

**SUPERINTENDENCIA DE SERVICIOS SANITARIOS
DIVISIÓN DE FISCALIZACIÓN**



**MANUAL DE MÉTODOS
DE ENSAYO
PARA AGUA POTABLE**

Versión 2007



**SEGUNDA EDICIÓN
JULIO DE 2007**

INDICE DE CONTENIDOS

MATERIA	PÁGINA
ALCANCE DEL MANUAL	5
INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 1: ENVASES Y PRESERVANTES PARA RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE AGUA POTABLE.	10
CAPÍTULO 2: CONDICIONES DE PRESERVACIÓN Y TIEMPOS MÁXIMOS DE ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA POTABLE.	15
CAPÍTULO 3: METODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO I. (MICROBIOLÓGICOS Y TURBIEDAD)	19
CAPÍTULO 4: METODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO II. (ELEMENTOS O SUSTANCIAS QUÍMICAS DE IMPORTANCIA PARA LA SALUD).	40
CAPÍTULO 5: METODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO III. (ELEMENTOS RADIATIVOS)	190
CAPÍTULO 6: METODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO IV. (PARÁMETROS RELATIVOS A CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS)	191
CAPÍTULO 7: METODO FAS Y PROCEDIMIENTO PARA VERIFICACIÓN DE LOS EQUIPOS DE TERRENO PARA MEDICIÓN DE PARÁMETROS TIPO V. (PARÁMETROS DE DESINFECCIÓN)	241
CAPÍTULO 8: REQUERIMIENTOS MÍNIMOS DE CALIDAD ANALÍTICA PARA LOS MÉTODOS DE ENSAYO FISICO-QUÍMICOS Y PROCEDIMIENTO PARA VERIFICACIÓN DE SU DESEMPEÑO.	252

INDICE DE METODOS DE ENSAYO

MÉTODO DE ENSAYO	PÁGINA
ME-01-2007:Determinación de <i>Escherichia coli</i> mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por Método de Tubos Múltiples (NMP).	20
ME-02-2007:Determinación de <i>Escherichia coli</i> mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por Método de Filtración por Membrana (FM).	27
ME-03-2007:Determinación de Turbiedad por Método Nefelométrico.	34
ME-04-2007:Determinación de Cobre por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	42
ME-05-2007:Determinación de Cromo total por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	49
ME-06-2007:Determinación de Fluoruro por Método Electrodo Especifico.	56
ME-07-2007:Determinación de Hierro por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	62
ME-08-2007:Determinación de Manganeso por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	70
ME-09-2007:Determinación de Magnesio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	77
ME-10-2007:Determinación de Selenio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.	84
ME-11-2007:Determinación de Cinc por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	94
ME-12-2007:Determinación de Arsénico por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.	101
ME-13-2007:Determinación de Cadmio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	112
ME-14-2007:Determinación de Cianuro por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.	119
ME-15-2007:Determinación de Mercurio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de vapor atómico de Hg.	127
ME-16-2007:Determinación de Nitrato por Método Electrodo Especifico.	136
ME-17-2007:Determinación de Nitrito por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.	142
ME-18-2007:Determinación de Plomo por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	151

MÉTODO DE ENSAYO	PÁGINA
ME-19-2007:Determinación de Benceno, Tolueno y Xilenos por Método Cromatografía gaseosa usando head space.	157
ME-20-2007:Determinación de Lindano, Metoxicloro y DDT+DDD+DDE por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.	163
ME-21-2007:Determinación de 2,4 D y Pentaclorofenol por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.	169
ME-22-2007:Determinación de Trihalometanos THM (dibromoclorometano, bromodiclorometano, tribromometano, triclorometano) y de Tetracloroeteno por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.	177
ME-23-2007:Determinación de Monocloramina por Método Titrimétrico de DPD con FAS.	184
ME-24-2007:Determinación de Color verdadero por Método Pt-Co.	192
ME-25-2007:Determinación de Olor por Método Organoléptico.	197
ME-26-2007:Determinación de Sabor por Método Organoléptico.	201
ME-27-2007:Determinación de Amoniac por Método Electrodo Especifico.	205
ME-28-2007:Determinación de Cloruro por Método Argentométrico.	211
ME-29-2007:Determinación de pH por Método Electrométrico.	217
ME-30-2007:Determinación de Sulfato por Método Gravimétrico con secado de residuos.	221
ME-31-2007:Determinación de Solidos disueltos por Método Gravimétrico.	227
ME-32-2007:Determinación de Compuestos fenólicos por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.	232
ME-33-2007:Determinación de Cloro libre residual por Método D.P.D. Titrimétrico Ferroso (F.A.S.). Método utilizado para verificación de equipos de terreno.	242

INDICE DE PROCEDIMIENTOS TÉCNICOS

PROCEDIMIENTO	PÁGINA
PT-01-2007: Procedimiento para Contrastación de equipos portátiles de terreno utilizados para medición de cloro residual, con Método D.P.D. Titrimétrico Ferroso (F.A.S.).	248
PT-02-2007: Procedimiento para Verificación de desempeño de Métodos de Ensayo, para el análisis fisico-químico de parámetros de calidad de Agua Potable.	256

ALCANCE DEL MANUAL

En el año 1997, ante la ausencia de definiciones concretas en el país respecto de metodologías oficializadas para el análisis de la calidad del agua potable suministrada a la población, la Superintendencia de Servicios Sanitarios como organismo fiscalizador del sector, estimó conveniente elaborar con el concurso de asesores especialistas y basado en “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th ed. del año 1995”, la primera versión del “Manual de Métodos de Análisis Físico-Químicos para agua potable. Este documento sumado a las normas chilenas para análisis bacteriológicos que existían en esa época establecieron las metodologías de ensayo oficiales y alternativas que se han utilizado en Chile durante los últimos 10 años, para el autocontrol y la fiscalización de los servicios de agua potable a lo largo de todo el país y que fueron paulatinamente acreditadas por los laboratorios del sector.

La actualización y posterior oficialización durante 2006 de las normas de agua potable NCH 409/1 y NCH 409/2, cuya aplicación se hace obligatoria a nivel nacional a partir de enero del presente año 2007, significó la incorporación de nuevos parámetros de calidad, así como la modificación de algunos de los valores máximos permisibles para la presencia de compuestos químicos en el agua potable utilizada para la actividad humana. Este hecho sumado a otras consideraciones entre las que se mencionan: que en el periodo se han publicado dos nuevas ediciones de Standard Methods, que han existido avances tecnológicos que permiten acceder a metodologías más sensibles y exactas, que existen hoy en día en el mercado equipos de costo razonable más eficientes y de mayor operatividad, motivaron la necesidad de actualizar el Manual de Métodos SISS.

El objeto de esta actualización es no solo incluir las metodologías de análisis para los nuevos parámetros normados, revisar las ya existentes para incorporar la experiencia de los laboratorios acreditados nacionales en su aplicación y actualizar según modificaciones de SM 21th, sino también y en forma muy especial establecer en este nuevo manual, las exigencias mínimas respecto de criterios de calidad analítica que se debe alcanzar para los métodos de ensayo oficiales, lo que el ente fiscalizador requiere para que dichos métodos sean utilizados satisfactoriamente en el control de calidad del agua potable. Lo anterior basado en que los principales usuarios del manual son los laboratorios acreditados y que poseen reconocimiento de su competencia técnica sobre la base de estándares internacionales de la norma NCH - ISO 17025.

El presente documento constituye la versión 2007 del Manual SISS sobre Métodos de Ensayo para Agua Potable y describe los métodos oficiales que se deben aplicar en todo el país, para el control de calidad del agua potable y sus fuentes de captación. La estructura del nuevo manual obedece a la misma presentada en la nueva norma de agua potable respecto de los parámetros de calidad normados y está dividido en 8 capítulos que detallan paso a paso todas las condiciones de: envases, preservantes, tiempos máximos de almacenamiento de muestras, metodologías analíticas y procedimientos que se deben aplicar, como así también los aspectos más relevantes del control de métodos que se deben considerar para lograr resultados confiables y reproducibles.

La resolución SISS que aprueba la nueva versión del manual, establece la fecha a partir de la cual, esta Superintendencia sólo aceptará y reconocerá como válidos los resultados del control de calidad del agua potable y sus fuentes de captación, que se hayan generado de la aplicación estricta de los métodos de ensayo oficiales establecidos en el presente documento “**Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable**” versión 2007, tanto para efectos de la información de los monitoreos de autocontrol de las empresas de servicios sanitarios, como para los controles paralelos u otras actividades de fiscalización que esta autoridad realice.

Otros métodos estandarizados para ensayos físico-químicos, contenidos en la última edición de “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, ISO, AOAC,ASTM,EPA, NIOSH, como referencias de reconocimiento internacional, podrán ser utilizados para estos mismos fines solamente si han sido previamente autorizados por esta Superintendencia. La autorización se otorgará a cada interesado en particular, únicamente si el laboratorio solicitante presenta el informe de verificación de desempeño del método alternativo que le interesa introducir. La autorización es propia de cada laboratorio y no será extensible a otros.

La verificación de desempeño debe ser realizada experimentalmente por cada laboratorio, respetando el “Procedimiento para Verificación de Métodos de Ensayo para el análisis físico-químico de parámetros de calidad de Agua Potable” contenido en este manual, adicionalmente se debe evidenciar que la calidad analítica del método alternativo es superior o al menos equivalente a la del método oficial, respecto de: límite de detección/cuantificación, precisión y exactitud de resultados.

Los métodos de ensayo Físico-Químicos autorizados expresamente por la SISS, tendrán el mismo carácter que el oficial, siendo tan válidos como los oficiales en caso de controversia por resultados discrepantes de un cierto parámetro de calidad.

Para el caso de los ensayos bacteriológicos se reconocerán como métodos oficiales cualquiera de las normas chilenas oficiales vigentes en el país, para efectos de la determinación de bacterias coliformes totales y la determinación de presencia –ausencia de *Escherichia coli* . Por tal razón y en atención a que en la actualidad existen varias normas posibles de utilizar y en el futuro se puedan oficializar otras, no se aceptarán solicitudes de métodos alternativos para este tipo de ensayos, los que al igual que los métodos físico-químicos son determinantes para evaluar la calidad sanitaria del agua suministrada a la población.

La acreditación de todos los nuevos métodos de ensayo incorporados en el presente manual, como también la de aquellos métodos alternativos que la SISS autorice será obligatoria. Para tal efecto, los laboratorios deberán presentar la respectiva solicitud ante el Instituto Nacional de Normalización, de acuerdo al convenio SISS-INN, a partir del 1º de Enero de 2008. Del mismo modo el cumplimiento de las nuevas exigencias de procedimiento y de calidad analítica, para aquellos métodos que cuenten con acreditación vigente, deberá ser evidenciado en las auditorías de seguimiento o de renovación programadas para cada laboratorio, a partir del 1º de Enero de 2008.

INTRODUCCIÓN

Como se mencionó, la estructura del “**Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable**” **versión 2007**”, se basó en la clasificación de parámetros de calidad establecidos en la nueva norma de requisitos para agua potable, donde se han subdividido los parámetros normados en diferentes tipos, en función de su importancia ya sea positiva o negativa para la salud de los consumidores y usuarios del agua potable suministrada. Así entonces el presente documento está dividido en 8 capítulos:

El capítulo 1 presenta un completo desarrollo sobre los distintos tipos de envases y preservantes que se deben utilizar para la recolección de muestras, aquellos que están regulados para cada tipo de parámetro de calidad a analizar y los volúmenes de muestras mínimos a recolectar. Se entrega además importante información sobre los procedimientos de lavado, secado y esterilización que se deben aplicar para llevar a cabo la preparación de los envases en forma previa a su uso. Por tanto la Tabla 1-1 contenida en este capítulo constituye un requisito y su cumplimiento es obligatorio por parte de los laboratorios o entidades de muestreo que efectúen esta actividad.

El capítulo 2 está referido a un aspecto crucial de la evaluación de calidad de aguas y dice relación con los tiempos máximos de almacenamiento de muestras, después de que estas han sido recolectadas. Como es sabido muchas inevitables reacciones de tipo físico, químico y/o biológico van a ocurrir luego de que las muestras son recolectadas desde las llaves de agua potable de los consumidores asociados a las redes de distribución, o más aún en las muestras recolectadas desde aguas naturales superficiales o subterráneas de fuentes de abastecimiento de los sistemas de tratamiento. Estas reacciones deben minimizarse para lograr que los resultados de los análisis sean realmente representativos de la calidad del agua original que se quiere controlar, para lo cual es fundamental minimizar tanto el tiempo de transporte, como el tiempo de espera transcurrido entre la recolección y el análisis de las muestras, en particular cuando no es posible agregar preservantes de tipo químico a las muestras y la preservación solo se realiza sobre la base de la refrigeración. Por estas razones, la Tabla 2-1 contenida en este capítulo constituye también un requisito y su cumplimiento es obligatorio por parte de los laboratorios o entidades de muestreo que efectúen esta actividad.

En el capítulo 3, se inicia la incorporación de los métodos de ensayo propiamente tal, comenzando con los parámetros Tipo I: “Microbiológicos y Turbiedad”, siendo este uno de los cambios relevantes que trae la nueva norma, ya que el parámetro turbiedad se ha incorporado en la misma categoría que los indicadores de contaminación microbiológicos, esto debido a que una alta turbiedad en el agua potable puede dar lugar a que los microorganismos se protejan en el interior de las partículas, afectando negativamente la eficiencia de los sistemas de desinfección y por ende la calidad bacteriológica del agua potable. Otro cambio relevante se refiere a la incorporación de *Escherichia coli*, como nuevo indicador de contaminación complementario, lo que obedece a razones técnicas y de salud pública, ya que históricamente desde principios del siglo veinte, el grupo de “bacterias coliformes totales” había sido el indicador universalmente utilizado para determinar la calidad sanitaria del agua potable, pues se asociaba a la presencia de materias fecales y antiguamente se

pensaba que si estos estaban ausentes el agua estaría libre de contaminación fecal y de organismos patógenos, tales como agentes de la fiebre tifoidea y el cólera. Posteriormente se descubrió que dentro los coliformes totales se encontraban organismos similares, pero de diferente origen, los cuales no siempre estaban asociados a contaminación fecal y por lo tanto a patógenos de transmisión hídrica, lo que hizo pensar en la pérdida de especificidad del indicador, definiéndose que la bacteria *Escherichia coli*, descrita por Escherich (1885) era más representativa de las heces y por lo tanto más específica.

A medida del avance del conocimiento, los criterios de calidad del agua potable propuestos por la OMS, han ido incorporando nuevos indicadores, primero fueron los “coliformes fecales” que permiten la verificación de *E. coli* desde la determinación de coliformes totales y que corresponden a aquellos coliformes que fermentan la lactosa a 44,5°C, dentro de 24 h, entre los que se encuentran: *E. coli* (97-98%) y algunas cepas de *Klebsiella* spp. (2-3%). A partir de 1995, se introducen los “coliformes termotolerantes”, los que junto con *E. coli* y *Klebsiella* incluyen otros coliformes como *Enterobacter* y *Citrobacter*, capaces de crecer a temperatura elevada. En los últimos años, la US Environmental Protection Agency de USA, considera, independiente de los coliformes totales, a la bacteria *Escherichia coli* como indicador de contaminación fecal en el agua potable, no permitiendo su presencia. De ahí que se hayan desarrollado diversas metodologías simples y de rápida respuesta, para la detección de *E. coli* en el agua, varias de las cuales han sido reconocidas como oficiales.

De lo antes mencionado se justifica entonces que en el presente manual incorpore estos aspectos microbiológicos, por ello y con el objeto de dar cumplimiento a la nueva normativa NCh 409/1, se ha considerado necesario actualizar las normas chilenas oficiales vigentes para análisis bacteriológicos de agua potable, NCh 1620/1 y NCh 1620/2, incluyendo métodos complementarios a los antes mencionados, utilizando como metodología de verificación de la Presencia/Ausencia de *Escherichia coli* el ensayo EC-MUG, descrito en los Standard Methods 21th ed. 2005.

En el capítulo 4, se continúa con la presentación de los métodos de ensayo para los distintos tipos de parámetros de calidad de agua potable. Es así como se desarrollan las metodologías analíticas correspondientes a los parámetros Tipo II: “Elementos o sustancias químicas de importancia para la salud”, que constituyen otro de los cambios relevantes de la nueva norma, ya que por una parte los distintos compuestos químicos se subdividen en: Elementos esenciales, Elementos o sustancias no esenciales, Sustancias orgánicas, Plaguicidas y Productos secundarios de desinfección y por otra parte incorporan el control de una serie de posibles nuevos contaminantes, entre los que se mencionan compuestos como los BTX, el tetracloroetano, la monoclaramina y los trihalometanos.

Estos nuevos posibles contaminantes que se suman a los ya tradicionales, han adquirido cada vez más importancia en el agua potable debido a la posible contaminación de las fuentes de abastecimiento con residuos agrícolas, mineros u otros provenientes de actividad industrial.

En el capítulo 5, se hace referencia a los parámetros Tipo III: “Elementos radiactivos”, ya que a pesar de no incluirse en el presente manual, los métodos analíticos para su determinación, se consideró importante aclarar que estos parámetros no son de monitoreo habitual y obligatorio en el agua potable distribuida a la comunidad por las empresas sanitarias, salvo en aquellas situaciones específicas de riesgo ambiental y sanitario, que a juicio de la autoridad competente así lo amerite. En dichas situaciones será esta autoridad la que establezca las metodologías, las técnicas de muestreo y todas las consideraciones pertinentes que se deben contemplar para su análisis.

En el capítulo 6 se termina con el desarrollo de las metodologías analíticas para los parámetros de calidad de agua potable, correspondiente este a los Tipo IV: "Parámetros relativos a características organolépticas", donde han quedado ubicados los parámetros físicos y todos aquellos compuestos químicos inorgánicos y orgánicos que no tienen importancia para la salud, pero que igualmente no deben estar presentes en el agua potable, en concentraciones superiores a los máximos permitidos por la norma, dado su efecto perjudicial sobre la aceptabilidad de los consumidores al beberla, o bien porque pueden provocar efectos adversos en los sistemas de desinfección, o en alguno de los otros usos del agua.

En el capítulo 7, referido a parámetros Tipo V: "Parámetros de desinfección", específicamente cloro residual, se incluye la metodología estandarizada contra la que se deben contrastar periódicamente los equipos colorimétricos de terreno utilizados para el control de desinfectante activo residual y el procedimiento técnico para llevar a cabo esta contrastación semestral.

El capítulo 8 y final, se ha incluido con la finalidad de regular los requerimientos mínimos de calidad analítica que deben cumplir los métodos oficiales cuando son desarrollados por los laboratorios, así como también estandarizar el "Procedimiento de Verificación de Desempeño" que se debe aplicar para evidenciar que se cumplen estas exigencias, tanto en los métodos oficiales, como en aquellos métodos de ensayo físico- químicos alternativos que los laboratorios deseen introducir en el futuro. La aplicación de este protocolo es obligatoria y previa a la aplicación rutinaria de las metodologías analíticas en el sistema de autocontrol de la calidad del agua potable. La información asociada al procedimiento, se debe mantener registrada a nivel de laboratorio cuando se apliquen los métodos oficiales, y ser remitida a la Superintendencia cuando se solicite la autorización de uso de algún método físico-químico alternativo. En ambos casos, el laboratorio deberá disponer de la información consolidada, de acuerdo a requerimientos metodológicos, manejo estadístico, informe de resultados y formato para registro, establecidos en el mismo protocolo.

CAPÍTULO 1

ENVASES Y PRESERVANTES PARA RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DE AGUA POTABLE

Las actividades de recolección y posterior manejo de las muestras, son algunos de los aspectos más importantes en la caracterización de calidad de aguas, ya que la confiabilidad de los resultados analíticos finales, dependerá no solo del desempeño de los métodos de ensayo aplicados, sino que también y en forma muy trascendente de la representatividad de la muestra. Este principio implica que la porción de agua recolectada para análisis, debe ser realmente representativa del agua potable o fuente de abastecimiento que se quiera caracterizar y que la muestra debe ser manipulada en forma tal, que no ocurran cambios significativos en su composición antes de la realización de los ensayos. En este sentido es clave considerar que los envases utilizados para el muestreo y transporte de las muestras sean los adecuados, como asimismo que los preservantes utilizados sean los pertinentes para cada tipo de parámetro.

1.1 Envases para las muestras

1.1.1 Selección de los envases

La selección de los envases para el muestreo de agua potable y sus fuentes de captación se basa en el parámetro a determinar, existiendo además otros factores importantes a considerar, entre los que se mencionan como prioritarios: el tamaño y forma para uso práctico; el tipo de boca y tapa para una adecuada eficiencia del sellado; la resistencia a la ruptura, la resistencia a los agentes químicos y a la temperatura y finalmente la posibilidad de limpieza y reutilización.

El material de los envases, debe ser inerte, de manera que no produzca alteraciones en la composición de la muestra, tales como pérdidas por adsorción, volatilización o contaminación por materias extrañas. En general los materiales más utilizados son el vidrio neutro y el polietileno de alta densidad, requiriéndose en algunos casos materiales más específicos como por ejemplo el vidrio ambar o el politetrafluoretileno PTFE, ya sea para el envase mismo o para sus tapas.

Cuando se deba analizar varios parámetros en una misma muestra, se deben recolectar varios envases con volúmenes predeterminados, pudiendo agruparse en función de cumplir los requerimientos paralelamente para el grupo de analitos.

Independientemente de que los envases sean provistos por el mismo laboratorio que realizará los ensayos o sean de propiedad de la entidad de muestreo, deben ser previamente tratados de la forma adecuada para cada analito de interés. Este tratamiento consiste en un correcto lavado, enjuague y esterilización cuando corresponda, sumado al control y registro de cada una de estas actividades.

1.1.2 Lavado y preparación de envases toma muestras

El procedimiento de limpieza de los envases se debe establecer en función del parámetro en que se van a utilizar, además de los requisitos particulares que el propio método analítico pueda definir. Toda esta información debe quedar registrada, de manera de que se pueda, en cualquier momento, hacer un seguimiento del envase en que se ha recolectado una determinada muestra. Con el objeto de lograr la trazabilidad del proceso, por ejemplo se puede asignar a cada partida de envases, un número de lote ó código de identificación y llevar planillas de control por cada fecha en que se haya realizado esta actividad.

Tanto los envases nuevos, como los reutilizados deben ser utilizados exclusivamente para muestras de un mismo tipo de aguas, siendo una buena práctica para evitar contaminaciones cruzadas, destinar separadamente un grupo de envases para un uso específico, como asimismo enjuagar con agua corriente varias veces inmediatamente después de desechar las muestras, mientras se espera aplicar los procedimientos definitivos de limpieza. Se deben desechar aquellos envases con riesgo de producir contaminación o que a simple vista se aprecien contaminados, presenten coloración, mal olor, deterioro del material o del sellado u otros.

