmediatamente al matraz 2 ó 3 gotas del patrón de referencia y vuelva a pesar. Asegure de que el patrón de referencia cae directamente sobre el alcohol sin entrar en contacto con el cuello del matraz. Diluya en el volumen, tape y mezcle invirtiendo el matraz varias veces. Transfiera la solución patrón a una botella de 15 ml con un tapón de rosca revestido de TFE fechada y etiquetada. Calcule la concentración en microgramos por microlitro a partir de la ganancia neta de peso. Almacene la solución a 4°C. Estos patrones son estables hasta 4 semanas si se almacenan en estas condiciones. Cuando transcurra un tiempo superior, deseche las soluciones. Precaución: Los trihalometanos son tóxicos, prepare las diluciones primarias en una campana. Utilice también preferiblemente una máscara antigases tóxicos aprobada por NIOSH/MESA cuando maneje altas concentraciones de estos materiales.

g) Estándares del calibrado: Elija una de las siguientes opciones:

1) A partir de soluciones patrón de reserva, prepare una mezcla de dilución secundaria de componentes múltiples en alcohol metílico de modo que una inyección de 20 µL sobre agua exenta de THM genere un estándar de calibrado que produzca una respuesta próxima ($\pm 25\%$) a la de la muestra.

2) Construya una curva de calibrado para cada trihalometano mediante el empleo de un mínimo de tres concentraciones diferentes. Dos de estas concentraciones deben encuadrar la muestra.

En ambos casos, prepare estándares mediante inyección de no más de 20 µL de patrones de alcohol sobre 100 ml de agua exenta de THM con una microjeringa de 25 µL. Inyecte rápidamente el patrón de alcohol sobre el área expandida del matraz volumétrico relleno y retire inmediatamente la aguja. Mezcle los patrones acuosos invirtiendo el contenido del cuello del matraz. Llene la jeringa de muestra a partir de la solución patrón en el área expandida del matraz como se describe en el punto 5. No use nunca pipetas para diluir o transferir las muestras y los patrones acuosos. Los patrones acuosos, cuando se almacenan con un espacio de aire superior, no son estables, deseche al cabo de una hora. Almacene los patrones acuosos de acuerdo con los puntos 2 y 5.

Extraiga y analice los estándares de calibrado acuosos de forma idéntica a las muestras. Los procedimientos de calibrado que requieren menos de 20 µL de estándares de metanol sobre volúmenes de 10,0 ml de agua contenida en la jeringa de la muestra son aceptables únicamente si el estándar de metanol es liberado mediante una técnica de inundación de disolvente.

h) Mezcla estándar de comprobación del control de calidad: A partir de soluciones patrón de reserva, prepare una mezcla de dilución secundaria en alcohol metílico que contenga 10,0 ng de cada compuesto/µL. A diario, inyecte 20,0 µL de esta mezcla sobre 100 ml de agua exenta de compuestos orgánicos y analice (punto 7a).

5. Procedimiento

Retire los pistones de dos jeringas de 10 ml y únalo con una válvula de jeringa a cada una de ellas. Abra la botella de muestra (o patrón); si no se ha añadido ningún agente químico reductor de la muestra, añada justo antes del análisis en una proporción de 2,5 a 3 mg/40 ml o directamente 1 mg a la muestra del matraz de extracción. Vierta cuidadosamente la muestra en una de los cilindros de la jeringa hasta que se desborde. Reponga el pistón y comprima la muestra. Abra la válvula de la jeringa y elimine la cantidad residual de aire mientras se ajusta el volumen de la muestra a 10,0 ml. Cierre la válvula.

Llene una segunda jeringa de manera idéntica a la anterior a partir de la misma botella de muestra y reserve para un análisis de réplica (punto 7). Absorba con una pipeta 2,0 ml de disolvente de extracción sobre un matraz de extracción limpio, inyecte cuidadosamente el contenido de la jeringa en el matraz de extracción, cierre con un tabique revestido de TFE y agite con fuerza durante un minuto. Deje en reposo hasta la separación de fases (60 seg). Si las fases no se separan por sí solas, centrifuge para facilitar dicha separación.