El lavado de los envases sus tapas y contratapas, se debe realizar en general con un detergente especializado para uso de laboratorio, seguido de mínimo dos enjuagues con agua corriente en forma abundante, luego por lo menos tres veces con agua para análisis grado reactivo Clase 3 o superior, según NCh 426/2. En el caso particular de los ensayos microbiológicos, el detergente utilizado para la limpieza debe evidenciar ausencia de agentes inhibitorios de la actividad bacteriana. En el caso de ensayos físico-químicos de algunos analitos, los envases requieren de lavados posteriores y adicionales especiales con ácidos o solventes, de manera que se eliminen las sustancias que pudieran interferir en los ensayos.

El secado de los envases toma muestras se debe efectuar a temperatura ambiente o en estufa a una temperatura media según sea respectivamente polietileno o vidrio su material de fabricación, evitar el uso de temperaturas superiores a 60 °C, de manera de prevenir deterioro y/o quebrazón prematura de los envases. Se exceptúan los envases destinados a análisis de algunas sustancias orgánicas que deben ser secados en estufa a 105 °C durante 1 hora, existiendo algunos compuestos orgánicos como por ejemplo los pesticidas organoclorados que pueden requerir incluso temperaturas más altas del orden de 200 - 220 °C por 1 hora. Por esta razón, se debe tomar en cuenta cualquier consideración adicional sobre este particular, que indique el propio método de ensayo.

De manera de evidenciar la ausencia de residuos ácido-base, toda partida de envases y sus accesorios, lavados y secados según procedimiento anterior, debe ser sometida a un control de residuos mediante el ensayo de Azul de Bromotimol u otro equivalente de uso habitual en laboratorios, para un número representativo de piezas, debiendo obtenerse una reacción neutra. La aparición de cualquier indicio de color debido a restos ácidos o restos básicos, dará lugar al rechazo de la partida completa, para la que se debe repetir el ciclo de lavado, hasta obtener control satisfactorio.

Los envases usados en ensayos microbiológicos, deben ser además esterilizados antes de su uso, previa protección del cuello y tapa con una capa de papel aluminio y una capa de papel café kraft. La esterilización, se puede efectuar de dos formas dependiendo del tipo y resistencia del material de fabricación, estas son:

- Por calor seco en horno de esterilización: durante 1 hora a 170 °C ± 10°C, previo agregado del preservante pertinente.

- Por calor húmedo en autoclave: durante 15 minutos a $121^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, previo agregado del preservante pertinente.

Los envases microbiológicos que sean reutilizados, se deben descontaminar antes del reuso, mediante vapor húmedo en autoclave a una temperatura de $121^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por un tiempo no inferior a 30 minutos, para recién poder desechar las muestras originales.

1.2 Preservantes

En general, los métodos de preservación para muestras de agua potable y sus fuentes de captación, se limitan a control de pH, adición de compuestos químicos y refrigeración.

La función de la preservación radica fundamentalmente en evitar o disminuir al máximo posible, las reacciones químicas, físicas y biológicas que se puedan producir durante el transporte y almacenamiento de las muestras en el periodo transcurrido entre su recolección y análisis. Entre estas se mencionan: actividad bacteriana, disolución o precipitación de metales, adsorción, absorción, volatilización etc.

Todos los productos químicos utilizados como preservante deben ser de calidad p.a. y dependiendo del tipo de ensayo y analito a determinar, estos deben ser agregados a los envases, preferentemente como parte de su preparación o bien a las muestras inmediatamente después de la recolección, de manera de comenzar la preservación desde el mismo momento del muestreo.

Los preservantes químicos más comúnmente utilizados en análisis de agua son:

- Acido nítrico (HNO_3)
- Acido sulfúrico (H_2SO_4)
- Acido clorhídrico (HCl)
- Alkali (NaOH)
- Agentes decolorantes (tiosulfato de sodio y otros)
- Agente quelante (EDTA)
- Refrigeración a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

1.3 Requisitos de envases y preservantes

Para asegurar el cumplimiento de las condiciones de envases y preservantes antes señaladas, en la recolección de muestras de agua potable y sus fuentes de captación, se deben aplicar los requerimientos indicados en Tabla 1-1, la que además indica el volumen mínimo de muestra a recolectar para el análisis de cada parámetro de interés.

Tabla 1-1: Requisitos de envases y preservantes

Parámetros	Tipo de envase	Volumen mínimo de muestra (1)	Tipo de preservante químico
Tipo I: Bacteriológicos y turbiedad			
Coliformes totales <i>Escherichia coli</i>	P o V estéril	200 ml	0,1 ml de tiosulfato de sodio al 10 %, por cada 120 ml de muestra para aguas sometidas a cloración. (2) y/o 0,3 ml de solución EDTA al 15 %, por cada 120 ml de muestra en el caso de aguas crudas de fuentes, altas en metales pesados. Llenar el envase solo hasta ¾ de su capacidad para permitir la existencia de cámara de aire.
Turbiedad	P o V	100 ml	No requiere, se puede tomar una alícuota del mismo envase de muestra bacteriológica.
Tipo II :Elementos esenciales			
Cobre	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Cromo total	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Fluoruro	P	100 ml	No requiere
Hierro	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Magnesio	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Manganeso	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Selenio	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Cinc	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Tipo II:Elementos no esenciales			
Arsénico	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Cadmio	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Cianuro	P	300 ml	$NaOH$, pH > 12
Mercurio	P(A) o V (A)	500 ml	HNO_3 exento de Hg, pH < 2
Nitrato	P o V	100 ml	No requiere si se analiza dentro de 24 hrs Si se almacena, agregar 2 ml. de H_2SO_4
Nitrito	P o V	100 ml	No requiere.
Plomo	P(A) o V (A)	1 L	HNO_3 , pH < 2
Tipo II :Sustancias orgánicas			
Tetracloroetano	V /PTFE	100 ml	HCl , pH 1- 2 y 0,1 gr. ácido ascórbico si hay cloro residual. (3)
Benceno -Tolueno - Xilenos	V /PTFE	100 ml	HCl , pH 1- 2 y 0,1 gr. ácido ascórbico si hay cloro residual. (3)
Tipo II : Plaguicidas			
DDT+ DDD+ DDE Lindano Metoxicloro	Va (S) /PTFE	100 ml	Si la muestra contiene cloro residual, neutralizar con gotas de tiosulfato de sodio, en solución concentrada, evitando alterar el volumen inicial de la muestra.
2,4 D Pentaclorofenol	V/PTFE	300 ml	Si la muestra contiene cloro residual, neutralizar con gotas de tiosulfato de sodio, en solución concentrada, evitando alterar el volumen inicial de la muestra.

Tabla 1-1: Requisitos de envases y preservantes (continuación)

Parámetros	Tipo de envase	Volumen mínimo de muestra (1)	Tipo de preservante químico
Tipo II: Productos secundarios de desinfección			
Monocloramina	P o V	En terreno 200 ml (análisis en lab.)	No requiere
Dibromoclorometano Bromodichlorometano Tribromometano Triclorometano	V/PTFE	100 ml	HCl, pH entre 1-2 unidades, además de 0,1 gr. de ácido ascórbico si hay cloro residual. (3)
Tipo III: Elementos radiactivos Determinado por la autoridad competente			
Tipo IV : Físicos			
Color verdadero	V	500 ml	No requiere
Olor	V	500 ml	No requiere, se debe llenar el envase
Sabor	V	500 ml	No requiere, se debe llenar el envase
Tipo IV : Inorgánicos			
Amoniaco	P	100 ml	H_2SO_4 , pH < 2
Cloruros	P o V	100 ml	No requiere
pH	P o V	En terreno 100 ml (análisis en lab.)	No requiere
Sulfatos	P o V	100 ml	No requiere
Sólidos disueltos totales	P o V	200 ml	No requiere
Tipo IV : Orgánicos			
Compuestos fenólicos	V	500 ml	H_2SO_4 , pH < 2
Tipo V : Parámetros de desinfección			
Cloro residual libre	Recolección directa No se usa envase	En terreno	No requiere
<p>(1): En algunos casos, como por ejemplo metales o parámetros físicos, con el volumen indicado en esta tabla, se pueden determinar todos los elementos que requieran de un mismo preservante. (2): Este volumen de solución neutraliza hasta 15 mg/L de cloro residual. (3): Alternativamente se puede usar tiosulfato de sodio como agente decolorante.</p>			
Nota – Si el método de ensayo establece alguna condición adicional, ésta debe ser considerada.			
P	:	Polietileno de alta densidad.	
V	:	Vidrio neutro.	
P(A) o V (A)	:	Envase enjuagado con ácido nítrico 1+1.	
Va (S)	:	Vidrio neutro color ámbar, lavado con el mismo solvente utilizado para el ensayo.	
V/PTFE	:	Vidrio neutro, provisto de tapa rosca que disponga de septa de silicona recubierta de politetrafluoretileno.	

CAPÍTULO 2

CONDICIONES DE PRESERVACIÓN Y TIEMPOS MÁXIMOS DE ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA POTABLE

Tan importante como que los envases y preservantes destinados a la recolección de muestras sean los correctos, es minimizar el tiempo transcurrido entre la recolección y el análisis de las muestras, siendo este un aspecto crítico en el monitoreo de calidad de aguas. En este periodo están incluidos tanto el tiempo de transporte, como el de almacenamiento al interior del laboratorio en espera de los ensayos; en caso de que ese tiempo sea prolongado existe riesgo de que ocurran una serie de cambios en la composición original de la muestra, dando lugar a resultados erróneos de los ensayos practicados.

Es por tanto necesario para algunos parámetros, considerar la preservación de las muestras, la que se aplica para retardar los cambios químicos, físicos y biológicos que inevitablemente ocurren después de su extracción. Esta preservación se puede realizar por diferentes técnicas, tal como se mencionó en el capítulo anterior, siendo lo relevante que se efectúe desde el mismo momento de la recolección.

2.1 Condiciones de preservación de muestras

La forma más común de preservar muestras de aguas, es la refrigeración y el agregado de reactivos químicos específicos como ácidos, bases, agentes decolorantes o agentes quelantes, según sea el tipo de parámetro, ya que bajo estas condiciones la mayoría de las muestras tienen una estabilidad aceptable.

La técnica de preservación mediante refrigeración se debe aplicar durante la recolección y el transporte, como también en la mayoría de los casos en el laboratorio mientras las muestras están en espera de ser ensayadas, la temperatura de refrigeración debe ser entre 1 y 4 °C para muestras bacteriológicas y de $4 \pm 2^\circ\text{C}$ para muestras físico-químicas, evitando la congelación en ambos casos. Para verificar el cumplimiento de estos requisitos, es necesario implementar un sistema de control de tiempo y un sistema de registro de temperaturas del interior de las cajas aislantes o coolers donde se transportan las muestras. El control de temperatura debe ser idealmente en forma continua durante toda la campaña de muestreo incluido el transporte, lo mismo que permanentemente en el refrigerador o cámara de frío del laboratorio. Si el control continuo no es posible en el terreno, también es permitido utilizar termómetros de máxima y mínima o bien una "muestra testigo" que acompañe a las muestras en estudio durante todo el periodo de transporte, de tal manera de evidenciar mediante algunas de estas vías, el cumplimiento del respectivo requisito de temperatura.

2.2 Tiempo máximo de almacenamiento entre recolección y análisis

El tiempo de almacenamiento afecta en mayor medida a algunas determinaciones, ya sea por pérdidas debidas a adsorción en las paredes de los envases, intercambios iónicos, precipitación, solubilización, actividad microbiana u otra serie de reacciones. Este tiempo se debe reducir al mínimo posible, siendo necesario incluso que algunos análisis sean realizados en terreno, en el mismo momento del muestreo.

Para el caso de los ensayos que por su complejidad o especialización se deben necesariamente efectuar en el laboratorio, el ideal es que se ejecuten en forma inmediata luego del ingreso de las muestras, lo que en la realidad muchas veces se hace impracticable. Por esta razón es que, sumado a las técnicas de preservación, se debe limitar el tiempo máximo de almacenamiento, el que dependerá de las características y naturaleza de la muestra y de la estabilidad de cada analito en particular.

2.3 Requisitos de tiempo máximo de almacenamiento y condiciones de preservación

Las condiciones de preservación requeridas para las muestras de agua potable y sus fuentes de captación, en función de cada parámetro y el tiempo máximo permitido entre la recolección y el análisis, se ha definido en Tabla 2-1.

El tiempo de preservación, se contabiliza desde el minuto de la recolección hasta la ejecución del análisis. Para evidenciar el cumplimiento de los tiempos máximos permitidos, se debe registrar la fecha y hora de recolección de las muestras, así como también la fecha y hora de realización de los ensayos.

Tabla 2-1: Requisitos de tiempo máximo de almacenamiento y condiciones de preservación de muestras.

Parámetros	Tiempo máximo de almacenamiento (1)	Condiciones de preservación (2)
Tipo I: Bacteriológicos y turbiedad		
Coliformes totales <i>Escherichia coli</i>	20 horas (3)	Mantener muestras bacteriológicas refrigeradas durante el transporte, a $T^{\circ} \leq 10^{\circ} C$ evitando el congelamiento. Una vez recibidas en laboratorio refrigerar entre $1-4^{\circ} C$, salvo si se analizan inmediatamente.
Turbiedad	analizar a la brevedad, máx. 20 horas	refrigeración
Tipo II :Elementos esenciales		
Cobre	1 mes	pH < 2
Cromo total	1 mes	pH < 2
Fluoruro	28 días	refrigeración
Hierro	1 mes	pH < 2
Magnesio	1 mes	pH < 2
Manganeso	1 mes	pH < 2
Selenio	1 mes	pH < 2
Cinc	1 mes	pH < 2
Tipo II:Elementos no esenciales		
Arsénico	1 mes	pH < 2
Cadmio	1 mes	pH < 2
Cianuro	analizar a la brevedad, máx.14 días	pH > 12 refrigeración y oscuridad
Mercurio	1 mes	pH < 2
Nitrito	24 horas	refrigeración
	48 horas	refrigeración y agregar 2 ml. de H_2SO_4
Nitrito	analizar a la brevedad, máx 48 horas	refrigeración
Plomo	1 mes	pH < 2
Tipo II :Sustancias orgánicas		
Tetracloroetano	analizar a la brevedad, máx 7 días	pH 1- 2 y refrigeración
Benceno -Tolueno - Xilenos	analizar a la brevedad, máx 7 días	pH 1- 2 y refrigeración
Tipo II : Plaguicidas		
DDT+ DDD+ DDE Lindano Metoxicloro	72 horas	refrigeración y agente descolorante
2,4 D Pentaclorofenol	72 horas	refrigeración y agente descolorante

Tabla 2-1: Requisitos de tiempo máximo de almacenamiento y condiciones de preservación de muestras (continuación).

Parámetros	Tiempo máximo de almacenamiento (1)	Condiciones de preservación (2)
Tipo II: Productos secundarios de desinfección		
Monocloramina	analizar a la brevedad, máximo 24 horas ² Los servicios de agua potable que presenten amoníaco como parámetro crítico, deberán analizar en terreno, antes de 15 min.	refrigeración
Dibromoclorometano Bromodichlorometano Tribromometano Triclorometano	analizar a la brevedad, máx 7 días	pH 1- 2 y refrigeración
Tipo III:Elementos radiactivos Determinado por la autoridad competente		
Tipo IV : Físicos		
Color verdadero	24 horas	refrigeración
Olor	24 horas	refrigeración
Sabor	24 horas	refrigeración
Tipo IV : Inorgánicos		
Amoniaco	7 días	pH < 2 y refrigeración
Cloruros	28 días	refrigeración
pH	de inmediato	en terreno Si en algún caso particular, se determina en laboratorio, debe informarse como tal.
Sulfatos	28 días	refrigeración
Sólidos disueltos totales	de preferencia 24 horas, máximo 7 días	refrigeración
Tipo IV :Orgánicos		
Compuestos fenólicos	28 días	pH < 2 y refrigeración
Tipo V : Parámetros de desinfección		
Cloro residual libre	de inmediato	en terreno
<p>(1): El requisito se verifica si se registra fecha y hora de recolección, además de fecha y hora de análisis. (2): Refrigeración de muestras para ensayos F-Q, durante el transporte o almacenamiento en laboratorio $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$, evitando el congelamiento. (3): En casos calificados por la autoridad competente, se podrá aceptar máximo 30 hrs., indicando condiciones de transporte.</p> <p>Nota: Si el método de ensayo establece alguna condición adicional, esta debe ser considerada.</p>		

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO I (MICROBIOLÓGICOS Y TURBIEDAD)

- ME-01-2007:Determinación de *Escherichia coli* mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por Método de Tubos Múltiples (NMP).
- ME-02-2007:Determinación de *Escherichia coli* mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por Método de Filtración por Membrana (FM).
- ME-03-2007:Determinación de Turbiedad por Método Nefelométrico.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 01:

Determinación de *Escherichia coli* mediante medio EC-MUG, como complemento a la Norma Chilena oficial NCh 1620/1: Determinación de Coliformes Totales - Parte 1: Método de Tubos Múltiples (NMP).

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de análisis establece una metodología para la verificación de *Escherichia coli* en aguas, a partir de los coliformes totales determinados por (NMP) mediante el método de los Tubos Múltiples (ver NCh 1620/1).

1.2 Este método confirma la presencia/ausencia de *Escherichia coli* en el agua al traspasar un inóculo desde los tubos positivos de la etapa presuntiva en caldo Lauril sulfato triptosa o caldo Lactosado, a medio EC-MUG después de incubar a 44.5°C durante 24 horas o menos.

1.3 Este método complementario, es aplicable para verificar el cumplimiento del requisito de ausencia de *Escherichia coli* en agua potable, establecido en NCh 409/1 Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2- Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 NCh 1620/1 -Of. 1984. Agua potable. Determinación de bacterias coliformes totales. Parte 1: Método de tubos múltiples (NMP).

2.5 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005. Part. 9221-F: EC-MUG.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la capacidad que posee la enzima β -D-glucuronidasa presente en la bacteria *E. coli*, para hidrolizar el sustrato fluorogénico 4-metil umberiferil- β -D-glucuronido (MUG), liberando el fluorógeno, cuando crece en el medio EC-MUG a 44.5°C dentro de 24± 2 hr., o menos.

3.2 La fluorescencia es detectada por la aparición de una coloración azul brillante al aplicar luz ultravioleta de longitud de onda larga en la oscuridad, usando una lámpara de 4 W a 6 W.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Coliformes totales: Grupo de bacterias aerobias y anaerobias facultativas Gram negativo, no formadoras de esporas, que fermentan la lactosa con producción de gas a 35°C ± 0.5°C dentro de 48 h de acuerdo a NCh 1620/1.

4.3 *Escherichia coli*: Es un miembro del grupo de bacterias coliformes. Para el ensayo en medio con EC-MUG se define como las especies de bacterias coliformes que poseen la enzima β -D-glucuronidasa capaz de hidrolizar el sustrato fluorogénico 4-metilumberiferil β -D-glucuronido, con la correspondiente liberación del fluorógeno y crecimiento en el medio EC-MUG a 44.5°C dentro de 24 hr. o menos.

4.4 Fluorescencia: Luminosidad que tienen algunas sustancias mientras reciben excitación de ciertas radiaciones.

4.5 Técnica de tubos múltiples: método cuantitativo para estimar la concentración de bacterias presentes en el agua, mediante la inoculación de una serie de tubos en concentraciones decimales decrecientes de la muestra, en un medio de cultivo adecuado, las cuales se incuban en condiciones de tiempo y temperatura determinados (ver NCh 1620/1).

5. REACTIVOS, SOLUCIONES Y MEDIOS DE CULTIVO

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1 Reactivos

5.1.1 Agua para análisis grado reactivo, clase 4 según NCh 426/2. Exenta de sustancias tóxicas o nutrientes que puedan influir en el desarrollo o supervivencia de los microorganismos.

5.2 Soluciones

No procede

5.3 Medios de cultivo

5.3.1 Medio EC-MUG

5.3.1.1 Composición del medio de cultivo EC-MUG

Peptona de caseína	20.0 g
Lactosa	5.0 g
Mezcla de sales biliares o sales biliares N° 3	1.5 g
Cloruro de sodio, NaCl	5.0 g
Fosfato dipotásico monohidrogenado, K_2HPO_4	4.0 g
Fosfato monopotásico dihidrogenado, KH_2PO_4	1.5 g
4-metilumbiferil - β -D-glucuronido	0.05 g
Agua grado reactivo	1 L

pH 6.9 ± 0.2 a 25°C después de esterilizar 15 min a 121°C .

5.3.1.2 Preparación del medio de cultivo EC-MUG

El medio de cultivo deshidratado listo para uso, se encuentra en el mercado y se expende con certificación. Pesar la cantidad específica indicada en el frasco de medio EC-MUG, rehidratar sobre 1 L de agua para análisis grado reactivo clase 4. Agitar para disolver, calentar para total disolución, dispensar 10 mL en tubos de ensayo conteniendo tubos Durham en su interior, tapar y esterilizar en autoclave por 15 minutos a 121°C .

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Asas de níquel o platino iridio

6.2 Autoclave, regulable a $121 \pm 2^\circ\text{C}$.

6.3 Balanza de precisión, con sensibilidad de 1 mg.

6.4 Baño termoregulado, regulable a $44.5^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$.

6.5. Estufa de incubación, regulable a $35^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$.

6.6 Horno de esterilización, regulable a $170^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$.

6.7 Lámpara de luz ultravioleta de onda larga (rango 365-366 nm), conteniendo una ampolla de 4 o 6 W.

6.8 pHmetro, con resolución de 0.1 unidades en el rango de 0 a 14.

6.9 Recipiente para esterilizar placas de vidrio, con tapa, cilíndrico, de acero inoxidable resistente al calor

6.10 Tubos de ensayo autoclavables con tapa, de 16mm x 150 mm.

6.11 Tubos Durham, de diámetro no inferior al 40% del diámetro del tubo de ensayo, debiendo quedar completamente lleno y sumergido en el medio de cultivo.

6.12 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, gradillas para los tubos y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Las muestras de agua potable se analizan para estimar la concentración de coliformes totales según lo dispuesto en la norma chilena NCh 1620/1.

7.1.2 Como complemento a la etapa anterior, se aplica el procedimiento de verificación en medio EC-MUG definido en este documento, para identificar la presencia/ausencia de *Escherichia coli*. Para ello, traspasar una asada de todos los tubos de fermentación positivos del ensayo presuntivo (NCh 1620/1) a tubos conteniendo medio EC-MUG.

7.1.3 En caso de que existan tubos que presenten crecimiento sin producción de gas también deben ser traspasados a medio EC-MUG.

7.1.4 Incubar en baño termoregulado a 44.5 ± 0.2 °C por 24 horas. Colocar todos los tubos inoculados en EC-MUG en el baño termoregulado dentro de los 30 minutos desde su inoculación.

7.1.5 Transcurrido el periodo de incubación retirar todos los tubos del baño termoregulado y desechar los que no presenten desarrollo bacteriano.

7.1.6 Someter los tubos de EC-MUG que presenten crecimiento, bajo la lámpara de luz UV de onda larga (365-366 nm) en oscuridad y observar si se produce fluorescencia.

7.1.7 Registrar como positivos a todos los tubos EC-MUG inoculados que presenten fluorescencia azul brillante.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

Por cada set de análisis realizar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.1 Control de blanco reactivo

Corresponde al agua tamponada utilizada para la dilución decimal de las muestras, efectuada en la primera etapa del ensayo (ver NCh 1620/1)

7.2.2 Control de blanco de medio de cultivo

Corresponde a 1 tubo de medio de cultivo EC-MUG sin inocular que se incuba a $44,5 \pm 0,2$ °C por 24 h., en conjunto con las muestras. Este control es necesario para evitar confusión de una respuesta positiva ante una posible auto fluorescencia del medio.

7.2.3 Control de muestra duplicada

Corresponde a las mismas muestras en duplicado sembradas en la primera etapa de determinación de coliformes totales según NCh 1620/1, a las que en caso de desarrollo bacteriano, se debe continuar con la verificación de presencia/ausencia de *E. coli*.

7.2.4 Control de productividad y selectividad

Realizar por cada set de ensayos, cultivos en paralelo con las siguientes cepas patrón:

- a) Productividad Control positivo: *Escherichia coli* MUG positivo (ej. ATCC 25922)
- b) Selectividad Control negativo: *Enterobacter aerogenes* MUG negativo (ej. ATCC 13048)
- c) Selectividad Control negativo: *Klebsiella pneumoniae* termotolerante (44,5 °C), MUG negativo (ej. ATCC 13883).

7.3 Verificación adicional

Verificar la presencia de *E. coli* en medio EC-MUG ante la siguiente situación:

- a) Tubos crecidos sin producción de gas en caldo lauril sulfato triptosa o caldo lactosado. En caso de registrar tubos MUG positivo, corresponderían a cepas *E. coli* anaerogénicas.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

8.1.1 Si el resultado de este ensayo de verificación es positivo para la producción de fluorescencia se expresa como:

Presencia (P) de *Escherichia coli*

Se considera un resultado positivo aunque un solo tubo traspasado a EC-MUG por muestra produzca fluorescencia.

8.1.2 Si el resultado de este ensayo de verificación no presenta fluorescencia o ésta es muy débil se expresa como:

Ausencia (A) de *Escherichia coli*

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de calidad del método señalado en 7.2, con sus respectivos criterios de precisión entre muestras duplicadas y resultado satisfactorio para el control de cepas patrón. Adicionalmente el control de blanco reactivo y control de blanco de medio de cultivo no debe acusar ningún tipo de crecimiento bacteriano y ausencia de fluorescencia.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Algunas especies de *Salmonella* y *Shigella* pueden hidrolizar el MUG y producir fluorescencia produciendo falsos positivos (12.4), pero esta interferencia no es influyente para el caso de control de agua potable.

9.2 La presencia de *Proteus vulgaris*, en relación 10.000/1 respecto a *E.coli*, suprime la producción de gas por los coliformes al crecer en medio LT-MUG (reacción falso-positiva), pero no inhibe la fluorescencia debida a *E.coli*. (12.4)

9.3 No se detectan cepas de *E. coli* MUG negativas por este procedimiento (12.4 y 12.5).

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Sensibilidad del método

1 unidad viable de *Escherichia coli* produce fluorescencia cuando crece en medio con MUG. La concentración de 1 unidad viable de *E.coli* para producir fluorescencia, después de 20 horas de incubación a 35°C, es de aproximadamente 10^7 a 10^8 células por ml. (12.4).

10.2 Precisión

No procede por ser un método de presencia ausencia

No se detectan muestras falso negativas para *E. coli* en medio EC-MUG (ref.12.8).

10.3 Exactitud

No procede por ser un método de presencia ausencia

Un 97% de cepas de *E. coli*, examinadas por Killian y Büllow produjeron β -D-glucuronidasa, mientras que la gran mayoría de las otras *Enterobacteriaceae* no poseían la enzima (12.3).

11. INFORME

El informe del análisis debe contener la información siguiente:

- a) la identificación precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) la referencia a este método de ensayo;
- d) cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Diccionario de la lengua española. Real Academia Española, vigésima primera edición.

12.2 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 9221-F: EC-MUG.

12.3 Killian M., and Büllow P. 1976. Rapid diagnosis of *Enterobacteriaceae*. I. Detection of bacterial glycosidases. Acta Pathol. Microbiol. Scand. Sect. B 84:245-251

12.4 Feng P, and P. Hartman 1982. Fluorogenic assay for immediate confirmation of *E. coli*. Appl. Environ. Microbiol. Vol 43: 1320-1329.

12.5 Dufour A.P. 1977. *Escherichia coli*: The fecal coliform. In: *Bacterial Indicators. Health Hazards Associated with Water*. Eds. A.W, Hoadley and B. J. Dutka. pp: 48-58. ASTM Special Technical Publication 635. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. Pa. USA.

12.6 Rice E.W., Allen M.J., Brenner D.J. and Edberg S.C. 1991. Assay for β -Glucuronidase in species of the genus *Escherichia coli* and its applications for drinking water analysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 57 (2): 592-593.

12.7 Ashbolt N.J., Grabow W.O.K. and Snozzi M. 2002. Indicators of microbial water quality. In: *Water Quality Guidelines, Standards and Health: Assessment of Risk and Risk Management for water-related Infectious Disease*. Eds. L.Fewtrell and J. Bartram. : 289-316. IWA Publishing, London.

12.8. Ekholm F.D., and Hirshfield F. 2001. Rapid methods to enumerate *Escherichia coli* in foods using 4-methylumbelliferyl-beta-D-glucuronide. In: *Journal of AOAC International (Association of Official Analytical Chemists)*, Vol. 84 (2):407-415.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 02:

Determinación de *Escherichia coli* mediante medio EC-MUG, como complemento a la Norma Chilena oficial NCh 1620/2: Determinación de Coliformes Totales - Parte 2: Método de Filtración por membrana (FM).

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de análisis establece una metodología para la verificación de *Escherichia coli* en aguas, a partir de los coliformes totales determinados en medio m-Endo mediante la técnica de filtración por membrana (ver NCh 1620/2).

1.2 Este método confirma la presencia/ausencia de *Escherichia coli* en el agua al traspasar colonias de coliformes totales típicas y atípicas desarrolladas en medio m-Endo, a medio EC-MUG dentro de 24 horas o menos.

1.3 Este método complementario, es aplicable para verificar el cumplimiento del requisito de ausencia de *Escherichia coli* en agua potable establecido en NCh 409/1 Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 NCh 1620/2 -Of. 1984. Agua potable. Determinación de bacterias coliformes totales. Parte 2: Método de filtración por membrana (FM).

2.5 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005. Part. 9221-F: EC-MUG.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la capacidad que posee la enzima β -D-glucuronidasa presente en la bacteria *E. coli*, para hidrolizar el sustrato fluorogénico 4-metil umberiferil- β -D-glucuronido (MUG), liberando el fluorógeno, cuando crece en el medio EC-MUG a 44.5°C dentro de 24 \pm 2 hr. , o menos.

3.2 La fluorescencia es detectada por la aparición de una coloración azul brillante al aplicar luz ultravioleta de longitud de onda larga en la oscuridad, usando una lámpara de 4 W a 6 W.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Coliformes totales: Grupo de bacterias aerobias y anaerobias facultativas Gram negativo, no formadoras de esporas, que producen colonias rojas con brillo verde dorado metálico dentro de 24 \pm 2hr. de incubación a 35°C en medio m-Endo de acuerdo a NCh 1620/2.

4.3 *Escherichia coli*: Es un miembro del grupo de bacterias coliformes. Para el ensayo en medio con EC-MUG se define como las especies de bacterias coliformes que poseen la enzima β -D-glucuronidasa capaz de hidrolizar el sustrato fluorogénico 4-metilumberiferil β -D-glucuronido, con la correspondiente liberación del fluorógeno y crecimiento en el medio EC-MUG a 44.5°C dentro de 24 hr. o menos.

4.4 Fluorescencia: Luminosidad que tienen algunas sustancias mientras reciben excitación de ciertas radiaciones.

4.5 Técnica de filtración por membrana: método cuantitativo para evaluar la concentración de bacterias en el agua mediante la filtración de volúmenes determinados de la muestra a través de una membrana capaz de retener las bacterias presentes. Esta membrana se incuba sobre un medio de cultivo, en condiciones de tiempo y temperatura determinados (ver NCh 1620/2).

5. REACTIVOS, SOLUCIONES Y MEDIOS DE CULTIVO

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1 Reactivos

5.1.1 Agua para análisis grado reactivo, clase 4 según NCh 426/2. Exenta de sustancias tóxicas o nutrientes que puedan influir en el desarrollo o supervivencia de los microorganismos.

5.2 Soluciones

No procede

5.3 Medios de cultivo

5.3.1 Medio EC-MUG

5.3.1.1 Composición del medio de cultivo EC-MUG

Peptona de caseína	20.0	g
Lactosa	5.0	g
Mezcla de sales biliares o sales biliares N° 3	1.5	g
Cloruro de sodio, NaCl	5.0	g
Fosfato dipotásico monohidrogenado, K ₂ HPO ₄	4.0	g
Fosfato monopotásico dihidrogenado, KH ₂ PO ₄	1.5	g
4-metilumbiferil - β-D-glucuronido	0.05	g
Agua grado reactivo	1	L

pH 6.9 ± 0.2 a 25 °C después de esterilizar 15 min a 121 °C.

5.3.1.2 Preparación del medio de cultivo EC-MUG

El medio de cultivo deshidratado listo para uso, se encuentra en el mercado y se expende con certificación. Pesar la cantidad específica indicada en el frasco de medio EC-MUG, rehidratar sobre 1 L de agua para análisis grado reactivo clase 4. Agitar para disolver, calentar para total disolución, dispensar 10 mL en tubos de ensayo conteniendo tubos Durham en su interior, tapar y esterilizar en autoclave por 15 minutos a 121 °C.

5.3.2 Agar Mac Conkey

5.3.2.1 Composición del medio de cultivo Agar Mac Conkey

Peptona	17	g
Proteosa peptona	3	g
Lactosa	10	g
Sales biliares	1.5	g
Cloruro de sodio NaCl	5	g
Agar	13.5	g
Rojo neutro	0.03	g
Cristal violeta	0.0001	g
Agua grado reactivo	1	L

pH 7,1 ± 0,2 a 25 °C después de la esterilización 15 min. a 121 °C.

5.3.2.2 Preparación del medio

El medio de cultivo deshidratado listo para uso, se encuentra en el mercado y se expende con certificación. Pesar la cantidad específica indicada en el frasco, rehidratar sobre 1 L de agua para análisis grado reactivo clase 4. Mezclar y calentar a ebullición para disolver. Esterilizar en autoclave durante 15 minutos a 121 °C. Después de la esterilización temperar el agar y verter 15 mL en placas de petri (100 x 15 mm). Dejar solidificar y usar de inmediato o guardar hasta 2 semanas a 4 °C, sellando la tapa de la placa con papel parafilm, y guardar en bolsas plásticas selladas.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Asas o agujas de nicrón o platino iridio

6.2 Autoclave, regulable a 121 ± 2 °C.

6.3 Balanza de precisión, con sensibilidad de 1 mg.

6.4 Baño termoregulado, regulable a $44.5 \text{ °C} \pm 0.2 \text{ °C}$.

6.5. Estufa de incubación, regulable a $35 \text{ °C} \pm 0.5 \text{ °C}$.

6.6 Horno de esterilización, regulable a $170 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$.

6.7 Lámpara luz ultravioleta de onda larga (rango 365-366 nm), con una ampolleta de 4 o 6 W.

6.8 Microscopio estereoscópico binocular o lupa, con magnificación de 10X o 15X (optativo).

6.9 pHmetro, con resolución de 0.1 unidades en el rango de 0 a 14.

6.10 Placas de Petri, estériles de 100 x 15 mm.

6.11 Recipiente para esterilizar placas de vidrio, con tapa, cilíndrico, de acero inoxidable resistente al calor

6.12 Tubos de ensayo autoclavables con tapa, de 16mm x 150 mm.

6.13 Tubos Durham, de diámetro no inferior al 40% del diámetro del tubo de ensayo, debiendo quedar completamente lleno y sumergido en el medio cde cultivo.

6.14 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Las muestras de agua potable se analizan para determinar la cuantificación de coliformes totales según lo dispuesto en la norma chilena NCh 1620/2.

7.1.2 Como complemento a la etapa anterior, se aplica el procedimiento de verificación en medio EC-MUG definido en este documento, para identificar la presencia/ausencia de *Escherichia coli*. Para ello, traspasar desde la membrana mediante un asa de aguja y por separado, a lo menos 5 colonias aisladas típicas (rosadas a rojo oscuro con brillo metálico superficial) y 5 colonias atípicas (rojo oscuro, mucosas o nucleadas sin brillo), a tubos conteniendo medio EC-MUG.

7.1.3 En caso que el desarrollo bacteriano sobre la membrana sea inferior al número de colonias típicas y/o atípicas indicadas en el punto anterior, se deberán traspasar todas las colonias de cada tipo.

7.1.4 Incubar en baño termorregulado a 44.5 ± 0.2 °C por 24 horas. Colocar todos los tubos inoculados en EC-MUG en el baño termoregulado dentro de los 30 minutos desde su inoculación.

7.1.5 Transcurrido el periodo de incubación retirar todos los tubos del baño y desechar los que no presenten desarrollo bacteriano.

7.1.6 Someter los tubos de EC-MUG que presenten crecimiento, bajo la lámpara de luz UV de onda larga (365-366 nm) en la oscuridad y observar si se produce fluorescencia.

7.1.7 Registrar como positivos a todos los tubos EC-MUG inoculados con colonias típicas y atípicas aisladas, que presenten fluorescencia azul brillante.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

Por cada set de análisis realizar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.1 Control de blanco reactivo

Corresponde al agua de dilución utilizada para la humectación de las membranas y lavado entre las filtraciones de las distintas muestras, efectuado en la primera etapa del ensayo (ver NCh 1620/2)

7.2.2 Control de blanco de medio de cultivo

Corresponde a 1 tubo de medio de cultivo EC-MUG sin inocular que se incuba a $44,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por 24 h., en conjunto con las muestras. Este control es necesario para evitar confusión de una respuesta positiva, ante una posible auto fluorescencia del medio.

7.2.3 Control de muestra duplicada

Corresponde a las mismas muestras en duplicado sembradas en la primera etapa de cuantificación de coliformes totales según NCh 1620/2, a las que en caso de desarrollo bacteriano, se debe continuar con la verificación de presencia/ausencia de *E. coli*.

7.2.4 Control de productividad y selectividad

Realizar por cada set de ensayos, cultivos en paralelo con las siguientes cepas patrón:

- a) Productividad Control positivo: *Escherichia coli* MUG positivo (ej. ATCC 25922)
- b) Selectividad Control negativo: *Enterobacter aerogenes* MUG negativo (ej. ATCC 13048)
- c) Selectividad Control negativo: *Klebsiella pneumoniae* termotolerante ($44,5^\circ\text{C}$), MUG negativo (ej. ATCC 13883).

7.3 Verificación adicional

Se debe realizar, en el caso de presentarse cualquiera de las siguientes situaciones:

- a) crecimiento confluyente de colonias sobre la membrana crecida en m-Endo
- b) cuando el número de colonias es mayor a 200 (coliformes)
- c) colonias no son distinguibles

En tales casos, aislar en placas de agar MacConkey, por separado, colonias confluentes y si es posible colonias típicas y atípicas de coliformes desde la membrana, incubar a $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, para purificar las cepas. Una vez crecidas traspasar desde cada placa, colonias aisladas a tubos con medio EC-MUG mediante una aguja de inoculación. Seguir luego el mismo procedimiento señalado en 7.1.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

8.1.1 Si el resultado de este ensayo de verificación es positivo para la producción de fluorescencia se expresa como:

Presencia (P) de *Escherichia coli*

8.1.2 Si el resultado de este ensayo de verificación no presenta fluorescencia o ésta es muy débil se expresa como:

Ausencia (A) de *Escherichia coli*

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de calidad del método señalado en 7.2, con sus respectivos criterios de precisión entre muestras duplicadas y resultado satisfactorio para el control de cepas patrón. Adicionalmente el control de blanco reactivo y control de blanco de medio de cultivo no debe acusar ningún tipo de crecimiento bacteriano y ausencia de fluorescencia.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Algunas especies de *Salmonella* y *Shigella* pueden hidrolizar el MUG y producir fluorescencia produciendo falsos positivos (12.4), pero esta interferencia no es influyente para el caso de control de agua potable.

9.2 La presencia de *Proteus vulgaris*, en relación 10.000/1 respecto a *E.coli*, suprime la producción de gas por los coliformes al crecer en medio LT-MUG (reacción falso-positiva), pero no inhibe la fluorescencia debida a *E.coli*. (12.4)

9.3 No se detectan cepas de *E. coli* MUG negativas por este procedimiento (12.4 y 12.6)

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Sensibilidad del método

1 unidad viable de *Escherichia coli* es capaz de producir fluorescencia cuando crece en medio con MUG. La concentración de 1 unidad viable de *E.coli* para producir fluorescencia, después de 20 horas de incubación a 35°C , es de aproximadamente 10^7 a 10^8 células por ml. (12.4)

10.2 Precisión

No procede por ser un método de presencia ausencia

No se detectan muestras falso negativas para *E. coli* en medio EC-MUG (12.8)

10.3 Exactitud

No procede por ser un método de presencia ausencia

Un 97% de cepas de *E. coli*, examinadas produjeron β -D-glucuronidasa, mientras que la gran mayoría de las otras *Enterobacteriaceae* no poseían la enzima (12.3).

11. INFORME

El informe del análisis debe contener la información siguiente:

- a) la identificación precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) la referencia a este método de ensayo;
- d) cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Diccionario de la lengua española. Real Academia Española, vigésima primera edición.

12.2 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 9221-F: EC-MUG.

12.3 Killian M., and Büllow P. 1976. Rapid diagnosis of *Enterobacteriaceae*. I. Detection of bacterial glycosidases. Acta Pathol. Microbiol. Scand. Sect. B 84:245-251

12.4 Feng P, and P. Hartman 1982. Fluorogenic assay for immediate confirmation of *E. coli*. Appl. Environ. Microbiol. Vol 43: 1320-1329.

12.5 Dufour A.P. 1977. *Escherichia coli*: The fecal coliform. In: *Bacterial Indicators. Health Hazards Associated with Water*. Eds. A.W, Hoadley and B. J. Dutka. pp: 48-58. ASTM Special Technical Publication 635. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. Pa. USA.

12.6 Rice E.W., Allen M.J., Brenner D.J. and Edberg S.C. 1991. Assay for β -Glucuronidase in species of the genus *Escherichia coli* and its applications for drinking water analysis. Applied and Environmental Microbiology, 57 (2): 592-593.

12.7 Ashbolt N.J., Grabow W.O.K. and Snozzi M. 2002. Indicators of microbial water quality. In: *Water Quality Guidelines, Standards and Health: Assessment of Risk and Risk Management for water-related Infectious Disease*. Eds. L.Fewtrell and J. Bartram. : 289-316. IWA Publishing, London.

12.8. Ekholm F.D., and Hirshfield F. 2001. Rapid methods to enumerate *Escherichia coli* in foods using 4-methylumbelliferyl-beta-D-glucuronide. In: Journal of AOAC International (Association of Official Analytical Chemists), Vol. 84 (2):407-415.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 03: Determinación de Turbiedad por Método Nefelométrico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de turbiedad en aguas mediante nefelometría.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de turbiedad, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2130-B: Nephelometric Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la comparación instrumental de la intensidad de la luz dispersada por una muestra problema y la intensidad de la luz dispersada por una muestra patrón de referencia, bajo las mismas condiciones.

3.2 Se utiliza como patrón de referencia, el polímero "Formazina", cuya turbiedad a una concentración específica, se define como 4000 UNT (unidades nefelométricas de turbiedad).

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos prescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Turbiedad: Interferencia óptica producidas por las materias en suspensión en el agua

4.3 UNT: Unidades Nefelométricas de Turbiedad

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2.

5.1.2 Suspensión comercial de formazina, de 4000 UNT.

Alternativamente se puede preparar el patrón primario a partir de:

5.1.3 Sulfato de hidrazina, $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ p.a. y

5.1.4 Hexametilentetramina, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, p.a.

5.2 Soluciones

5.2.1 Agua grado reactivo exenta de turbiedad

Se requiere agua de estas características con turbiedad del orden de 0.02 UNT para la dilución y preparación de soluciones estándares. Preparar a partir de agua grado reactivo para análisis filtrada a través de un filtro de 0,1 μm , enjuagando el matraz recolector al menos dos veces con la misma agua filtrada y descartando los primeros 200 ml. También es posible utilizar agua desmineralizada que presente baja turbiedad, chequear cumplimiento de la calidad requerida.

Nota: Los filtros usualmente utilizados para ensayos bacteriológicos no son satisfactorios.

5.2.2 Suspensión de formazina 4000 UNT. Patrón primario.

Se recomienda el uso de solución comercial lista para uso, en caso que se requiera preparar a partir de sales proceder como sigue:

Solución I: Disolver 1,000 g de sulfato de hidrazina $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$, en agua para análisis grado reactivo y aforar a 100 ml en un matraz volumétrico.

Nota: Precaución, sulfato de hidrazina es cancerígeno, evitar inhalación ingestión y contacto con la piel. La suspensión de formazina puede contener sulfato de hidrazina residual.

Solución II: Disolver 10,00 g de hexametilentetamina, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, (5.3) en agua para grado reactivo y aforar a 100 ml en un matraz volumétrico.

En un matraz, mezclar 5 ml de solución I y 5 ml de solución II. Dejar reposar durante 24 horas a una temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$. Para almacenar, transferir la suspensión a un envase de vidrio ámbar. Esta suspensión es estable hasta por un año, bajo condiciones adecuadas de almacenamiento (refrigeración a $4 \pm 2^\circ\text{C}$ y dentro de un envase bloqueador de luz ultravioleta).

5.2.3 Suspensiones diluidas de turbiedad

Preparar, a partir de la suspensión de 4000 UNT, diluyendo con agua exenta de turbiedad (5.2.1). Preparar inmediatamente antes del uso y descartar.