Analice la muestra mediante la inyección de 3,0 µL (técnica de inundación de disolvente) de la fase superior (orgánica) en el cromatógrafo de gases.

6. Cálculos

Localice cada trihalometano en el cromatograma de la muestra por comparación del tiempo de retención de los picos sospechosos con el tiempo de retención medio y la varianza calculada en el punto 7g. El tiempo de

retención del pico sospechoso debe estar comprendido entre los límites establecidos por estas variables estadísticas para una identificación de columna única.

Calcule la concentración de cada trihalometano por comparación de la altura de los picos o el área de los mismos para las muestras de estos patrones del modo que se indica a continuación, mediante la utilización, únicamente, de dos cifras significativas:

$$\text{Trihalometanos, } \mu\text{g/L} = \frac{S \times C}{P}$$

donde:

S = altura o área del pico de la muestra

P = altura o área del pico estándar que suministra una respuesta del detector comprendida en un $\pm$ 25% de la respuesta de la muestra y,

C = concentración del estándar que proporciona una respuesta, P, $\mu\text{g/L}$.

Calcule la concentración total de THM como:

CTTHM = $\text{CHCl}_3 + \text{CHBrCl}_2 + \text{CHBr}_2\text{Cl} + \text{CHBr}_3$

donde:

CTTHM = concentración de trihalometanos $\mu\text{g/L}$ y CHCl_3 ; CHBrCl_2 ; CHBr_2Cl ; CHBr_3 concentración de trihalometanos individuales, $\mu\text{g/L}$.

Calcule el límite de detección LDD para cada trihalometano no detectado mediante el siguiente criterio:

$$\text{LDD, } \mu\text{g/L} = \frac{A \times F \times (2\mu\text{g/L})}{(B \times F)}$$

donde:

A = cinco veces el nivel de ruido en milímetros en el tiempo exacto de retención del trihalometano o desplazamiento de la línea de base en milímetros desde el cero teórico en el tiempo exacto de retención para el trihalometano.

B = altura del pico en milímetros de un estándar de comprobación de calidad de 2 $\mu\text{g/L}$ y,

F = factor de atenuación

Comunique los resultados obtenidos a partir de los valores inferiores del límite de detección durante la toma de datos de las muestras.

7. Control de calidad

a) Análisis de los estándares de comprobación de calidad: A diario, antes de analizar ninguna muestra, extraiga y analice un estándar de comprobación de calidad de 2 $\mu\text{g/L}$. Calcule las comprobaciones de estado del instrumento y los valores estimados inferiores del límite de detección sobre la base de los cálculos del factor de respuesta cinco veces el nivel del ruido. Los datos también pueden utilizarse para realizar estimaciones sobre la concentración de las muestras. A partir de esta información, determine las diluciones patrón adecuadas que se han de llevar a cabo.

b) Monitorización de interferencias: Analice blancos de muestra y agua de fuentes naturales para establecer un seguimiento de las interferencias potenciales como se escribe en el punto 1b.

c) Muestras con adiciones desconocidas: En un laboratorio que estudie más de diez muestras diarias, analice una adición conocida generada por el laboratorio que duplique con bastante aproximación el promedio en agua potable terminal en la concentración y composición de trihalometanos para cada diez muestras (punto 4g).

En un laboratorio que analice menos de diez muestras diarias, analice como mínimo una muestra de adición conocida generada por el laboratorio que duplique con bastante aproximación el promedio en agua potable terminal de la concentración y composición de los trihalometanos (punto 4g)

d) Análisis duplicados: Seleccione de forma aleatoria y analice en duplicado un 10% de todas las muestras. Mantenga un diario actualizado sobre los datos de sesgo y precisión reconocidos en muestras de adición conocida y muestras duplicadas. Si se obtienen resultados significativamente diferentes de los citados en la tabla 6232:I (Standard Methods, 19 Edition 1995), verifique todo el plan de análisis para determinar el origen del excesivo valor de la precisión y el sesgo del laboratorio.