5.2.4 Patrones secundarios

Corresponden a patrones proporcionados por el fabricante del instrumento. Se presentan como una celda de muestras sellada y llena con una suspensión de látex o un gel polimérico de óxidos metálicos. También pueden estar constituidos por suspensiones de microesferas de copolímero de estireno dicinilbenceno. Estos son patrones específicos de cada instrumento. Para su aplicación deben seguirse rigurosamente las instrucciones del fabricante.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Celdas de medición**, utilizar las celdas específicas para cada instrumento, generalmente de vidrio o plástico, claras e incoloras, libres de ralladuras y huellas digitales.
- 6.2 **Turbidímetro Nefelómetro**, consistente en una fuente de luz, y uno o más detectores fotoeléctricos, con un dispositivo para indicar la intensidad de la luz en un ángulo de 90° respecto a la trayectoria de la luz incidente.
- 6.3 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.1.1 Verificar calibración del instrumento siempre antes de cada uso. Seguir rigurosamente las condiciones de operación proporcionadas por el fabricante del equipo.

7.1.1.2 Como práctica de rutina verificar el instrumento con patrones secundarios o suspensiones diluidas de turbiedad, en todo el rango de trabajo de cada equipo en particular.

7.1.1.3 Chequear periódicamente la calibración completa, en toda la escala del turbidímetro, con suspensión estándar primaria de formazina. La frecuencia recomendada es una vez al mes o cuando la verificación con patrones secundarios así lo indique.

7.1.2 Análisis de las muestras

7.1.2.1 Una vez verificada la calibración de instrumento, proceder a la medición de las muestras. Para ello seguir el protocolo de operación establecido en el manual de operaciones del instrumento.

7.1.2.2 Agitar suavemente la muestra para homogeneizar y dispersar los sólidos. Evitar en lo posible la dilución de las muestras.

7.1.2.3 Esperar hasta que desaparezcan las burbujas de aire u otros gases atrapados en la muestra. Este tiempo de reposo debe ser mínimo, ya que se puede producir sedimentación de partículas y cambios en la temperatura de la muestra, que pueden dar lugar a una medición no representativa.

7.1.2.4 Transferir una fracción de muestra hacia la celda de medición.

7.1.2.5 Limpiar minuciosamente la pared externa de la celda con un paño suave embebido de aceite siliconado, hasta que no se observe ninguna huella digital o suciedad.

7.1.2.6 Introducir la celda de lectura en el turbidímetro en la posición exacta señalada para cada instrumento y leer el valor de turbiedad directamente.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de verificación/ calibración del instrumento

7.2.1.1 Seguir estrictamente las instrucciones indicadas por el fabricante para la verificación rutinaria del instrumento con los patrones secundarios o suspensiones diluidas de turbiedad, requiriéndose el cumplimiento de los criterios establecidos para cada equipo en particular.

7.2.1.2 Si bien las suspensiones de gelex, microesferas y copolímeros son más estables que las suspensiones diluidas de formazina y tan estables como la formazina concentrada, estas deben ser previamente estandarizadas mediante una calibración primaria del instrumento. Reemplazar los patrones secundarios provistos por el fabricante, tan pronto como estos hayan cumplido su vida útil.

7.2.1.3 Debido a que pequeñas diferencias entre celdas de lectura pueden tener un efecto significativo en las mediciones, utilizar un par de celdas marcadas como pares equivalentes o la misma celda, tanto para la calibración como para la medición de las muestras.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.2 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Informar la turbiedad leída en el instrumento en UNT, considerando:

Rango de Turbiedad (UNT)	Informar próximo a (UNT)
0 – 1,0	0,05
1 – 10	0,1
10 – 40	1
40 – 100	5
100 – 400	10
400 – 1000	50
> 1000	100

Nota: Idealmente la sensibilidad del instrumento debiera permitir detectar diferencias de 0.02 UNT o menos en el rango bajo para muestras cuyas turbiedades son < 1UNT. Sin embargo no todos los turbidímetros permiten alcanzar tales sensibilidades, por lo que, instrumentos con sensibilidad de 0,1 ó 0,2 UNT son también satisfactorios.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado.

9. INTERFERENCIAS

En agua potable estas son de menor importancia debido a su bajo contenido de sólidos suspendidos y ausencia de color.

9.1 Muestras que presentan color verdadero debido a sustancias disueltas que pueden absorber la luz dan lugar a valores bajos de turbiedad.

9.2 También interfiere la presencia de sólidos gruesos de sedimentación rápida.

9.3 Interfieren entregando resultados falsos, las burbujas de aire, las huellas o suciedad que pueda estar presente en las celdas de lectura del instrumento.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, el valor máximo permitido de turbiedad en muestras puntuales es de 4 UNT, con una media mensual de 2 UNT. El método debe discriminar al menos 0,5 UNT en la escala más baja del instrumento.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90-110%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2130-B: Nephelometric Method.

CAPÍTULO 4

METODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO II (ELEMENTOS O SUSTANCIAS QUÍMICAS DE IMPORTANCIA PARA LA SALUD)

Elementos esenciales:

- ME-04-2007:Determinación de Cobre por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.
- ME-05-2007:Determinación de Cromo total por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.
- ME-06-2007:Determinación de Fluoruro por Método Electrodo Especifico.
- ME-07-2007:Determinación de Hierro por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.
- ME-08-2007:Determinación de Manganeso por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.
- ME-09-2007:Determinación de Magnesio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.
- ME-10-2007:Determinación de Selenio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.
- ME-11-2007:Determinación de Zinc por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

Elementos o sustancias no esenciales:

- ME-12-2007:Determinación de Arsénico por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.
- ME-13-2007:Determinación de Cadmio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.
- ME-14-2007:Determinación de Cianuro por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.
- ME-15-2007:Determinación de Mercurio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de vapor atómico de Hg.
- ME-16-2007:Determinación de Nitrato por Método Electrodo Especifico.

- ME-17-2007:Determinación de Nitrito por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.
- ME-18-2007:Determinación de Plomo por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

Sustancias orgánicas:

- Determinación de Tetracloroetano por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica. (Ver ME-22-2007).
- ME-19-2007:Determinación de Benceno, Tolueno y Xilenos por Método Cromatografía gaseosa usando head space.

Plaguicidas:

- ME-20-2007:Determinación de Lindano, Metoxicloro y DDT+DDD+DDE por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.
- ME-21-2007:Determinación de 2,4 D y Pentaclorofenol por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.

Productos secundarios de desinfección:

- ME-22-2007:Determinación de Trihalometanos THM (dibromoclorometano, bromodiclorometano, tribromometano, triclorometano) y de Tetracloroetano por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.
- ME-23-2007:Determinación de Monocloramina por Método Titrimétrico de DPD con FAS.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 04: Determinación de Cobre total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de cobre total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de cobre, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th
edition 2005, Part. 3111- B: Direct Air-Acetylene Flame Method -.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida, es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Cu; la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar metales disueltos, la muestra se filtra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de cobre.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v

5.1.4 Estándar comercial de Cu, de 1000 mg/L de preferencia, alternativamente Cobre metálico.

5.1.5 Aire

5.1.6 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución estándar 1000 mg Cu /L 1 % v/v HNO₃

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.1.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 mg, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Adicionar 10 ml de HNO₃ y aforar con agua para

análisis grado reactivo exenta de Cu. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.1.2 Pesar 1,0000 g de Cu metálico. Transferir la cantidad pesada a un vaso precipitado, adicionar un volumen aproximado de 10 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de Cu y adicionar aproximadamente 5 ml de HNO₃. Calentar en plancha calefactora hasta que la disolución sea completa. Si la cantidad de ácido es insuficiente para la disolución completa, adicionar nuevas fracciones de 1 ml de HNO₃, hasta completar la disolución. Transferir el material disuelto a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar. Asegurar una condición de acidez final de 1% v/v en HNO₃. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.2 Soluciones estándares de calibración

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Cu/L preparado anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. La condición de acidez final para estándares es 10 % v/v HCl.

5.2.3 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Cu y en un medio 10 % HCl v/v.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.
- 6.4 Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Cu.
- 6.5 Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).
- 6.6 Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado y/o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión para liberar todo el cobre presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con

turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre- tratamiento de digestión para analizar por EAA con lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro. Si ello no es posible, aun cuando la muestra tenga turbiedad inferior a 1 UNT, se deberá aplicar el tratamiento 7.1.2, de preconcentración de muestras descrito más adelante.

Si se requiere digestión de la muestra, proceder por alguna de las alternativas: 7.1.1, 7.1.2 o 7.1.3, para luego continuar con el procedimiento.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Sin preconcentración

7.1.1.1 Transferir el volumen seleccionado de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 10 ml de HCl

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Cu.

7.1.1.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad en el procedimiento.

7.1.2 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial

7.1.2.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.2.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.2.3 Enfriar y disgregar las sales con 2,5 ml de HCl.

7.1.2.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Cu.

7.1.2.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.2.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.3 Digestión con Microondas

7.1.3.1 Ajustar el programa de acuerdo a las condiciones de la matriz de la muestra.

7.1.3.2 Transferir al recipiente de digestión el volumen adecuado de muestra, teniendo presente el efecto de las diluciones sobre el límite de detección del método.

7.1.3.3 Aplicar el programa.

7.1.3.4 Ajustar la muestra de acuerdo a las condiciones finales descritas en (7.1.1) ó (7.1.2), dependiendo si se requiere o no preconcentración inicial.

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.4.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.4.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Cu. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.4.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.4.5 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 324,8 nm.

7.1.4.6 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.4.7 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- a) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- b) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- c) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante, continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.5 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.5.1 Aspirar el blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometido al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Cu.

7.1.5.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.5.3 Aspirar agua para análisis grado reactivo exenta de Cu entre muestra y muestra, con el propósito de evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Cu.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de cobre de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ Cu / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Cu / L = concentración de cobre, expresada en miligramos de cobre por litro.
I = lectura de la muestra en mg/l.
bco = lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras
d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de cobre, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de cobre.

9. INTERFERENCIAS

9.1 En agua potable no se describen interferencias para Cu.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de cobre es de 2,0 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,1 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10 %, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener lo siguiente:

- a) la información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) la referencia a este método de ensayo;
- d) cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 05: Determinación de Cromo total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de cromo total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de cromo, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida, es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Cr, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar tanto metales disueltos, filtrar la muestra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de cromo.

5.1.2 Acido nítrico, HNO_3 , 65 % v/v.

5.1.3 H_2O_2 30%

5.1.4 NaOH

5.1.5 NH_4Cl

5.1.6 Estándar comercial de Cr(VI), de 1000 mg/L, alternativamente $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

5.1.7 Aire

5.1.8 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución estándar 1000 mg Cr (VI) /L

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.1.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 mg Cromo (VI), transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Cr. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.1.2 Disolver 2,829 gr de $K_2Cr_2O_7$ en agua para análisis grado reactivo, exenta de Cr y aforar a 1 L, obteniendo una solución de 1000 mg/L de Cromo (VI). Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.2 Soluciones estándares de calibración

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Cr(VI)/L preparado anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. Los estándares de calibración deben prepararse usando el mismo tipo de solvente del estándar y la misma concentración como resultaría en la muestra a ser analizada, tanto directamente o después del procesamiento.

5.2.3 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Cr

5.2.4 Solución de Cloruro de amonio 2%

Pesar 10 g de NH_4Cl y disolver en aproximadamente 200 mL de agua para análisis grado reactivo exenta de Cr. Una vez disuelto, aforar a 500 mL.

5.2.5 Solución NaOH 1 N

Pesar 4 g de NaOH y diluir a 100 mL con para análisis grado reactivo exenta de Cr.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.2 Campana, con sistema de extracción de gases.

6.3 Espectrofotómetro de absorción atómica, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.

6.4 Fuente de emisión, de líneas atómicas de Cr.

6.5 Plancha calefactora, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).

6.6 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento

previo de digestión para liberar todo el cromo presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal (tratamiento 7.1.1 o 7.1.2).

La aplicación de la variante metodológica de omitir la digestión en muestras con turbiedad < 1 UNT, no es aplicable en la determinación de cromo por el método de aspiración directa, debido al nivel exigido de LDM para este parámetro. Por tanto, para la determinación de cromo en agua potable, utilizando la metodología propuesta, es imprescindible realizar el tratamiento de preconcentración señalado en 7.1.1.

Conjuntamente con el procedimiento de preconcentración, es necesario, en la eventualidad de la presencia de cromo trivalente, efectuar la oxidación de Cr^{+3} a Cr^{+6} . Considerando que la muestra para analizar Cr total se recolectó usando como preservante HNO_3 ; es imprescindible modificar su condición de acidez a basicidad para efectuar la oxidación del Cr^{+3} usando NaOH y agua oxigenada

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial

7.1.1.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitado de capacidad y altura adecuados.

7.1.1.2 Calentar en plancha calefactora suavemente (no debe ebulir) y concentrar hasta aproximadamente 20 mL.

7.1.1.3 Adicionar NaOH 1 N hasta pH 9. Se forma precipitado blanco, retirar de la plancha, tapar y enfriar a temperatura ambiente, adicionar +/- 5 gotas de H_2O_2 , calentar suavemente hasta que cese la efervescencia. Agregar nuevamente gotas de H_2O_2 , si no existe efervescencia, calentar brevemente para eliminar el exceso de H_2O_2 . Enfriar el vaso de precipitado manteniéndolo tapado.

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml que contenga 2,5 ml de solución de NH_4Cl y aforar con agua para análisis grado reactivo.

7.1.1.5 Preparar un blanco paralelo, por cada set de análisis.

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.2 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.2.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.2.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.2.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Cr. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.2.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.2.5 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 357,9 nm.

7.1.2.6 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.2.7 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- d) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- e) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- f) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.3 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.3.1 Aspirar la muestra blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometida al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Cr.

7.1.3.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.3.3 Aspirar agua para análisis grado reactivo exenta de Cr, entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Cr.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de cromo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg Cr / L = (I - bco) \times d$$

donde:

mg Cr / L = concentración de cromo, expresada en miligramos de cromo por litro.
I = lectura de la muestra en mg/l.
bco = lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras
d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de cromo, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de cromo.

9. INTERFERENCIAS

9.1 La interferencia debida a Fe y Ni, se elimina con la adición de cloruro de amonio.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de cromo es de 0,05 mg/L. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,03 mg/L.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- e) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- f) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- g) La referencia a este método de ensayo;
- h) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

12.2 The Radiochemistry of Chromium. By J. Pijck. Laboratory for Analytical Chemistry. University of Ghent Belgium. Printed in USA. Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington D.C.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 06: Determinación de Fluoruro por Método de Electrodo Específico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de fluoruro mediante electrodo ión selectivo.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de fluoruro, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4500-C: Ion selective Electrode methods.

3. PRINCIPIOS

3.1 El electrodo de fluoruro es un sensor de iones selectivo para fluoruro. En presencia de iones fluoruro se produce una diferencia de potencial que se relaciona con la actividad de los iones y de esa manera con su concentración.

3.2 La actividad de los iones fluoruro depende de la fuerza iónica de la solución, del pH y de las especies complejantes del fluoruro presentes. Agregando un buffer apropiado, se mantiene un pH y fuerza iónica constante y se disocian los complejos, de esta forma el electrodo mide la concentración del ión.

3.3 El electrodo de fluoruro se emplea en conjunto con un electrodo de calomelano (referencia).

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de fluoruro.

5.1.2 Acido acético glacial, CH₃COOH

5.1.3 Acido 1,2-ciclohexilen di amina tetra acético, CDTA.

5.1.4 Cloruro de sodio, NaCl

5.1.5 Estándar comercial de F⁻ de 100 mg/l, alternativamente Fluoruro de sodio anhídrido, NaF

5.1.6 Hidróxido de sodio, NaOH. p.a.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución de hidróxido de sodio 6N

Disolver 240 g de NaOH en 1000 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de F.

5.2.2 Solución stock de fluoruro de 100 mg/l

Disolver 221,0 mg de fluoruro de sodio anhidro NaF, en agua grado reactivo para análisis, exenta de F y diluir a 1000 ml.

5.2.3 Solución intermedia de fluoruro 10 mg/l

Diluir 100 ml de la solución stock de fluoruro a 1000 ml con agua grado reactivo para análisis, exenta de F.

5.2.4 Solución estándares de trabajo de fluoruro

A partir de la solución intermedia, preparar una serie de soluciones estándares de trabajo, de concentración en el rango esperado para las muestras (normalmente entre 0,1 a 2,0 mg F⁻ /L)

5.2.5 Solución tampón para ajuste de fuerza iónica (TISAB)

Transferir aproximadamente 500 ml de agua para análisis grado reactivo a un matraz Erlenmeyer de 1 L y adicionar 57 ml de ácido acético glacial, 58 g de NaCl y 4,0 g de ácido 1,2 ciclohexilendiamina tetraacético (CDTA). Agitar hasta disolución. Colocar el matraz Erlenmeyer en

un baño de agua fría y adicionar lentamente 125 ml de solución NaOH 6N, agitando hasta alcanzar un pH entre 5.3 y 5.5 unidades.

Transferir a un matraz volumétrico de 1 L, adicionar agua grado reactivo para análisis, exenta de F y aforar.

Nota: Existen soluciones de TISAB listas para uso, disponibles comercialmente.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Analizador de iones**, alternativamente potenciómetro digital con escala expandida, con capacidad para resolver diferencias de potencial de 0,1 mV o menos.
- 6.2 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.3 **Electrodo ión selectivo** para fluoruro.
- 6.4 **Electrodo de referencia**, alternativamente se puede usar un electrodo combinado de fluoruro.
- 6.5 **Agitador magnético**, con barras de agitación de teflón.
- 6.6 **Vasos de teflón**, o de polietileno de 100 ml. de capacidad.
- 6.7 **Material de uso habitual en laboratorio** matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Acondicionamiento de las muestras y estándares

7.1.1.1 En un vaso de teflón o de polietileno, adicionar con pipeta volumétrica desde 10 a 25 ml de estándar o muestra. Mantener los estándares y muestras a la misma temperatura ambiente. Si el tiempo para iniciar el ensayo es limitante, se recomienda usar baño termorregulado para lograr la temperatura adecuada.

7.1.1.2 Adicionar igual volumen de TISAB. El volumen total debería ser suficiente para sumergir los electrodos y permitir la operación de agitación con barra magnética.

7.1.2 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.2.1 Confeccionar una curva de calibración, con un mínimo de un blanco y tres estándares en el rango de trabajo, recomendándose idealmente 5 puntos. Ya que el electrodo ión selectivo varía en el curso del tiempo, confeccionar la curva en cada día de uso.

7.1.2.2 Sumergir los electrodos en cada una de las soluciones estándares, mezclar bien sobre un agitador magnético, manteniendo constante la agitación y temperatura, registrar directamente la concentración entregada por el analizador de iones o bien los mV leídos en el equipo de escala expandida.

7.1.2.3 Esperar que la lectura se estabilice (aprox. 3 min.). Como recomendación para considerar una lectura estable verificar que ésta no cambie en más de 0,5 mV, registrar la lectura deteniendo la agitación y esperando 15 segundos.

7.1.2.4 Medir todas las concentraciones de fluoruro, desde la solución estándar más diluida a la más concentrada. Lavar y secar los electrodos después de cada lectura.

7.1.2.5 Verificar que se cumpla que la pendiente obtenida esté en el rango óptimo indicado por el fabricante del equipo. Normalmente este valor debe fluctuar entre 54 y 60 mV. De lo contrario se debe revisar el equipo efectuando las correcciones necesarias y confeccionar una nueva curva.

7.1.2.6 Si no usa un instrumento de medición directa, graficar medida de potencial de las soluciones estándares de fluoruro versus concentración sobre un papel gráfico semilogarítmico. Graficar miligramos de Fluoruro por litro sobre el eje logarítmico (ordenada), con la concentración más baja en la parte inferior del gráfico y milivolts sobre la abscisa.

7.1.3 Análisis de las muestras

7.1.3.1 Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de fluoruro en las muestras. En una serie de mediciones comenzar, en lo posible, con aquella muestra de menor concentración y finalizar con la de la mayor.

7.1.3.2 Sumergir los electrodos en cada una de las muestras, mezclar bien sobre un agitador magnético, manteniendo constante la agitación y temperatura, registrar directamente la concentración entregada por el analizador de iones o bien los mV leídos en el equipo de escala expandida.

7.1.3.3 Esperar que la lectura se estabilice (aprox. 3 min.). Como recomendación para considerar una lectura estable verificar que ésta no cambie en más de 0,5 mV, registrar la lectura deteniendo la agitación y esperando 15 segundos.

7.1.3.4 Lavar y secar los electrodos después de cada lectura.

7.1.3.5 Cuando se usa la escala expandida, frecuentemente recalibrar el electrodo chequeando las lecturas de potencial de la solución estándar de 1,00 mg F⁻/L y ajustando el control de calibración, si es necesario.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control del electrodo ión selectivo

7.2.1.1 Previo al uso, asegurarse de que la solución de relleno del electrodo esté en el óptimo nivel interno.

7.2.1.2 Mejorar la respuesta del electrodo, acondicionándolo antes de las mediciones. Para ello sumergir el electrodo por una hora en una mezcla de la solución estándar de menor concentración con TISAB, en relación 1:1.

7.2.1.3 Cuando el electrodo no esté en uso, mantenerlo sumergido en una solución de fluoruro de sodio de 0.4 ppm, libre de solución de TISAB.

7.2.1.4 Al detectarse que el electrodo ión selectivo está en proceso de agotamiento debe eliminarse y usar uno nuevo. Este hecho se detecta, al encontrar en forma reiterativa pendientes fuera del rango óptimo.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de fluoruro.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

8.1.1 Para el caso de usar analizador de iones la concentración de la muestra se obtiene en forma directa.

8.1.2 Si se usa potenciómetro de escala expandida, interpolar el valor de milivolts leídos para la muestra en el gráfico y encontrar la concentración de F⁻ en mg/L

$$\text{mg F}^{-}/\text{L} = \frac{\mu\text{g F}^{-}}{\text{ml de muestra}}$$

8.1.3 Si la muestra no acusa presencia de fluoruro, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de fluoruro.

9. INTERFERENCIAS

9.1 El Fluoruro forma complejos con varios cationes polivalentes, especialmente con Aluminio y Hierro. El nivel de formación de estos complejos, los niveles relativos de fluoruro y las especies complejantes dependen poderosamente del pH.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de fluoruro es de 1,5 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,2 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1 y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4500-C: Ion selective Electrode methods.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 07: Determinación de Hierro total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de hierro total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de hierro, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Fe, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar tanto metales disueltos, filtrar la muestra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1 Reactivos

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de hierro. Tomar el máximo de precauciones en la limpieza y manipulación de los aparatos de destilación y recipientes contenedores, debido a que los riesgos de contaminación de Fe en los ambientes de laboratorio son extremadamente altos.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v.

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v.

5.1.4 Estándar comercial de Fe, de 1000 mg/L, alternativamente hierro metálico.

5.1.5 Aire

5.1.6 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Acido nítrico (1+1) 50 % v/v.

Preparar 100 ml mezclando volúmenes iguales de ácido nítrico y agua para análisis grado reactivo exenta de Fe.

5.2.2 Solución estándar 1000 mg Fe /L 1 % v/v HNO₃

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.2.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 mg, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Adicionar 10 ml de HNO₃ y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Fe. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.2.2 Pesar 1.0000 g de alambón de Fe. Transferir la cantidad pesada a un vaso precipitado, adicionar un volumen aproximado de 10 ml de solución de HNO₃ 50 %v/v. Calentar en plancha calefactora hasta que la disolución sea completa. Si la cantidad de ácido es insuficiente para la disolución completa, adicionar nuevas fracciones de 1 ml de solución, hasta completar la disolución. Transferir el material disuelto a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua para análisis grado reactivo exenta de Fe. Asegurar una condición de acidez final de 1% v/v en HNO₃. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.3 Soluciones de calibración estándar.

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Fe/L, preparado anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. La condición de acidez final para estándares es 20 % v/v HCl.

5.2.4 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Fe y en un medio 20 % HCl v/v.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.
- 6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Fe.
- 6.5 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).
- 6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, dispensadores, pipetas graduadas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión, para liberar todo el hierro presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre- tratamiento de digestión para analizar por EAA con lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro. Si ello no es posible, aun cuando la muestra tenga turbiedad inferior a 1 UNT, se deberá aplicar el tratamiento 7.1.2, de preconcentración de muestras descrito más adelante.

Si se requiere digestión de la muestra, proceder por alguna de las alternativas: 7.1.1, 7.1.2 o 7.1.3, para luego continuar con el procedimiento.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Sin preconcentración.

7.1.1.1 Transferir el volumen seleccionado de la muestra preservada a un vaso de precipitados de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 10 ml de HCl.

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Fe.

7.1.1.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.2 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial.

7.1.2.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitados de tamaño adecuado.

7.1.2.2 Adicionar 5 ml de HNO_3 , y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO_3 (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.2.3 Enfriar y disgregar las sales con 2,5 ml de HCl.

7.1.2.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Fe.

7.1.2.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.2.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad en el procedimiento.

7.1.3 Digestión con Microondas.

7.1.3.1 Ajustar el programa de acuerdo a las condiciones de la matriz de la muestra.

7.1.3.2 Transferir al recipiente de digestión el volumen adecuado de muestra, teniendo presente el efecto de las diluciones sobre el límite de detección del método.

7.1.3.3 Aplicar el programa.

7.1.3.4 Ajustar la muestra de acuerdo a las condiciones finales descritas en (7.1.1) ó (7.1.2), dependiendo si se requiere o no preconcentración inicial.

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.4.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.4.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Fe. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.4.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.4.5 Chequear que el haz este pasando central a la ranura del quemador.

7.1.4.6 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 248,3 nm.

7.1.4.7 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.4.8 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- a) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.

- b) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- c) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.5 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.5.1 Aspirar la muestra control blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometida al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Fe.

7.1.5.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.5.3 Aspirar agua para análisis grado reactivo exenta de Fe entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Fe.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de hierro de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ Fe / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Fe / L = concentración de hierro, expresada en miligramos de hierro por litro.
I = lectura de la muestra en mg/l.
bco = lectura del blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras
d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de hierro, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de hierro.

9. INTERFERENCIAS

9.1 En agua potable no se describen interferencias para Fe. La determinación de Fe es poderosamente dependiente de las condiciones de llama y de los efectos de viscosidad. No obstante según se describe en bibliografía (1), la adición de solución de cloruro de calcio (0,2 % m/v) es necesaria, para evitar interferencias negativas provocadas por la presencia de Silicio.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de hierro es de 0,3 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,05 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10 %, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener lo siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;

- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 08: Determinación de Manganeso total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de manganeso total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de manganeso, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Mn, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar tanto metales disueltos, filtrar la muestra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1 Reactivos

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de manganeso.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v.

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v.

5.1.4 Estándar comercial de Mn, de 1000 mg/L, alternativamente manganeso metálico.

5.1.5 Aire

5.1.6 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Acido nítrico (1+1) 50 % v/v.

Preparar 100 ml mezclando volúmenes iguales de ácido nítrico y agua para análisis grado reactivo exenta de Mn.

5.2.2 Solución estándar 1000 mg Mn /L 1 % v/v HNO₃

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.2.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 mg, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Adicionar 10 ml de HNO₃ y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Mn. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.2.2 Pesar 1.0000 g de Mn metálico. Transferir la cantidad pesada a un vaso precipitado, adicionar un volumen aproximado de 10 ml de solución de HNO₃ 50 %v/v. Calentar en plancha calefactora hasta que la disolución sea completa. Si la cantidad de ácido es insuficiente para la disolución completa, adicionar nuevas fracciones de 1 ml de solución, hasta completar la disolución. Transferir el material disuelto a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua para análisis grado reactivo exenta de Mn. Asegurar una condición de acidez final de 1% v/v en HNO₃. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.3 Soluciones de calibración estándar.

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Mn/L, preparado anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. La condición de acidez final para estándares es 10 % v/v HCl.

5.2.4 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Mn y en un medio 10 % HCl v/v.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.
- 6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Mn.
- 6.5 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).
- 6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, dispensadores, pipetas graduadas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión, para liberar todo el manganeso presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre- tratamiento de digestión para analizar por EAA con

lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro. Si ello no es posible, aun cuando la muestra tenga turbiedad inferior a 1 UNT, se deberá aplicar el tratamiento 7.1.2, de preconcentración de muestras descrito más adelante.

Si se requiere digestión de la muestra, proceder por alguna de las alternativas: 7.1.1, 7.1.2 o 7.1.3, para luego continuar con el procedimiento.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Sin preconcentración.

7.1.1.1 Transferir el volumen seleccionado de la muestra preservada a un vaso de precipitados de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 10 ml de HCl.

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Mn.

7.1.1.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad en el procedimiento.

7.1.2 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial.

7.1.2.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitados de tamaño adecuado.

7.1.2.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.2.3 Enfriar y disgregar las sales con 2,5 ml de HCl.

7.1.2.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Mn.

7.1.2.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.2.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad en el procedimiento.

7.1.3 Digestión con Microondas.

7.1.3.1 Ajustar el programa de acuerdo a las condiciones de la matriz de la muestra.

7.1.3.2 Transferir al recipiente de digestión el volumen adecuado de muestra, teniendo presente el efecto de las diluciones sobre el límite de detección del método.

7.1.3.3 Aplicar el programa.

7.1.3.4 Ajustar la muestra de acuerdo a las condiciones finales descritas en (7.1.1) ó (7.1.2), dependiendo si se requiere o no preconcentración inicial.

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.4.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.4.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Mn. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.4.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.4.5 Chequear que el haz este pasando central a la ranura del quemador.

7.1.4.6 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 279,5 nm.

7.1.4.7 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.4.8 Una vez ajustadas las condiciones calibrar el instrumento, procediendo como sigue:

- a) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- b) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- c) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.5 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.5.1 Aspirar la muestra control blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometida al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Mn.

7.1.5.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.5.3 Aspirar agua para análisis grado reactivo exenta de Mn, entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Mn.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de manganeso de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg Mn / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Mn / L = concentración de manganeso, expresada en miligramos de manganeso por litro.

I = lectura de la muestra en mg/l.

bco = lectura del blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras

d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de manganeso, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de manganeso.

9. INTERFERENCIAS

9.1 En agua potable no se describen interferencias para Mn. Se describe como interferencia en la determinación de manganeso por absorción atómica, la depresión de señal provocada por la presencia de Silicio. Este efecto puede ser minimizado por adición de CaCl_2 , de tal manera que la concentración en la solución para lectura sea 0,2% m/v. La presencia de altas concentraciones de otros elementos puede provocar interferencias.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de manganeso es de 0,1 mg/L. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,05 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10 %, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 09: Determinación de Magnesio total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de magnesio total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de magnesio, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Mg, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar tanto metales disueltos, filtrar la muestra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1 Reactivos

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de magnesio

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v.

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v.

5.1.4 Estándar comercial de Mg, de 1000 mg/L, alternativamente varilla de magnesio.

5.1.5 Cloruro de lantano

5.1.6 Aire

5.1.7 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Acido clorhídrico (1+1) 50 % v/v.

Preparar 100 ml mezclando volúmenes iguales de ácido clorhídrico y agua para análisis grado reactivo exenta de Mg.

5.2.2 Solución ácido clorhídrico 1% v/v

Transferir 10 mL de HCl a un matraz de 1000 mL y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Mg.

5.2.3 Solución estándar 1000 mg Mg /L 1 % v/v HNO₃

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.3.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 mg, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar con solución de HCl 1%. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración. La condición de acidez final para estándares es 10% v/v HCl.

5.2.3.2 Pesar 1.0000 g de varilla de magnesio. Transferir la cantidad pesada a un vaso precipitado, adicionar un volumen aproximado de 10 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de Mg y adicionar cuidadosamente, aproximadamente 5 mL de solución de HCl 50%. Calentar en plancha calefactora hasta que la disolución sea completa. Si la cantidad de ácido es insuficiente para la disolución completa, adicionar nuevas fracciones de 1 ml de solución HCl 50% hasta completar la disolución. Transferir el material disuelto a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con solución de HCl 1%. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.4 Soluciones de calibración estándar.

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg/L, preparado anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. La condición de acidez final para estándares es 10 % v/v HCl.

5.2.5 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Mg y en un medio 10 % HCl v/v.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.
- 6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Mg.
- 6.5 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).
- 6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, dispensadores, pipetas graduadas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento

previo de digestión, para liberar todo el magnesio presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre- tratamiento de digestión para analizar por EAA con lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro. Si ello no es posible, aun cuando la muestra tenga turbiedad inferior a 1 UNT, se deberá aplicar el tratamiento 7.1.2, de preconcentración de muestras descrito más adelante.

Si se requiere digestión de la muestra, proceder por alguna de las alternativas: 7.1.1, 7.1.2 o 7.1.3, para luego continuar con el procedimiento.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Sin preconcentración.

7.1.1.1 Transferir el volumen seleccionado de la muestra preservada a un vaso de precipitados de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 10 ml de HCl.

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Mg.

7.1.1.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad en el procedimiento.

7.1.2 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial.

7.1.2.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitados de tamaño adecuado.

7.1.2.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.2.3 Enfriar y disgregar las sales con 2,5 ml de HCl.

7.1.2.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Mg.

7.1.2.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.2.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.3 Digestión con Microondas.

7.1.3.1 Ajustar el programa de acuerdo a las condiciones de la matriz de la muestra.

7.1.3.2 Transferir al recipiente de digestión el volumen adecuado de muestra, teniendo presente el efecto de las diluciones sobre el límite de detección del método.

7.1.3.3 Aplicar el programa.

7.1.3.4 Ajustar la muestra de acuerdo a las condiciones finales descritas en (7.1.1) ó (7.1.2), dependiendo si se requiere o no preconcentración inicial.

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.4.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.4.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Mg. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.4.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.4.5 Chequear que el haz este pasando central a la ranura del quemador.

7.1.4.6 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 213,9 nm.

7.1.4.7 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.4.8 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- a) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- b) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- c) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.5 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.5.1 Aspirar la muestra control blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometida al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Mg.

7.1.5.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.5.3 Aspirar agua para análisis exenta de Mg, entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Mg.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de magnesio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg \text{ Mg} / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Mg / L = concentración de magnesio, expresada en miligramos de magnesio por litro.

I = lectura de la muestra en mg/l.

bco = lectura del blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras.

d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de magnesio, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de magnesio.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Efectos de ionización pueden ser observados en llamas calientes. La adición de un agente anti-ionizante minimiza este efecto. Emplear en muestras y estándares solución de cloruro de potasio 0,1 % m/v (concentración final en la solución de lectura). Si bien no son elementos comunes en agua potable, Si, Al, Ti y P alteran la señal de Mg. Este efecto puede controlarse mediante la adición de lantano (como cloruro) a muestras y estándares, 0,1 % m/v concentración final en la solución de lectura.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de magnesio total es 125,0 mg/L. El método debe proporcionar al menos un LDM de 1 mg/L

10.2 Precisión

Mínima 95%, vale decir diferencias no superiores a 5 %, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 95-105%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener lo siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 10: Determinación de Selenio total por Método espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de selenio total mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de selenio, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry - 3114 B, C.

3. PRINCIPIOS

3.1 El selenio presente en una fracción de muestra previamente digerida, es reducido a su hidruro (SeH_2), mediante reacción con borohidruro de sodio en medio ácido. El hidruro generado es conducido por un gas de arrastre hacia una celda de cuarzo posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La celda se encuentra a una temperatura aproximada de 1000 °C. El hidruro de selenio en estas condiciones y a través de mecanismos combinados (descomposición térmica y reacciones con radicales hidrógenos) es atomizado.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Se, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar metales disueltos, la muestra se filtra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de selenio.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v

5.1.4 Estándar comercial de Se (IV), de 1000 mg/L, alternativamente selenio metálico.

5.1.5 Borohidruro de sodio

5.1.6 Hidróxido de sodio

5.1.7 Argón o nitrógeno

5.1.8 Aire

5.1.9 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución estándar 1000 mg Se / L 10 % v/V HCl.

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.1.1 A partir de una solución estándar comercial de Se (IV), transferir cuantitativamente el volumen de esta a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar 1 L con HCl 10% v/v. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.1.2 Disolver 1,000 g de selenio metal en un volumen mínimo de HNO₃. Evaporar a sequedad, adicionar 2 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de Se y evaporar a sequedad, repetir este procedimiento, dos a tres veces. Disolver en 10 % v/v HCl y aforar a 1 L con HCl 10%v/v. Este elemento es tóxico y debe colocarse especial cuidado en su manipulación. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.2 Soluciones estándares de calibración

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo (0,01 - 0,25 mg Se/L), a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Se/L, preparado anteriormente. Prerreducir (Se VI - Se IV) con calentamiento a temperatura controlada (80°C) en medio HCl 4N. La condición de acidez final para estándares es 4N HCl.

5.2.3 Solución blanco término cero.

La solución blanco término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Se, aplicando el mismo procedimiento de prerreducción. La condición final es 4 N en HCl.

5.2.4 Solución NaOH 0,5 % - 1 % m/v.

La concentración dependerá de la concentración de NaBH₄ empleada y por consecuencia del sistema de generación empleado. Preparar 1 litro de solución de la concentración requerida.

5.2.5 Solución de NaBH₄ 1 % - 4 % m/v.

La concentración dependerá del sistema de generación empleado. Pesar cuidadosamente (el reactivo es corrosivo en contacto con la piel) la cantidad requerida para un litro de solución. Disolver con solución de NaOH. Una vez disuelto, filtrar a través de filtro rápido de alta pureza. Descartar el filtro y transferir el filtrado a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar con solución NaOH.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.

6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.

6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Se.

6.5 **Sistema generador de hidruros** continuo o discontinuo.

6.6 **Celda de cuarzo** y soporte de celda.

6.7 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).

6.8 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión para liberar todo el selenio presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre- tratamiento de digestión para analizar por EAA con lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro. Si ello no es posible, aun cuando la muestra tenga turbiedad inferior a 1 UNT, se deberá aplicar el tratamiento 7.1.2, de preconcentración de muestras descrito más adelante.

Si se requiere digestión de la muestra, proceder por alguna de las alternativas: 7.1.1, 7.1.2 o 7.1.3, para luego continuar con el procedimiento.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Sin preconcentración

7.1.1.1 Transferir el volumen seleccionado de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 10 ml de HCl

7.1.1.4 Prerreducir con calentamiento a temperatura controlada en medio 4N HCl.

7.1.1.5 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml. Aforar y acondicionar al medio final 4 N en HCl.

7.1.1.6 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.7 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad en el procedimiento.

7.1.2 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial

7.1.2.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.2.2 Adicionar 5 ml de HNO_3 calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO_3 (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.2.3 Enfriar y disgregar las sales con 5 ml de HCl.

7.1.2.4 Prerreducir con calentamiento a temperatura controlada en medio 4N HCl.

7.1.2.5 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 50 ml. Aforar con HCl 4 N.

7.1.2.6 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.2.7 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.3 Digestión con Microondas

7.1.3.1 Ajustar el programa de acuerdo a las condiciones de la matriz de la muestra.

7.1.3.2 Transferir al recipiente de digestión el volumen adecuado de muestra, teniendo presente el efecto de las diluciones sobre el límite de detección del método.

7.1.3.3 Aplicar el programa.

7.1.3.4 Ajustar la muestra de acuerdo a las condiciones finales descritas en (7.1.1) ó (7.1.2), dependiendo si se requiere o no preconcentración inicial.

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.4.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.4.3 Chequear con una fuente de emisión que emita luz visible (Cu, Mn), que el haz esté pasando central a la ranura del quemador.

7.1.4.4 Posicionar el soporte y la celda de cuarzo en el paso óptico del espectrofotómetro y ajustar que el haz pase por el interior de la celda, siguiendo las instrucciones proporcionadas en el manual del instrumento (generador de hidruros).

7.1.4.5 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Se. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.4.6 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 196,0 nm.

7.1.4.7 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.4.8 Ajustar los flujos de encendido y encender el instrumento.

7.1.5 Sistema manual o automático de generación de hidruros (generación discontinua).

7.1.5.1 De acuerdo a las instrucciones indicadas en el manual de operaciones del generador, adicionar el volumen de estándar requerido y aplicar el programa.

7.1.5.2 Ajustar el flujo de gas portador (Ar o N₂).

7.1.5.3 Encender el corrector de absorción no específica.

7.1.5.4 Verificar la sensibilidad analítica empleando un estándar de calibración cuya concentración se encuentre a la mitad del intervalo de calibración lineal (que proporcione una señal aproximada de 0,1000 Unidades de Absorbancia).

7.1.5.5 Si la sensibilidad obtenida no corresponde a la esperada según lo descrito en el manual de operaciones del instrumento, verificar la posible existencia de interferencias en la generación y/o en el transporte del hidruro desde la celda de reacción hacia la celda de cuarzo, posicionada en el paso óptico.

7.1.5.6 Verificar el nivel blanco término cero de la curva de calibración. Si se determina posible contaminación, verificar la fuente de la misma y repetir la preparación de estándares.

7.1.5.7 Construir la curva de calibración empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos, registrando la señal en área de peak.

7.1.5.8 Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.6 Sistema de generación continua de hidruros

7.1.6.1 Ajustar el flujo de gas portador (Ar o N₂).

7.1.6.2 Ajustar las velocidades de flujo de reactivo reductor y muestra de acuerdo a las especificaciones indicadas en el manual del generador de hidruros.

7.1.6.3 Encender el corrector de absorción no específica.

7.1.6.4 Verificar la sensibilidad analítica empleando un estándar de calibración cuya concentración se encuentre a la mitad del intervalo de calibración lineal (que proporcione una señal aproximada de 0,1000 Unidades de Absorbancia).

7.1.6.5 Si la sensibilidad obtenida no corresponde a la esperada según lo descrito en el manual de operaciones del instrumento, verificar la posible existencia de interferencias en la generación y/o en el transporte del hidruro desde la celda de reacción hacia la celda de cuarzo, posicionada en el paso óptico.

7.1.6.6 Verificar el nivel del blanco término cero de la curva de calibración. Si se determina posible contaminación, verificar la fuente de la misma y repetir la preparación de estándares.

7.1.6.7 Construir la curva de calibración empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos. Registrar la señal directa en unidades de absorbancia o en concentración, si es posible la calibración directa.

7.1.6.8 Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.7 Lectura de las muestras

7.1.7.1 Sistema de generación manual o automático de hidruros (generación discreta)

a) Tomar una alícuota de la muestra blanco y generar el hidruro mediante reacción con NaBH_4 . Registrar la señal en área de peak y determinar la concentración del blanco interpolando en la curva de calibración.

b) Tomar una alícuota de muestra (estimar el volumen de tal manera que la señal analítica se encuentre en el intervalo de calibración lineal) y generar el hidruro mediante reacción con NaBH_4 . Registrar la señal en área de peak, y determinar la concentración interpolando en la curva de calibración. Restar la concentración del blanco.

7.1.7.2 Sistemas de generación continua de hidruros

a) Aspirar la muestra blanco y realizar auto-cero.

b) Aspirar la muestra y registrar la señal en unidades de absorbancia o directamente en concentración si el instrumento así lo permite.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Se.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de selenio de acuerdo a la siguiente expresión:

8.1.1 Generación manual o automática de hidruros (generación discreta)

$$mg\ Se / L = \frac{(U.Area - bco) - n}{m} \times d$$

Donde:

mg Se / L	= concentración de selenio, expresada en miligramos de selenio por litro.
U.Area	= señal registrada en unidades de área.
bco	= lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras.
n	= intercepto de la curva de calibración.
m	= pendiente de la curva de calibración.
d	= factor de dilución o concentración.

8.1.2 Generación continua de hidruros

Calcular la concentración de selenio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ Se / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Se / L	= concentración de selenio, expresada en miligramos de selenio por litro.
I	= lectura del instrumento en mg / L.
bco	= lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras.
d	= factor de dilución o concentración.

8.1.3 Si la muestra no acusa presencia de selenio, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de selenio.

9. INTERFERENCIAS

Las interferencias en generación de hidruros pueden ser de carácter físicas y/o químicas.

9.1 Las interferencias de carácter físicas son las que se producen durante el transporte del hidruro desde la zona o reactor de reacción, hacia la zona de medición (celda de cuarzo). Estas interferencias pueden afectar la cinética (altura de peak) y/o eficiencia del transporte (área de peak).

9.2 Las interferencias químicas se producen en la zona o reactor de reacción, durante la generación del hidruro y afectan la cinética, la eficiencia y/o la forma de las señales. De especial importancia son las interferencias debidas a la presencia de elementos de transición (Cu, Ni, Cd, Fe), las cuales son directamente dependientes de la masa del interferente (sistemas manuales o automáticos de generación discreta) y / o su concentración (sistemas de generación continua). Otro tipo de interferencias físicas son las de carácter mutuo entre elementos que forman hidruros,

las cuales se producen en la zona de atomización y son dependientes de los mecanismos de atomización en celdas de cuarzo.

9.3 El estado de oxidación de Se al momento de la generación es un parámetro importante para obtener resultados consistentes. Por tal razón se debe procurar que previo a la generación todo el Se presente se encuentre al estado de Se IV. Para tal efecto se debe realizar una prerreducción con calentamiento a temperatura controlada en medio 4 N HCl.