e) Muestras de control de calidad externo: trimestralmente, añada una muestra de control de calidad de trihalometano de referencia externo sobre el agua libre de compuestos orgánicos y analice. Los resultados obtenidos con esta muestra deben concordar en un margen del 20% con el valor verdadero de cada trihalometano. En caso contrario, verifique todos los pasos del procedimiento de generación estándar para resolver el problema.

f) Calibrado del sistema de captura de electrones: Considere detenidamente las características de respuesta lineal del sistema de captura de electrones. Genérelas y vuelva a verificar las curvas de calibrado de forma trimestral para todos los trihalometanos inmersos en el intervalo de concentración encontrado en las muestras con el fin de confirmar el rango de respuesta lineal. Siempre que se produzcan respuestas no lineales, diluya la muestra y vuelva a analizar.

g) Tiempos de retención: mantenga un registro de los tiempos de retención para cada halometano mediante el empleo de datos recopilados a partir de muestras de adición conocida y estandarizada. Calcule a diario el tiempo de retención medio para cada trihalometano y la varianza de los análisis. Si un tiempo de retención individual de un trihalometano experimenta una variación superior al 10% durante un período de 8 horas o no está comprendido en un margen del 10% de una norma establecida, el sistema se encuentra “fuera de control”. Investigue y corrija la fuente de la variación de los datos de retención.

7. FISCALIZACION

La fiscalización de la presente norma corresponderá a la Superintendencia de Servicios Sanitarios y a la Dirección General del Territorio Marítimo y Marina Mercante cuando las descargas se produzcan a las aguas

sometidas a la jurisdicción nacional, esto es al medio ambiente marino, conformado por las aguas interiores de golfos, bahías, estrechos y canales, cualesquiera sea la distancia que exista entre sus costas, el mar territorial, la zona contigua y la zona económica exclusiva; los lagos de dominio público navegables por buques de más de 100 toneladas y los ríos navegables hasta donde alcanzan los efectos de las mareas.

Lo anterior, sin perjuicio de las atribuciones que le confiere el Código Sanitario a los Servicios de Salud; de las atribuciones que le otorga la ley N° 3.133 a las municipalidades respectivas; de las atribuciones que le otorga ley 18.892, Ley General de Pesca y Acuicultura cuyo texto refundido, coordinado y sistematizado se contiene en el D.S. N° 430 de 1991, del Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción, al Servicio Nacional de Pesca y de las atribuciones que le otorga la ley 18.755 y el D.L. 3.557 de 1981, al Servicio Agrícola y Ganadero.

8. PLAZO DE VIGENCIA

La presente norma entrará en vigencia 180 días después de su publicación en el Diario Oficial.

Artículo primero transitorio: Aquellas fuentes que cuentan con sistema de neutralización y depuración aprobados por decreto supremo conforme a la ley 3.133, continuarán sometidos a dichos decretos, en tanto no deban adecuar los sistemas de tratamiento para cumplir con lo dispuesto en la presente norma. Asimismo, quienes estén actualmente autorizados a verter sus residuos líquidos por resolución de la Dirección General del Territorio Marítimo y Marina Mercante o de otro organismo público competente, continuarán sometidos a dicha autorización en tanto no deban modificar la calidad de sus efluentes para cumplir con lo dispuesto en la presente norma, sin perjuicio de lo establecido en el punto 5.

Lo anterior no obsta a que dichos establecimientos soliciten la modificación del respectivo decreto o resolución a fin de someterse a la presente norma desde su entrada en vigencia.

Artículo segundo transitorio: Los establecimientos de servicios sanitarios que, a la fecha de entrada en vigencia de la presente norma, tengan su concesión formalizada mediante decreto supremo, conforme al D.F.L. MOP N° 382/88, el plazo de cumplimiento de esta norma será el consultado para la construcción del sistema de tratamiento de aguas servidas en el cronograma de inversiones incluido como parte integrante de los mencionados decretos de formalización. Cualquier modificación a este plazo, deberá sujetarse a las disposiciones de la presente norma.

Artículo tercero transitorio: El número mínimo de días de autocontrol a que están obligados los establecimientos emisores conforme al punto 6.3.1 de la presente norma, se establecerá para el año en que entre en vigencia la misma, en proporción a los días que restan para el término del respectivo año calendario.