9.4 No se puede establecer un mecanismo único de eliminación de interferencias, no obstante se recomienda aplicar los siguientes criterios:

- a) Identificar la naturaleza de la interferencia
- b) Si la interferencia es de carácter físico y se manifiesta en el transporte del hidruro, revisar mangueras a fin de verificar fugas, reacciones de hidrólisis o cualquier efecto que pudiese producirse debido a la naturaleza del medio de transporte. Realizar las correcciones necesarias.
- c) Si la interferencia es de carácter físico y se produce durante la atomización, verificar la limpieza de la celda de cuarzo. Verificar los niveles de los otros elementos susceptibles de generar hidruros volátiles, y realizar la generación con adiciones estándares, a fin de establecer el nivel de la interferencia.
- d) Si se trata de interferencias químicas que se producen durante la reacción de generación, proceder de acuerdo a los siguientes criterios.

Si las interferencias son ± 15 a 30 % de la señal en ausencia de interferentes, realizar la determinación con adición estándar.

Si las interferencias son $> + - 30$ % de la señal en ausencia de interferentes, aplicar procedimientos de separación preliminar.

9.5 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de selenio es de 0,01 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,005 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores a 20%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 85 – 115 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry - 3114 B, C.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 11: Determinación de Cinc total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de cinc total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de cinc, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida, es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Zn, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar tanto metales disueltos, filtrar la muestra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de cinc.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v.

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v.

5.1.4 Estándar comercial de Zn, de 1000 mg/l, alternativamente Cinc metálico.

5.1.5 Aire

5.1.6 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución de HCl (1+1) 50% v/v.

Preparar mezclando volúmenes iguales de HCl y agua grado reactivo para análisis exenta de cinc.

5.2.2 Solución HCl 1% v/v.

Transferir 10 ml de HCl a un matraz de 1000 ml y aforar con agua grado reactivo para análisis exenta de Zn

5.2.3 Solución estándar 1000 mg Zn /L 1 % v/v HCl

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.3.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 g, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar con solución de HCl 1%. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.3.2 Pesar 1,0000 g de Zn metálico. Transferir la cantidad pesada a un vaso precipitado, adicionar un volumen aproximado de 10 ml de agua para análisis grado reactivo y adicionar aproximadamente 5 ml de HCl 50%. Calentar en plancha calefactora hasta que la disolución sea completa. Si la cantidad de ácido es insuficiente para la disolución completa, adicionar nuevas fracciones de 1 ml de HCl 50%, hasta completar la disolución. Transferir el material disuelto a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar con solución de HCl 1%. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.4 Soluciones estándares de calibración

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Zn/L preparado anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. La condición de acidez final para estándares es 10 % v/v HCl.

5.2.5 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Zn y en un medio 10 % HCl v/v.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.
- 6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Zn.
- 6.5 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).
- 6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión, para liberar todo el cinc presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre- tratamiento de digestión para analizar por EAA con lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con

ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro. Si ello no es posible, aun cuando la muestra tenga turbiedad inferior a 1 UNT, se deberá aplicar el tratamiento 7.1.2, de preconcentración de muestras descrito más adelante.

Si se requiere digestión de la muestra, proceder por alguna de las alternativas: 7.1.1, 7.1.2 o 7.1.3, para luego continuar con el procedimiento.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Sin preconcentración

7.1.1.1 Transferir el volumen seleccionado de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 10 ml de HCl.

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Cinc.

7.1.1.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.2 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial

7.1.2.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.2.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.2.3 Enfriar y disgregar las sales con 2,5 ml de HCl.

7.1.2.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Zn.

7.1.2.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.2.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.3 Digestión con Microondas

7.1.3.1 Ajustar el programa de acuerdo a las condiciones de la matriz de la muestra.

7.1.3.2 Transferir al recipiente de digestión el volumen adecuado de muestra, teniendo presente el efecto de las diluciones sobre el límite de detección del método.

7.1.3.3 Aplicar el programa.

7.1.3.4 Ajustar la muestra de acuerdo a las condiciones finales descritas en (7.1.1) ó (7.1.2), dependiendo si se requiere o no preconcentración inicial.

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.4.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.4.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Zn. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.4.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.4.5 Chequear que el haz este pasando central a la ranura del quemador.

7.1.4.6 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 213,9 nm.

7.1.4.7 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.4.8 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- a) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- b) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- c) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.5 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.5.1 Aspirar la muestra control blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometida al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Zn.

7.1.5.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.5.3 Aspirar agua para análisis grado reactivo exenta de Zn, entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Zn.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de cinc de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ Zn / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Zn / L = concentración de cinc, expresada en miligramos de cinc por litro.
I = lectura de la muestra en mg/l.
bco = lectura del blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras
d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de cinc, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de cinc.

9. INTERFERENCIAS

9.1 En agua potable no se describen interferencias para Zn. El Zn es un elemento anfótero, muestras y estándares deben ser preservados en ambiente ácido ($\text{pH} < 2$). En ambientes de laboratorio existe un alto riesgo de contaminación por Zn, se debe por lo tanto colocar especial cuidado en la limpieza de material y del laboratorio.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de cinc es de 3,0 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,5 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 - 110%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

Agua potable – Métodos de análisis – Parte 12: Determinación de Arsénico total por Método espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de arsénico total mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de arsénico, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

2.1 NCh 409/1.Of 2005. "Agua potable. Parte 1: Requisitos".

2.2 NCh 410 - 1996. "Calidad del agua. Vocabulario".

2.3 NCh 426 - 1997. "Agua grado reactivo para análisis" – Especificaciones – Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry - 3114 B, C.

3. PRINCIPIOS

3.1 El arsénico presente en una fracción de muestra previamente digerida, es reducido a arsina mediante reacción con borohidruro de sodio en medio ácido. La arsina generada es conducida por un gas de arrastre hacia una celda de cuarzo posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La celda se encuentra a una temperatura aproximada de 1000°C. La arsina en estas condiciones y a través de mecanismos combinados (descomposición térmica y reacciones con radicales hidrógeno) es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de As, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar metales disueltos, la muestra se filtra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de arsénico.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v

5.1.4 Estándar comercial de As(III), de 1000 mg/L, alternativamente Trióxido de As

5.1.5 Borohidruro de sodio

5.1.6 Yoduro de potasio

5.1.7 Hidróxido de sodio

5.1.8 Hidróxido de potasio

5.1.9 Indicador fenolftaleína.

5.1.10 H₂SO₄, 95 - 97%.

5.1.11 Argón o nitrógeno

5.1.12 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución KOH 20% m/v.

Pesar 50g de hidróxido de potasio, disolver y aforar a 250 ml con agua grado reactivo para análisis exenta de As.

5.2.2 Solución H₂SO₄ 20% m/v.

Preparar agregando lentamente a fin de evitar proyecciones, 50 ml de H₂SO₄ a 150 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de As. Aforar a 250 ml. Homogeneizar.

5.2.3 Solución H₂SO₄ 1 % m/v.

Preparar agregando lentamente 10 ml de H₂SO₄ , a un volumen de 250 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de As. Aforar a 1000 ml. Homogeneizar.

5.2.4 Solución estándar 1000 mg As / L 1 % v/v H₂SO₄

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.4.1 A partir de una ampolla de As (III) solución estándar comercial, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Adicionar 10 ml de H₂SO₄ 1% y aforar con agua grado reactivo para análisis exenta de As. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, medio final, y la fecha de expiración.

5.2.4.2 Disolver 1.320 g de trióxido de arsénico en 25 ml de solución KOH. Neutralizar con solución de H₂SO₄ 20% hasta viraje de la fenolftaleína. Aforar a 1000 ml con solución de H₂SO₄ 1%. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, y el medio final y la fecha de expiración.

5.2.5 Soluciones de calibración estándar.

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg As/L preparado anteriormente. Por cada 100 ml de solución, adicionar 10 ml de solución de KI. Agitar y dejar reposar aproximadamente 30 minutos. Cubra debidamente el matraz, para evitar la oxidación por efecto de la luz. La condición de acidez final para estándares es 20 % v/v HCl. Preparar diariamente.

5.2.6 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de As y en un medio 20 % HCl v/v, adicionando 10 ml de solución de KI, proteger de la oxidación por efecto de la luz. Preparar diariamente.

5.2.7 Solución NaOH 0,5 % - 1 % m/v

La concentración dependerá de la concentración de NaBH₄ empleada. Preparar 1 litro de solución de la concentración requerida.

5.2.8 Solución de NaBH₄ 1 % - 4 % m/v.

La concentración dependerá del sistema de generación empleado. Pesar cuidadosamente la cantidad requerida para un litro de solución (el reactivo es corrosivo en contacto con la piel).

Disolver con solución de NaOH. Una vez disuelto, filtrar a través de filtro rápido de alta pureza. Descartar el filtro y transferir el filtrado a un matraz aforado de 1000 ml. Aforar con solución NaOH.

5.2.9 Solución de KI 20 % m/v.

Pesar 20 g de KI, disolver y aforar a 100 ml con agua para análisis grado reactivo exenta de As. Proteger de la oxidación por efecto de la luz.

6 EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.2 Campana, con sistema de extracción de gases.

6.3 Espectrofotómetro de absorción atómica, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.

6.4 Fuente de emisión, de líneas atómicas de As.

6.5 Sistema generador de hidruros continuo o discontinuo.

6.6 Celda de cuarzo y soporte de celda.

6.7 Plancha calefactora, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).

6.8 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión para liberar todo el arsénico presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre-tratamiento de digestión para analizar por EAA con lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro. Si ello no es posible, aun cuando la muestra tenga turbiedad inferior a 1 UNT, se deberá aplicar el tratamiento 7.1.2, de preconcentración de muestras descrito más adelante.

Si se requiere digestión de la muestra, proceder por alguna de las alternativas: 7.1.1, 7.1.2 o 7.1.3, para luego continuar con el procedimiento.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1. Digestión en plancha calefactora. Sin preconcentración.

7.1.1.1 Transferir el volumen seleccionado de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO_3 y calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO_3 (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 10 ml de HCl

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml.

7.1.1.5 Adicionar 10 ml de solución de KI (Prerreducción de As V a As III).

7.1.1.6 Aforar y mezclar con para análisis grado reactivo exenta de As.

7.1.1.7 Proteger de la oxidación por efecto de la luz.

7.1.1.8 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos, yoduro de potasio y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.9 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad en el procedimiento.

7.1.2. Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial.

7.1.2.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.2.2 Adicionar 5 ml de HNO_3 calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO_3 (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.2.3 Enfriar y disgregar las sales con 5 ml de HCl.

7.1.2.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 50 ml

7.1.2.5 Adicionar 10 ml de solución de KI (Prerreducción de As V a As III)

7.1.2.6 Aforar y mezclar con agua grado reactivo para análisis exenta de As.

7.1.2.7 Proteger de la oxidación por efecto de la luz.

7.1.2.8 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos, yoduro potásico y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.2.9 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.3. Digestión con Microondas.

7.1.3.1 Ajustar el programa de acuerdo a las condiciones de la matriz de la muestra.

7.1.3.2 Transferir al recipiente de digestión el volumen adecuado de muestra, teniendo presente el efecto de las diluciones sobre el límite de detección del método.

7.1.3.3 Aplicar el programa.

7.1.3.4 Ajustar la muestra de acuerdo a las condiciones finales descritas en (7.1.1) ó (7.1.2), dependiendo si se requiere o no preconcentración inicial.

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire, acetileno y nitrógeno o argón, ajustando si procede.

7.1.4.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.4.3 Chequear con una fuente de emisión que emita luz visible (Cu, Mn), que el haz esté pasando central a la ranura del quemador.

7.1.4.4 Posicionar el soporte y la celda de cuarzo en el paso óptico del espectrofotómetro y ajustar que el haz pase por el interior de la celda, siguiendo las instrucciones proporcionadas en el manual del instrumento (generador de hidruros).

7.1.4.5 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de As. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.4.6 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 193,7 nm.

7.1.4.7 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.4.8 Ajustar los flujos de encendido y encender el instrumento.

7.1.5 Sistema manual o automático de generación de hidruros (generación discontinua).

7.1.5.1 De acuerdo a las instrucciones indicadas en el manual de operaciones del generador, adicionar el volumen de estándar requerido y aplicar el programa.

7.1.5.2 Ajustar el flujo de gas portador (Ar o N₂)

7.1.5.3 Encender el corrector de absorción no específica.

7.1.5.4 Verificar la sensibilidad analítica empleando un estándar de calibración cuya concentración se encuentre a la mitad del intervalo de calibración lineal (que proporcione una señal aproximada de 0,1000 Unidades de Absorbancia).

7.1.5.5 Si la sensibilidad obtenida no corresponde a la esperada según lo descrito en el manual de operaciones del instrumento, verificar la posible existencia de interferencias en la generación y/o en el transporte del hidruro desde la celda de reacción hacia la celda de cuarzo, posicionada en el paso óptico.

7.1.5.6 Verificar el nivel blanco término cero de la curva de calibración. Si se determina posible contaminación, verificar la fuente de la misma y repetir la preparación de estándares.

7.1.5.7 Construir la curva de calibración empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos, registrando la señal en área de peak.

7.1.5.8 Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.6 Sistemas de generación continua de hidruros.

7.1.6.1 Ajustar el flujo de gas portador (Ar o N₂).

7.1.6.2 Ajustar las velocidades de flujo de reactivo reductor y muestra de acuerdo a las especificaciones indicadas en el manual del generador de hidruros.

7.1.6.3 Encender el corrector de absorción no específica.

7.1.6.4 Verificar la sensibilidad analítica empleando un estándar de calibración cuya concentración se encuentre a la mitad del intervalo de calibración lineal (que proporcione una señal aproximada de 0,1000 Unidades de Absorbancia).

7.1.6.5 Si la sensibilidad obtenida no corresponde a la esperada según lo descrito en el manual de operaciones del instrumento, verificar la posible existencia de interferencias en la generación y/o en el transporte del hidruro desde la celda de reacción hacia la celda de cuarzo, posicionada en el paso óptico.

7.1.6.6 Verificar el nivel del término cero blanco término cero de la curva de calibración. Si se determina posible contaminación, verificar la fuente de la misma y repetir la preparación de estándares.

7.1.6.7 Construir la curva de calibración empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos. Registrar la señal directa en unidades de absorbancia o en concentración, si es posible la calibración directa.

7.1.6.8 Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.7 Lectura de las muestras

7.1.7.1 Sistema de generación manual o automático de hidruros (generación discreta)

a) Tomar una alícuota de la muestra blanco y generar el hidruro mediante reacción con NaBH_4 . Registrar la señal en área de peak y determinar la concentración del blanco interpolando en la curva de calibración.

b) Tomar una alícuota de muestra (estimar el volumen de tal manera que la señal analítica se encuentre en el intervalo de calibración lineal) y generar el hidruro mediante reacción con NaBH_4 . Registrar la señal en área de peak, y determinar la concentración interpolando en la curva de calibración. Restar la concentración del blanco.

7.1.7.2 Sistemas de generación continua de hidruros

- a) Aspirar la muestra blanco y realizar auto-cero.
- b) Aspirar la muestra y registrar la señal en unidades de absorbancia o directamente en concentración si el instrumento así lo permite.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de As.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de arsénico de acuerdo a la siguiente expresión:

8.1.1 Generación manual o automática de hidruros (generación discreta)

$$mg \text{ As} / L = \frac{(U.Area - bco) - n}{m} \times d$$

Donde:

mg As / L	=	concentración de arsénico, expresada en miligramos de arsénico por litro.
U.Area	=	señal registrada en unidades de área.
bco	=	lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras.
n	=	intercepto de la curva de calibración.
m	=	pendiente de la curva de calibración.
d	=	factor de dilución o concentración.

8.1.2 Generación continua de hidruros

Calcular la concentración de arsénico de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ As / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg As / L	=	concentración de arsénico, expresada en miligramos de arsénico por litro.
I	=	lectura del instrumento en mg / L.
bco	=	lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras.
d	=	factor de dilución o concentración.

8.1.3 Si la muestra no acusa presencia de arsénico, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de arsénico.

9. INTERFERENCIAS

Las interferencias en generación de hidruros pueden ser de carácter físicas y/o químicas:

9.1 Las interferencias de carácter físicas son las que se producen durante el transporte del hidruro desde la zona o reactor de reacción, hacia la zona de medición (celda de cuarzo). Estas interferencias pueden afectar la cinética (altura de peak) y/o eficiencia del transporte (área de peak).

9.2 Las interferencias químicas se producen en la zona o reactor de reacción, durante la generación del hidruro y afectan la cinética, la eficiencia y/o la forma de las señales. De especial importancia son las interferencias debidas a la presencia de elementos de transición (Cu, Ni, Cd, Fe), las cuales son directamente dependientes de la masa del interferente (sistemas manuales o automáticos de generación discreta) y / o su concentración (sistemas de generación continua). Otro tipo de interferencias físicas son las de carácter mutuo entre elementos que forman hidruros, las cuales se producen en la zona de atomización y son dependientes de los mecanismos de atomización en celdas de cuarzo.

9.3 El estado de oxidación del As al momento de la generación es un parámetro importante para obtener resultados consistentes. Por tal razón se debe procurar que previo a la generación todo el As presente se encuentre al estado de As III. Para tal efecto se debe realizar una prerreducción con yoduro de potasio.

9.4 No se puede establecer un mecanismo único de eliminación de interferencias, no obstante se recomienda aplicar los siguientes criterios:

- a) identificar la naturaleza de la interferencia
- b) Si la interferencia es de carácter físico y se manifiesta en el transporte del hidruro, revisar mangueras a fin de verificar fugas, reacciones de hidrólisis o cualquier efecto que pudiese producirse debido a la naturaleza del medio de transporte. Realizar las correcciones necesarias.
- c) Si la interferencia es de carácter físico y se produce durante la atomización, verificar la limpieza de la celda de cuarzo. Verificar los niveles de los otros elementos susceptibles de generar hidruros volátiles, y realizar la generación con adiciones estándares, a fin de establecer el nivel de la interferencia.
- d) Si se trata de interferencias químicas que se producen durante la reacción de generación, proceder de acuerdo a los siguientes criterios:

Si las interferencias son ± 15 a 30 % de la señal en ausencia de interferentes, realizar la determinación con adición estándar.

Si las interferencias son $> \pm 30$ % de la señal en ausencia de interferentes, aplicar procedimientos de separación preliminar.

9.5 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de arsénico es de 0,01 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,005 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores 20%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 85 – 115 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry -3114 B, C.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 13: Determinación de Cadmio total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de cadmio total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de cadmio, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida, es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Cd, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar tanto metales disueltos, filtrar la muestra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de cadmio.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v.

5.1.3 Acido nítrico, HNO_3 , 65 % v/v.

5.1.4 Estándar comercial de Cd, de 1000 mg/L, alternativamente Cadmio metálico.

5.1.5 Aire

5.1.6 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución estándar 1000 mg Cd /L 1 % v/v HNO_3

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.1.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 mg, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Adicionar 10 ml de HNO_3 y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Cd. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad,

debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.1.2 Pesar 1,0000 g de Cd metálico. Transferir la cantidad pesada a un vaso precipitado, adicionar un volumen aproximado de 10 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de Cd y adicionar aproximadamente 5 ml de HNO₃. Calentar en plancha calefactora hasta que la disolución sea completa. Si la cantidad de ácido es insuficiente para la disolución completa, adicionar nuevas fracciones de 1 ml de HNO₃, hasta completar la disolución. Transferir el material disuelto a un matraz aforado de 1000 ml y enrasar con agua para análisis grado reactivo exenta de Cd. Asegurar una condición de acidez final de 1% v/v en HNO₃. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final y la fecha de expiración.

5.2.2 Soluciones estándares de calibración

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Cd/L preparado anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. La condición de acidez final para estándares es 1% v/v HNO₃.

5.2.3 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Cd y en un medio 1% v/v HNO₃.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.
- 6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Cd.
- 6.5 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).
- 6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión para liberar todo el cadmio presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal (tratamiento 7.1.1 o 7.1.2).

La aplicación de la variante metodológica de omitir la digestión en muestras con turbiedad < 1 UNT, no es aplicable en la determinación de cadmio por el método de aspiración directa, debido al nivel

exigido de LDM para este parámetro. Por tanto, para la determinación de cadmio en agua potable, utilizando la metodología propuesta, es imprescindible realizar el tratamiento de preconcentración señalado en 7.1.1.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial

7.1.1.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO₃ calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 2,5 ml de HCl.

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Cd.

7.1.1.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras.

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.2 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.2.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.2.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.2.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Cd. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.2.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.2.5 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 228,8 nm.

7.1.2.6 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.2.7 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- a) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- b) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.

- c) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.3 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.3.1 Aspirar la muestra control blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometida al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Cd.

7.1.3.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.3.3 Aspirar agua para análisis grado reactivo exenta de Cd, entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Cd.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de cadmio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ Cd / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Cd / L = concentración de cadmio, expresada en miligramos de cadmio por litro.
I = lectura de la muestra en mg/l.
bco = lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras
d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de cadmio, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de cadmio.

9. INTERFERENCIAS

9.1 En agua potable no se describen interferencias para Cd. Durante la etapa de digestión de la muestra, evitar llegar a sequedad debido a posibles pérdidas por volatilización.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de cadmio es de 0,01 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,005 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores a 20%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 85 – 115 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;

- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 14: Determinación de Cianuro total por Método espectrofotométrico de absorción molecular UV-Visible

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de cianuro total mediante espectrofotometría de absorción molecular.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de cianuro, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1.Of 2005. "Agua potable. Parte 1: Requisitos".

2.2 NCh 410 - 1996. "Calidad del agua. Vocabulario".

2.3 NCh 426 - 1997. "Agua grado reactivo para análisis" – Especificaciones – Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4000: Colorimetric Method 4500 – CN, E.

3. PRINCIPIOS

3.1 El cianuro de hidrógeno (HCN) es liberado desde la solución por acidificación y destilación. El gas HCN destilado es colectado en una solución alcalina. El CN⁻ en el destilado alcalino, es convertido a CNCl por reacción con cloramina T a pH < 8.

3.2 Después que la reacción se ha completado, el CNCl forma un compuesto de color rojo-azulado al adicionar ácido barbitúrico y piridina. El compuesto formado presenta una banda de absorción molecular entre 575 y 582 nm.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2

5.1.2 Hidróxido de sodio, NaOH.

5.1.3 Cloruro de Magnesio, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

5.1.4 Acido sulfúrico, H_2SO_4 . Grado 95-97% v/v.

5.1.5 Carbonato de Plomo, $PbCO_3$.

5.1.6 Acido sulfámico, NH_3SO_3H .

5.1.7 Cianuro de potasio, KCN.

5.1.8 Nitrato de potasio, KNO_3 .

5.1.9 Acido barbitúrico

5.1.10 Piridina.

5.1.11 Acetato de sodio, $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$.

5.1.12 Acido clorhídrico, HCl, 37% v/v.

5.1.13 Acido acético glacial.

5.1.14 Cloramina T.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución de hidróxido de sodio 1N

Disolver 40 g de NaOH en agua grado reactivo para análisis y diluir a 1 L.

5.2.2 Reactivo de cloruro de magnesio

Disolver 510 mg de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (5.3) en agua grado reactivo para análisis y diluir a 1 L.

5.2.3 Acido sulfúrico, H_2SO_4 , 1 + 1

Mezclar volúmenes iguales de ácido sulfúrico y agua grado reactivo para análisis.

5.2.4 Solución stock de cianuro

Disolver aproximadamente 1,6 g de NaOH y 2,51 g de KCN en 1 L de agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro (Precaución: KCN es altamente tóxico, evitar el contacto o inhalación). Estandarizar contra solución de $AgNO_3$, usando 25 ml de solución de KCN.

Chequear el título semanalmente debido a que la solución gradualmente pierde su concentración.

$$1 \text{ ml} = 1 \text{ mg } CN^-$$

5.2.5 Solución estándar de cianuro

Basado en la concentración de la solución stock de KCN, calcular el volumen requerido (aproximadamente 10 ml) para preparar 1 L de una solución de $10 \mu\text{g } CN^-/\text{ml}$. Diluir con solución de NaOH 0,04 N. Diluir 10 ml de la solución de $10 \mu\text{g } CN^-/\text{ml}$ a 100 ml con solución de NaOH 0,04 N.

$$1,0 \text{ ml} = 1,0 \mu\text{g } CN^-$$

Preparar la solución diariamente y mantenerla en una botella de vidrio.

Precaución: Tóxico, evitar contacto e ingestión.

5.2.6 Reactivo Piridina - Acido Barbitúrico

Transferir 15 g de ácido barbitúrico a un frasco volumétrico y adicionar el volumen suficiente agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro, para lavar las paredes del frasco y humedecer el ácido barbitúrico. Adicionar 75 ml de piridina y mezclar. Agregar 15 ml de HCl, mezclar y enfriar a temperatura ambiente. Diluir y mezclar hasta que todo el ácido barbitúrico se disuelva. La solución es estable por aproximadamente 6 meses si se almacena en una botella ámbar en el refrigerador. Descartar si aparece precipitado.

5.2.7 Buffer de Acetato

Disolver 410 g de acetato de sodio trihidratado, $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$, en 500 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro. Adicionar ácido acético glacial para ajustar a pH 4,5.

5.2.8 Solución de hidróxido de sodio (0,04 N)

Disolver 1,6 g de NaOH en 1 L de agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro.

5.2.9 Soluciones estándares de calibración

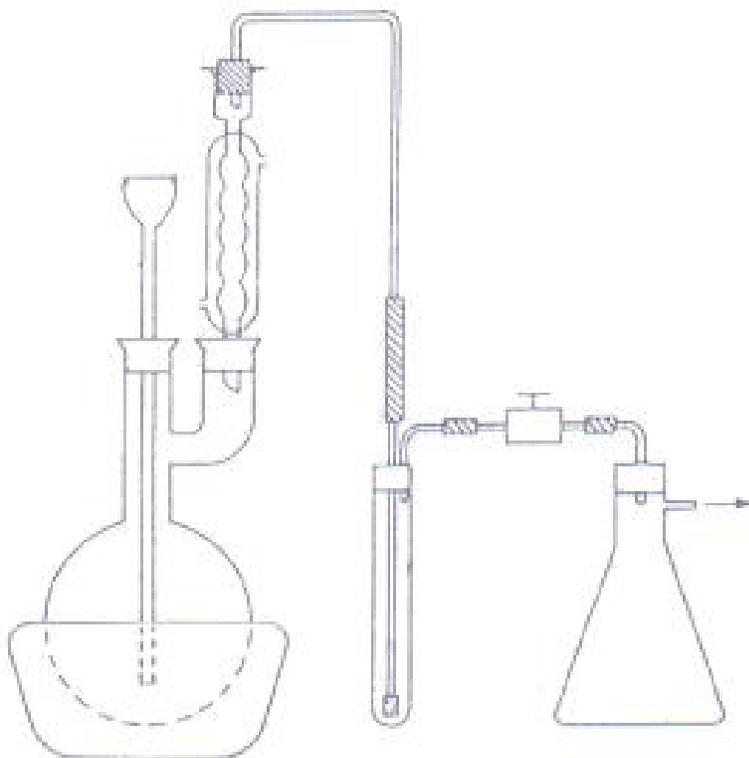
Preparar una serie de estándares que contengan entre 1 y $10 \mu\text{g } CN^-$ en un matraz volumétrico, de 50 ml, diluyendo con agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro.

5.2.10 Solución blanco término cero

La solución blanco término cero debe ser preparada con agua grado reactivo para análisis y siguiendo el procedimiento descrito en (7.1.2).

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 **Espectrofotómetro de absorción molecular UV - Visible**
- 6.4 **Celdas de vidrio de 1 cm** de paso óptico o superior.
- 6.5 **Aparato de destilación**, se muestra en la figura N°1.
- 6.6 **Absorbedor de gases**, con un tubo dispersor de gas equipado con un medio porosa.
- 6.7 **Manto calefactor**
- 6.8 **Uniones de vidrio**
- 6.9 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.



**Aparato de Destilación
Figura N°1**

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Etapa de destilación

7.1.1.1 Transferir 500 ml de muestra, que contengan no más de 10 mg de CN^-/L (diluir si es necesario con agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro), a un balón de destilación.

7.1.1.2 Adicionar 10 ml de NaOH 0,04 N al absorbedor de gases y diluir, si es necesario, con agua grado reactivo para análisis para obtener una adecuada profundidad. No usar más de 225 ml de volumen total de solución en el absorbedor.

7.1.1.3 Si se sospecha la presencia de sulfuro, adicionar 50 mg de PbCO_3 o más a la solución del absorbedor para precipitar el sulfuro.

7.1.1.4 Conectar el sistema que consiste de: balón de ebullición, matraz, condensador, lavador de gases, trampa de succión del matraz y sistema de aspiración.

7.1.1.5 Conectar el vacío, ajustar la succión de modo que entre aproximadamente una burbuja de aire/seg, al matraz de destilación.

7.1.1.6 Esta velocidad de aire transportará gas HCN desde el balón al absorbedor y comúnmente evitará un flujo reverso de HCN a través de la válvula de aire.

7.1.1.7 Si esta velocidad de aire no previene el reflujo de muestra en el tubo de transferencia, aumentar el flujo de aire a 2 burbujas de aire por segundo.

7.1.1.8 Prevenir que el flujo de purga de aire en el absorbedor no eleve el nivel del líquido más allá de 6,5 a 10 mm.

7.1.1.9 Mantener el flujo de aire a través de toda la reacción. Agregar 2 g de ácido sulfámico a través del tubo de aire entrante y lavar con agua grado reactivo para análisis.

7.1.1.10 Adicionar 50 ml de H_2SO_4 a través del tubo de aire entrante. Lavar el tubo con agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro y dejar que el aire mezcle el contenido del balón por 3 minutos.

7.1.1.11 Adicionar 20 ml de solución MgCl_2 a través del tubo entrante y lavar hacia abajo con vapor de agua.

7.1.1.12 Calentar a reflujo durante una hora no permitiendo que los vapores suban más de la mitad del condensador.

7.1.1.13 Un reflujo adecuado es de 40 a 50 gotas por minutos desde el condensador. Discontinuar el calentamiento, pero continuar el flujo de aire por 15 minutos. Enfriar y transferir cuantitativamente la solución de absorción a un frasco volumétrico de 250 ml.

7.1.1.14 Enjuagar el absorbedor y sus tubos conectados con un poco de agua grado reactivo para análisis y adicionar al frasco o matraz.

7.1.1.15 Diluir a volumen con agua grado reactivo para análisis y mezclar completamente. De este matraz tomar una alícuota apropiada para desarrollar color.

7.1.2 Desarrollo de color

7.1.2.1 Transferir fracción de la solución a un matraz volumétrico de 50 ml y diluir a 40 ml con solución de NaOH 0,04 N. Adicionar 1 ml de buffer de acetato y 2 ml de cloramina T y mezclar por inversión dos veces.

7.1.2.2 Dejar reposar 2 minutos, adicionar 5 ml de reactivo piridina - ácido barbitúrico y diluir a volumen con agua grado reactivo para análisis exenta de cianuro. Mezclar nuevamente, y dejar reposar 8 minutos.

7.1.3 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.3.1 Encender el espectrofotómetro

7.1.3.2 Seleccionar longitud de onda de trabajo, 578 nm.

7.1.3.3 Estabilizar el sistema.

7.1.3.4 Ajustar el control "cero" de absorbancia con la solución blanco término cero.

7.1.3.5 Seleccionar el modo de lectura (absorbancia o transmitancia), o concentración si el instrumento así lo permite.

7.1.3.6 Leer el set de estándares, registrando los valores de absorbancia (o transmitancia) y μg de CN^- . Hacer una curva de calibración graficando Absorbancia versus μg de CN^- .

7.1.3.7 Rechequear la curva periódicamente, cada vez que un nuevo reactivo es preparado.

7.1.4 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de la muestra de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.4.1 Leer las muestras en lotes de 5 en 5, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.4.2 Después de leer cada muestra, blanco o estándar, esperar a que el sistema se estabilice. Para concentraciones menores que $0,02 \mu\text{gCN}^-/\text{ml}$, usar celdas de 100 mm.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de cianuro.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de cianuro de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ CN/L = \frac{(m a_1 + B) \times 50 \times 250}{x \times y}$$

Donde:

x = volumen de solución de absorción, ml

y = volumen de muestra original, ml

a₁ = absorbancia de la muestra solución.

Los términos m y B son calculados a partir de la regresión lineal de la curva estándar, y representan:

m = pendiente

B = intercepto

Si la muestra no acusa presencia de cianuro, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de cianuro.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Todas las interferencias que pudiesen encontrarse, son eliminadas a través del paso de destilación preliminar.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de cianuro es de 0,05 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,02 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4000. Colorimetric Method 4500 – CN, E.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 15: Determinación de Mercurio total por Método espectrofotometría de absorción atómica con generación de vapor atómico de Hg (vapor frío).

1. Alcance y campo de aplicación

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de mercurio total mediante espectrofotometría de absorción atómica con generación de vapor atómico de Hg (vapor frío).

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de mercurio, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. Referencias normativas

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry Method 3112 B.

3. Principios

3.1 El mercurio presente en una fracción de muestra previamente digerida, es reducido a vapor atómico de Hg, mediante reacción con cloruro estano en medio ácido, o aplicando el procedimiento de generación continua usando solución de borohidruro de sodio como agente reductor

3.2 El vapor atómico generado es conducido por un gas de arrastre hacia una celda de cuarzo posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La celda se encuentra a temperatura ambiente, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar metales disueltos, la muestra se filtra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de mercurio.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v exento de mercurio

5.1.4 Estándar comercial de Hg, de 1000 mg/L, alternativamente Cloruro mercúrico.

5.1.5 Permanganato de Potasio KMnO₄.

5.1.6 Persulfato de Potasio.

5.1.7 Sulfato de Hidroxilamina.

5.1.8 Cloruro de Sodio.

5.1.9 Agente reductor:

5.1.9.1 Cloruro estannoso, SnCl₂.

5.1.9.2 Borohidruro de sodio, NaBH₄

5.1.10 H₂SO₄ exento de Hg.

5.1.11 Nitrógeno o Argón

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución estándar 1000 mg Hg / L 1 % v/v HNO₃.

Disolver 0,1354 g de cloruro mercúrico en alrededor de 70 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de Hg, Adicionar 1 ml de HNO₃. Aforar a 100 ml con agua grado reactivo para análisis exenta de Hg. La equivalencia de esta solución es: 1 ml = 1 mg Hg

5.2.2 Solución estándar comercial de 1000 mg Hg/L en ambiente HNO₃ . Almacenado en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de inicio de uso, y la fecha de expiración.

5.2.3 Soluciones de calibración estándar.

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Hg/L preparado o adquirido como se señala anteriormente. La condición final es 1% v/v HNO₃. Preparar diariamente.

5.2.4 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Hg

5.2.5 Solución KMnO₄ 5 % m/v.

Disolver 50 g de permanganato de potasio en agua grado reactivo para análisis exenta de Hg y aforar a 1 litro.

5.2.6 Solución de Persulfato de Potasio (K₂S₂O₈) 5 % m/v.

Disolver 50 g de persulfato de potasio y aforar a 1 litro con agua grado reactivo para análisis exenta de Hg.

5.2.7 Solución de sulfato de hidroxilamina - cloruro de sodio.

Disolver 120 g de NaCl y 120 g de (NH₂OH)₂xH₂SO₄ en agua grado reactivo para análisis exenta de Hg y aforar a 1 L.

5.2.8 Solución Sn⁺² 10 % m/v.

Disolver 10 g de SnCl₂ en agua que contiene 20 ml de HCl. Aforar a 100 ml. Esta cantidad es suficiente para reducir un número de 20 muestras. Prepare de acuerdo a la cantidad de análisis requeridos. Esta solución es inestable en el tiempo, preparar diariamente.

5.2.9 Solución de borohidruro de sodio, concentración de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.
- 6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.
- 6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, provisto de generador de vapor frío, celdas con ventanas de cuarzo y accesorios necesarios.
- 6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Hg.
- 6.5 **Sistema generador de vapor frío**
- 6.6 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o Baño termostático.
- 6.7 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.
- 6.8 **Recipiente de reacción**, matraz erlenmeyer de 250 ml, incorporando tubo de aireación.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión, para liberar todo el mercurio presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal. Para muestras de agua potable, transparentes, incoloras e inodoras, con turbiedad < 1 UNT, puede obviarse el pre-tratamiento de digestión para analizar por EAA con lectura directa. Para esta condición, luego que la muestra se recolecta, se acidifica a pH <2 con ácido nítrico concentrado (1,5 mL HNO₃/L es usualmente adecuado para agua potable) y se analiza sin necesidad de digestión. Antes de aplicar esta modalidad como rutina, y sobre todo en muestras sin historial, es necesario analizarlas con y sin digestión, de manera que haya evidencia que los resultados obtenidos sean comparables. El procedimiento analítico para la modalidad sin digestión, sólo permite obviar esta operación; por tanto, deberá considerarse cada uno de los pasos descritos en la preparación de las muestras para la lectura final. La aplicación de esta variante metodológica está supeditada a lograr, bajo las condiciones operativas y de disposición de instrumental adecuados, llegar a los niveles exigidos de LDM para este parámetro.

Los volúmenes de muestra a ensayar dependen de la concentración esperada para el analito, por lo que para su definición se deberá tener en consideración esta variable.

7.1.1 Tratamiento de estándares y muestras

Construir la curva de calibración empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos, registrando la señal en altura de peak, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Estandarización

- a) Transferir 100 ml de estándar y / o término cero al recipiente de reacción. Agregar 5 ml de H_2SO_4 y 2,5 ml de HNO_3 .
- b) Adicionar solución de KMnO_4 hasta coloración rosada y dejar reposar durante al menos 15 minutos. Si desaparece la coloración rosada, agregar adicionalmente, gota a gota, solución de permanganato hasta que luego del tiempo de reposo, la coloración persista.
- c) Adicionar 8 ml de solución de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y calentar en un baño de agua durante 4 horas a 70°C . Enfriar a temperatura ambiente.

NOTA: Disminuir el tiempo aplicando temperaturas mayores puede causar pérdidas de mercurio.

- d) Adicionar solución de NaCl-hidroxilamina, en cantidad suficiente para reducir el exceso de KMnO_4 (cambio de coloración).
- e) Adicionar solución reductora de SnCl_2 , cerrar rápidamente el recipiente y dar el paso del aire.
- f) Una vez que la señal haya alcanzado el máximo, registrar la señal de absorbancia, y purgar, de tal manera que la señal retorne a la línea base.
- g) Purgar con aire durante algunos segundos y proseguir con la siguiente muestra.
- h) Construir la curva de calibración graficando altura de la señal (unidades de absorbancia) vs concentración o masa de Hg.
- i) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la señal permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.2 Tratamiento de muestras

7.1.2.1 Transferir 100 ml de muestra o una dilución de la fracción inicial al recipiente de reacción. Agregar 5 ml de H_2SO_4 (5.10) y 2,5 ml de HNO_3 .

7.1.2.2 Adicionar solución de KMnO_4 hasta coloración rosada y dejar reposar durante al menos 15 minutos. Si desaparece la coloración rosada, agregar adicionalmente, gota a gota, solución de permanganato hasta que luego del tiempo de reposo, la coloración persista.

7.1.2.3 Adicionar 8 ml de solución de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y calentar en un baño de agua durante 4 horas a 70°C . Si existe alta concentración de cloruros durante la oxidación estos son convertidos a Cl_2 , especie que absorbe a 253 nm. Remover el Cl_2 adicionando un exceso (25 ml) de sulfato de hidroxilamina. Remover todo el Cl_2 burbujeando con aire, después de haber adicionado la hidroxilamina, utilizar una frita alternativa a la utilizada en la generación de Hg atómico. Enfriar a temperatura ambiente.

7.1.3 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.3.1 Encender el espectrofotómetro

7.1.3.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.3.3 Posicionar el soporte y la celda de cuarzo en el paso óptico del espectrofotómetro y ajustar que el haz pase por el interior de la celda, siguiendo las instrucciones proporcionadas en el manual del instrumento.

7.1.3.4 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Hg. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.3.5 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 253,7 nm.

7.1.3.6 Si la sensibilidad obtenida no corresponde a la esperada según lo descrito en el manual de operaciones del instrumento, verificar la posible existencia de interferencias en la generación y/o en el transporte del vapor de Hg.

7.1.3.7 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.3.8 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- g) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- h) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- i) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante, continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.4 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.4.1 Llevar al reactor del equipo las muestras pretratadas según lo descrito en el punto 7.1.2.

7.1.4.2 Adicionar solución de NaCl-hidroxilamina, en cantidad suficiente para reducir el exceso de KMnO_4 (cambio de coloración).

7.1.4.3 Adicionar solución reductora de SnCl_2 , cerrar rápidamente el recipiente y dar el paso del aire. En la eventualidad de usar borohidruro, seguir las indicaciones del fabricante.

7.1.4.4 Determinar la concentración de Hg interpolando en la curva de calibración

7.1.4.5 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.4.6 Aspirar agua para análisis exenta de Hg, entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Hg.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de mercurio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg\ Hg / L = \frac{(Altura\ de\ la\ señal - bco) - n}{m} \times d$$

Donde :

<i>mg Hg / L</i>	=	concentración de Hg, expresada en miligramos de Hg por litro.
<i>Altura de la señal</i>	=	altura máxima que alcanza la señal registrada en unidades de absorbancia.
<i>bco</i>	=	lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras
<i>n</i>	=	intercepto de la curva de calibración.
<i>m</i>	=	pendiente de la curva de calibración.
<i>d</i>	=	factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de mercurio, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de mercurio.

9. INTERFERENCIAS

9.1 La presencia de Cl_2 produce interferencias por absorción a 253 nm.

9.2 Interferencias de carácter físicas son las que se producen durante el transporte del mercurio atómico desde la zona o reactor de reacción, hacia la zona de medición (celda de vidrio). Estas interferencias pueden afectar la cinética (altura de peak) y/o eficiencia del transporte (área de peak).

9.3 Las interferencias químicas se producen en la zona o reactor de reacción, durante la generación del vapor y afectan la cinética, la eficiencia y/o la forma de las señales. La presencia de metales que reaccionen con SnCl_2 , puede manifestarse como una depresión de la señal en ausencia de interferencias.

9.4 No se puede establecer un mecanismo único de eliminación de interferencias, no obstante se recomienda aplicar los siguientes criterios:

- a) Identificar la naturaleza de la interferencia
- b) Si la interferencia es de carácter físico y se manifiesta en el transporte del vapor, revisar mangueras a fin de verificar fugas, reacciones colaterales, o cualquier efecto que pudiese producirse debido a la naturaleza del medio de transporte. Realizar las correcciones necesarias.
- c) Si se trata de interferencias químicas que se producen durante la reacción de generación, proceder de acuerdo a los siguientes criterios.

Si las interferencias son ± 15 a 30 % de la señal en ausencia de interferentes, realizar la determinación con adición estándar.

Si las interferencias son $> \pm 30$ % de la señal en ausencia de interferentes, aplicar procedimientos de separación preliminar.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de mercurio es de 0,001 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,001 mg/L.

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores a 20%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 85 – 115 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- i) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- j) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- k) La referencia a este método de ensayo;
- l) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Metals By Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry 3112 B.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 16: Determinación de Nitrógeno-nitrato por Método electrodo específico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de nitrógeno - nitrato mediante electrodo específico.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de nitrógeno - nitrato, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1.Of 2005. "Agua potable. Parte 1: Requisitos".

2.2 NCh 410 - 1996. "Calidad del agua. Vocabulario".

2.3 NCh 426 - 1997. "Agua grado reactivo para análisis" – Especificaciones – Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4500-D: Nitrate Selective Electrode Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 La concentración de N-NO₃ en solución es detectada por un electrodo específico de nitrato, el cual es un sensor selectivo que desarrolla un potencial a través de una delgada membrana inerte y porosa.

3.2 La respuesta del electrodo a la actividad del ion NO₃⁻ está entre 10⁻⁵ y 10⁻¹ M (0,14 a 1400 mg NO₃⁻-N/L).

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de NO_3^- .

5.1.2 Estándar comercial de nitrato de 1000 mg/l, alternativamente **Nitrato de potasio** KNO_3 .

5.1.3 Cloroformo, CHCl_3 .

5.1.4 Sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

5.1.5 Sulfato de plata, Ag_2SO_4 .

5.1.6 Acido bórico, H_3BO_3 .

5.1.7 Acido sulfámico, $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$.

5.1.8 Hidróxido de sodio, NaOH .

5.1.9 Sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución stock de nitrato.

Secar nitrato de potasio (KNO_3) en una estufa a 105°C por 24 horas. Disolver 0,7218 g en agua grado reactivo para análisis exenta de nitrato y diluir a 1000 ml; 1,00 ml = $100\mu\text{g N}^- \text{NO}_3^-$. Preservar con 2 ml de CHCl_3 por litro de solución. Esta solución es estable por lo menos 6 meses.

5.2.2 Solución de calibración estándar.

Preparar estándares de calibración de N-NO_3 en el rango de 1,0 a 50 mg N-NO_3 /L, diluyendo solución de nitrato (stock) a 100 ml con agua grado reactivo para análisis exenta de nitrato.

5.2.3 Solución Buffer

Disolver 17,32 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$; 3,43 g de Ag_2SO_4 ; 1,28 g de H_3BO_3 y 2,52 g de ácido sulfámico ($\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$), en alrededor de 800 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de nitrato. Ajustar a pH 3,0 adicionando lentamente NaOH (0,1N).

Diluir a 1000 ml con agua grado reactivo para análisis y almacenar en una botella de vidrio ámbar.

5.2.4 Hidróxido de Sodio, NaOH 0,1 N.

Disolver 4 g. de hidróxido de sodio, en 1000 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de nitrato

5.2.5 Solución de relleno del electrodo de referencia.

Disolver 0,53 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en agua grado reactivo para análisis exenta de nitrato y diluir a 100 ml.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.

6.3 **Potenciómetro**, escala expandida o digital capacidad de resolución de 0,1 mV.

6.4 **Electrodo de referencia de doble función**. Llenar la cámara interna con solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

6.5 **Agitador magnético**: con barras magnéticas de TFE.

6.6 **Electrodo específico de NO_3^-** .

6.7 **Sistema de filtración**.

6.8 **Sistema de vacío**.

6.9 **Filtro de membrana con tamaño de poro de 0,45 micrones**.

6.10 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Acondicionamiento de las muestras y estándares

Mantener los estándares y muestras a la misma temperatura ambiente. Si el tiempo para iniciar el ensayo es limitante, se recomienda usar baño termostático para lograr la temperatura adecuada.

7.1.2 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.2.1 Confeccionar una curva de calibración, con un mínimo de un blanco y tres estándares en el rango de trabajo, recomendándose idealmente 5 puntos. Ya que el electrodo ión selectivo varía en el curso del tiempo, confeccionar la curva en cada día de uso.

7.1.2.2 Disponer 10 mL de cada solución estándar en un vaso precipitado de volumen adecuado. Adicionar 10 mL de buffer. Sumergir los electrodos en cada una de las soluciones estándares, mezclar bien sobre un agitador magnético, manteniendo constante la agitación y temperatura, registrar directamente la concentración entregada por el analizador de iones o bien los mV leídos en el equipo de escala expandida.

7.1.2.3 Esperar que la lectura se estabilice (aprox. 3 min.). Registrar la lectura deteniendo la agitación y esperando 15 segundos.

7.1.2.4 Medir todas las concentraciones de nitrato, desde la solución estándar más diluida a la más concentrada. Lavar y secar los electrodos después de cada lectura.

7.1.2.5 Verificar que se cumpla que la pendiente obtenida esté en el rango óptimo indicado por el fabricante del equipo. Si el electrodo está funcionando normalmente, el cambio de una década en la concentración de $\text{NO}_3^- - \text{N}$, tiene una pendiente de $+ 57 \pm 3$ mV. De lo contrario se debe revisar el equipo efectuando las correcciones necesarias y confeccionar una nueva curva por recalibración, chequeando lecturas de un estándar de 10 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$.

7.1.2.6 Si no usa un instrumento de medición directa, graficar las medidas de los potenciales contra la concentración de $\text{NO}_3^- - \text{N}$ sobre un papel gráfico semilogarítmico, con la concentración de $\text{NO}_3^- - \text{N}$ sobre el eje logarítmico (abscisa) y el potencial (en milivolt) sobre el eje lineal (ordenada).

7.1.2.7 Recalibrar los electrodos diariamente, chequeando el potencial de una solución estándar de 10 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ y ajustando el control de calibración.

7.1.3 Análisis de las muestras

7.1.3.1 Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de nitrato en las muestras. En una serie de mediciones comenzar, en lo posible, con aquella muestra de menor concentración y finalizar con la de la mayor.

7.1.3.2 Remover los sólidos suspendidos. Si la muestra contiene sólidos suspendidos, filtrar a través de filtro de membrana de tamaño de poro 0,45 micrones.

7.1.3.3 Disponer 10 mL de muestra en un vaso precipitado de volumen adecuado. Adicionar 10 mL de buffer. Sumergir los electrodos, mezclar bien sobre un agitador magnético, manteniendo constante la agitación y temperatura (tanto para la muestra, como para los estándares), registrar directamente la concentración entregada por el analizador de iones o bien los mV leídos en el equipo de escala expandida.

7.1.3.4 Esperar que la lectura se estabilice (aprox. 3 min.). Registrar la lectura deteniendo la agitación y esperando 15 segundos.

7.1.3.5 Leer la concentración desde la curva de calibración.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control del electrodo ión selectivo

7.2.1.1 Previo al uso, asegurarse de que la solución de relleno del electrodo esté en el óptimo nivel interno.

7.2.1.2 Mejorar la respuesta del electrodo, acondicionándolo antes de las mediciones, de acuerdo a instrucciones del fabricante.

7.2.1.3 Cuando el electrodo no esté en uso, mantenerlo sumergido en agua para análisis grado reactivo exenta de nitrato.

7.2.1.4 Al detectarse que el electrodo ión selectivo está en proceso de agotamiento debe eliminarse y usar uno nuevo. Este hecho se detecta, al encontrar en forma reiterativa pendientes fuera del rango óptimo.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de nitrato.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

8.1.1 Para el caso de usar analizador de iones la concentración de la muestra se obtiene en forma directa.

8.1.2 Si se usa potenciómetro de escala expandida, interpolar el valor de milivolts leídos para la muestra en el gráfico y encontrar la concentración de NO_3^- -N en mg/L

$$\text{mg/NO}_3^- \text{-N/L} = A \times d \text{ mg/L}$$

Donde:

A = lectura en mg/L (interpolada del gráfico)
d = factor de dilución

8.1.3 Si la muestra no acusa presencia de nitrato, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de nitrato.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Iones cloruros y bicarbonatos interfieren cuando su razón de peso con respecto a N-NO_3 es > 10 o > 5 respectivamente.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de nitrato es de 50 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 1 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

- 12.1** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4000 Nitrate Electrode Method 4500 -D

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 17: Determinación de Nitrógeno-nitrito por Método espectrofotometría de absorción molecular.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de nitrógeno-nitrito mediante espectrofotometría de absorción molecular.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido nitrógeno-nitrito, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1.Of 2005. "Agua potable. Parte 1: Requisitos".

2.2 NCh 410 - 1996. "Calidad del agua. Vocabulario".

2.3 NCh 426 - 1997. "Agua grado reactivo para análisis" – Especificaciones – Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4000. Colorimetric Method 4500-NO₂⁻ B.

3. PRINCIPIOS

El anión NO₂⁻ es determinado espectrofotométricamente por reacción del compuesto de diazonio (formado por diazotación de la sulfanilamida con el nitrito de agua) en medio ácido (pH 2,0 - 2,5), con N-(1-Naftil) etilendiamina clorhidrato, generando un compuesto azoico de color rojo púrpura.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de nitrito

5.1.2 Permanganato de potasio, KMnO_4

5.1.3 Hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

5.1.4 Hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

5.1.5 Sulfato de manganeso, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.1.6 Acido ortofosfórico, H_3PO_4 , 85% v/v.

5.1.7 Oxalato de Sodio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

5.1.8 Sulfato ferroso amoniacal, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

5.1.9 Acido sulfúrico, H_2SO_4 , 95-97% v/v

5.1.10 Dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

5.1.11 1,10 - Fenantrolina monohidratada.

5.1.12 Sulfato ferroso, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

5.1.13 Nitrito de sodio, NaNO_2

5.1.14 Sulfanilamida

5.1.15 N-(1 naftil) - etilendiamina diclorhidrato

5.1.16 N, NN-dietil-p-fenolendiamina (DPD)

5.1.17 Acido clorhídrico, HCl , 1N.

5.1.18 Hidróxido de amonio, NH_4OH 25% v/v.

5.2 Soluciones

5.2.1 Preparar agua exenta de nitritos utilizando los siguientes procedimientos.

5.2.1.1 Adicionar a 1 litro de agua p.a, pequeños cristales de KMnO_4 y $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Redestilar en un aparato de vidrio borosilicato y descartar los 50 ml. iniciales. Recoger la fracción destilada que está libre de permanganato. Un color rojo con DPD, indica presencia de permanganato.

5.2.1.2 Adicionar 1 ml H_2SO_4 con 0,2 ml de solución MnSO_4 2,15 M por 1 litro de agua p.a. y colorear a rosado con 1 a 3 ml de solución de KMnO_4 0,05 M. Redestilar tal cual como se señala en 5.2.1.1.

5.2.2 Reactivo para generar color.

A 800 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito, adicionar 100 ml de ácido ortofosfórico y 10 g de sulfanilamida. Disolver completamente la sulfanilamida y agregar 1 g de N-(1-naftil)-etilendiamina diclorhidrato. Mezclar para disolver y luego diluir a 1 L con agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito. La solución es estable por un mes cuando se almacena en el refrigerador en una botella oscura.

5.2.3 Oxalato de sodio, 0.05N

Disolver 3,350 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, en agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito y diluir a 1000 ml.

5.2.4 Sulfato ferroso amoniacal, 0.05N.

Disolver 19,607 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en una solución de agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito que contenga 20 ml de H_2SO_4 y diluir a 1000 ml.

Estandarizar con una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.05N, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Diluir 10 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0417 M a 100 ml. Adicionar 30 ml de H_2SO_4 concentrado y enfriar Titular con sulfato ferroso amoniacal usando 0,10 a 0,15 ml de solución indicadora ferroín.

$$\text{Molaridad de solución FAS} = \frac{\text{Volumen de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (0,0417) \text{ Solución Titulada}}{\text{Volumen FAS usada en titulación, mL}} \times 0,25$$

5.2.5 Solución estándar de dicromato de potasio, 0,0417M.

Disolver 12,259 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ estándar grado primario, previamente seco a 103°C por 2 horas, en agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito y diluir a 1000 ml

5.2.6 Indicador solución ferroín

Disolver 1,485g de 1,10-fenantrolina monohidratada y 695 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito y diluir a 100 ml.

5.2.7 Solución stock de nitrito.

5.2.7.1 Preparación de solución stock

Disolver 1,232 g de NaNO_2 en agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito y diluir a 1000 ml. Preservar con 1 ml de cloroformo. 1,00 ml=250 μg N- NO_2

5.2.7.2 Estandarización de solución stock de nitrito.

- Pipetear, en orden, 50 ml de solución estándar de KMnO_4 0,05 M, 5 ml de H_2SO_4 y 50 ml de solución stock de NO_2^- (1,00 ml = 250 μg N- NO_2) a un frasco con tapa de vidrio, o botella.
- Sumergir la pipeta en la superficie inferior de la solución de permanganato-ácido sulfúrico cuando se adiciona la solución stock de nitrito.
- Agitar suavemente y calentar entre 70-80°C en un calefactor. Eliminar el color del permanganato adicionando porciones de 10 ml de solución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 N. Titular el exceso de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con solución de KMnO_4 0,05 M.
- Llevar un blanco a través del proceso y hacer las correcciones necesarias en el cálculo final.
- Si el estándar de sulfato ferroso amoniacal 0,05 N es sustituido por $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ omitir el calentamiento y extender el período de reacción entre el KMnO_4 y Fe^{+2} por 5 minutos antes de realizar la titulación final de KMnO_4 .
- Cálculo del contenido de N- NO_2 en solución stock:

$$A = \frac{[(B \times C) - (D \times E)] \times 7}{F}$$

Donde:

- A = mg de N- NO_2 / ml en la solución stock de NaNO_2
B = Volumen total utilizado de solución estándar de KMnO_4
C = Normalidad de la solución estándar de KMnO_4
D = Volumen total de estándar reductor adicionado
E = Normalidad de la solución reductora
F = Volumen de solución stock de NaNO_2 utilizada en la titulación

1,0 ml de solución 0,05M de KMnO_4 consumido por la solución de NaNO_2 corresponden a 1750 μg N- NO_2

5.2.7.3 Solución intermedia de nitrito

- a) Calcular el volumen G de solución requerida para la solución intermedia de NO_2^- desde:

$$G = \frac{12.5}{A}$$

- b) Diluir el volumen G (aproximadamente 50 ml) a 250 ml con agua. 1,00 ml=50,0 μg N- NO_2
c) Preparar diariamente

5.2.7.4 Solución estándar de nitrito

- a) Diluir 10 ml de solución intermedia de NO_2^- a 1000 ml con agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito. 1,00 ml = 0,500 μg N- NO_2
b) Preparar diariamente

5.2.7.5 De la solución anterior tomar 20 ml y trasvasijar a un matraz aforado de 100 ml y diluir con agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito. 1,00 ml= 0,100 μg N- NO_2

5.2.8 Acido sulfúrico (1+1) v/v.

Mezclar volúmenes iguales de H_2SO_4 y agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito.

5.2.9 Solución estándares de calibración

Preparar una serie de soluciones de calibración de concentración entre 0,004 y 0,025 mg/L de N- NO_2 , a partir de (5.2.7.5) y aforar a 100 ml con agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito

5.2.10 Solución estándar de permanganato de potasio 0,05 M.

Disolver 8,0 g de KMnO_4 en 1000 ml de agua para análisis grado reactivo. Mantener en frasco ámbar.

Estandarizar esta solución frecuentemente por el siguiente proceso:

Pesar 100-200 mg de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ anhidro en un matraz Erlenmeyer de 400 ml, adicionar 100 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito y agitar hasta disolución total. Adicionar 10 ml de H_2SO_4 (1:1) y calentar rápidamente a una temperatura entre 90° a 95°C Titular rápidamente con la solución de permanganato a ser estandarizada mientras se agita al menos 1 minuto. No dejar que la temperatura baje de 85°C. Si es necesario, calentar una matraz erlenmeyer durante la titulación. 100 mg consumirán alrededor de 6 ml de solución. Llevar un blanco de agua destilada y H_2SO_4 .

$$\text{Molaridad de } \text{KMnO}_4 = \frac{g\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{(A-B) \times 0,33505}$$

Donde:

- A = ml titulante gastado por la muestra
B = ml titulante gastado por el blanco

5.2.11 Solución de Mn SO₄, 2,15 M.

Disolver 36,4 g de MnSO₄ · H₂O en 100 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito.

5.2.12 Solución de KMn O₄, 0,003 M.

Disolver 400 mg de permanganato de potasio en 1000 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito

5.2.13 Solución blanco término cero

El blanco término cero corresponde sólo a agua grado reactivo para análisis exenta de nitrito.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.2 Campana, con sistema de extracción de gases.

6.3 Espectrofotómetro de absorción molecular UV-Vis.

6.4 Celda de vidrio

6.5 Sistema de filtración: al vacío

6.6 Filtro de membrana con tamaño de poro de 0,45 um.

6.7 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Preparación de la fracción de muestra

7.1.1.1 Remover los sólidos suspendidos.

Si la muestra contiene sólidos suspendidos, filtrar a través de filtros de membrana de tamaño de poro 0,45 micrones.

7.1.2 Desarrollo del color

7.1.2.1 A 50 ml de la muestra filtrada y neutralizada a pH =7 o a una porción diluida a 50,0 ml agregar 2 ml del reactivo que genera el color y mezclar.

Si la muestra no tiene un pH entre 5 y 9 ajustarlo entre este rango con HCl (1N) o NH₄OH.

7.1.2.2 Tratar las soluciones estándares y solución blanco término cero, de la misma forma que se describe para las muestras.

7.1.3 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.3.1 Encender el espectrofotómetro

7.1.3.2 Seleccionar longitud de onda de trabajo, 543 nm

7.1.3.3 Estabilizar el sistema

7.1.3.4 Ajustar el control "cero" de transmitancia

7.1.3.5 Ajustar el control "cero" de absorbancia con la solución término cero

7.1.3.6 Seleccionar el modo de lectura (absorbancia, transmitancia o concentración)

7.1.3.7 Leer el set de estándares, registrando los valores de absorbancia (o transmitancia) y concentración. Hacer una curva de calibración graficando absorbancia versus concentración. Si el instrumento lo permite calibrar directamente en concentración.

7.1.4 Análisis de las muestras

Una vez calibrado el instrumento determinar la concentración de la muestra de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.4.1 Leer las muestras en lotes de 5 en 5, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.4.2 Después de introducir cada muestra, blanco o estándar, esperar a que el sistema se estabilice.

7.1.4.3 Hacer diluciones apropiadas de la muestra cuando las concentraciones caen fuera de la curva de calibración.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de nitrito.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de N-Nitrito directamente de la curva de calibración.

De haber sido necesario hacer diluciones, calcular la concentración final multiplicando por el factor de dilución.

Expresar el resultado en mg/L N-NO₂

$$\text{mg N-NO}_2 / \text{L} = \frac{A - B}{C} \times F_d$$

Donde:

mg N-NO₂ / L = concentración de nitrito, expresada en miligramos de nitrito por litro.

A = Absorbancia de la muestra

B = Intercepto de la curva de calibración

C = pendiente de la curva de calibración

F_d = Factor de dilución correspondiente: $\frac{\text{Vol final (mL)}}{\text{Vol. Inicial (mL)}}$

Si la muestra no acusa presencia de nitrito, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente el blanco reactivo no debe acusar presencia de nitrito.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Oxidantes, y reductores fuertes, afectan la señal de nitrito. El ión Cu⁺², puede causar bajos resultados por descomposición catalítica de la sal de diazonio. Iones coloreados que alteran el sistema de color deben estar ausentes. Alta alcalinidad (>600 µg/L) da bajos resultados debido a cambios de pH.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de N-NO₂ es de 3 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,1 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener lo siguiente:

- a) la información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) la referencia a este método de ensayo;
- d) cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4000. Colorimetric Method 4500-NO₂⁻ B

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 18: Determinación de Plomo total por Método espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de plomo total mediante espectrofotometría de absorción atómica.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de plomo, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

3. PRINCIPIOS

3.1 Una fracción de muestra previamente digerida, es aspirada hacia una llama aire - acetileno posicionada en el paso óptico de un espectrofotómetro de absorción atómica. La muestra en estas condiciones es atomizada.

3.2 La población de átomos al estado elemental absorbe radiación característica proveniente de una fuente de emisión de líneas atómicas de Pb, la relación entre potencia incidente y potencia transmitida es una medida de la concentración del elemento en la muestra.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Metales totales: Corresponde a la concentración de metales determinados en una muestra no filtrada después de una rigurosa digestión, o también, la suma de las concentraciones de metales en las fracciones disuelta y suspendida.

4.3 Metales disueltos: Son aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm . Para determinar tanto metales disueltos, filtrar la muestra inmediatamente después de su recolección. No preservar con ácido hasta después de haberla filtrado.

4.4 Metales suspendidos: Corresponde a aquellos metales presentes en una muestra no acidificada que son retenidos por un filtro de membrana de porosidad 0,45 μm .

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de plomo.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37 % v/v.

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃, 65 % v/v.

5.1.4 Estándar comercial de Pb, de 1000 mg/L, alternativamente nitrato de plomo, Pb(NO₃)₂.

5.1.5 Aire

5.1.6 Acetileno

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución estándar de 1000 mg Pb/L o 100 mg Pb /L 1 % v/v HNO₃

Utilizar una de las siguientes alternativas:

5.2.1.1 A partir de una solución estándar comercial de 1000 mg, transferir cuantitativamente el volumen de ésta a un matraz aforado de 1000 ml. Adicionar 10 ml de HNO₃ y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Pb. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad,

debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el responsable de la misma, la concentración, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.1.2 Disolver 0,1598 g de nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ en 200 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de Pb. Adicionar 10 ml de HNO_3 y aforar en un matraz de 1000 ml con agua para análisis grado reactivo exenta de Pb. Almacenar en envase de polietileno de alta densidad, debidamente etiquetado, indicando la fecha de preparación, el medio final, y la fecha de expiración.

5.2.2 Soluciones estándares de calibración

Preparar una serie de soluciones de calibración en el rango óptimo de trabajo, a partir de diluciones apropiadas del estándar de 1000 mg Pb/L(5.2.1.1) ó 100 mg Pb/L (5.2.1.2) preparados anteriormente. Almacenar en envases de polietileno de alta densidad debidamente etiquetados. La condición de acidez final para estándares es 1% v/v HNO_3 .

5.2.3 Solución blanco término cero.

La solución término cero debe ser preparada con agua para análisis grado reactivo exenta de Pb y en un medio 1% v/v HNO_3

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.2 **Campana**, con sistema de extracción de gases.

6.3 **Espectrofotómetro de absorción atómica**, dotado con quemador aire acetileno, y corrector de deuterio.

6.4 **Fuente de emisión**, de líneas atómicas de Pb.

6.5 **Plancha calefactora**, con regulación de temperatura o digestor microondas (opcional).

6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

Las muestras que contienen material particulado o materia orgánica, generalmente requieren pretratamiento antes del análisis espectroscópico. Éstas se deben someter a un pretratamiento previo de digestión para liberar todo el plomo presente, que puede estar formando parte de la materia suspendida o coloidal (tratamiento 7.1.1 o 7.1.2).

La aplicación de la variante metodológica de omitir la digestión en muestras con turbiedad < 1 UNT, no es aplicable en la determinación de plomo por el método de aspiración directa, debido al nivel exigido de LDM para este parámetro. Por tanto, para la determinación de plomo en agua potable, utilizando la metodología propuesta, es imprescindible realizar el tratamiento de preconcentración señalado en 7.1.1.

7.1.1 Digestión en plancha calefactora. Con preconcentración inicial

7.1.1.1 Transferir 250 ml de la muestra preservada a un vaso de precipitado de tamaño adecuado.

7.1.1.2 Adicionar 5 ml de HNO_3 calentar en plancha calefactora hasta desprendimiento de vapores rojizos. Continuar el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO_3 (estado pastoso). Evitar que la muestra se seque.

7.1.1.3 Enfriar y disgregar las sales con 2,5 ml de HCl.

7.1.1.4 Transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 25 ml y aforar con agua para análisis grado reactivo exenta de Pb.

7.1.1.5 Llevar junto a las muestras, por cada set de análisis, un blanco reactivo con la cantidad de ácidos y agua utilizados en el análisis de las muestras

7.1.1.6 Llevar, por cada set de análisis, un estándar a través de toda la marcha analítica a fin de evaluar la recuperabilidad, en el procedimiento.

7.1.2 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.2.1 Encender el espectrofotómetro y verificar las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.

7.1.2.2 Verificar que el extractor de gases se encuentre en correcto funcionamiento.

7.1.2.3 Posicionar y encender la fuente de emisión de líneas atómicas de Pb. Esperar a que la fuente se estabilice.

7.1.2.4 Ajustar la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo.

7.1.2.5 Ajustar la longitud de onda principal y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual de operaciones del equipo, longitud de onda principal: 283,3 nm.

7.1.2.6 Continuar con el ajuste y calibración, de acuerdo a instrucciones del fabricante del equipo

7.1.2.7 Una vez ajustadas las condiciones, calibrar el instrumento procediendo como sigue:

- a) Realizar auto cero aspirando el blanco término cero de la curva de calibración.
- b) Calibrar empleando un número adecuado de estándares, como mínimo blanco y tres concentraciones en el rango de trabajo, recomendándose 5 puntos.
- c) Verificar la calibración después de la lectura de cada 6 muestras. Si la calibración permanece constante continuar con las lecturas de las siguientes muestras, si la calibración ha variado, recalibrar y chequear las lecturas de las muestras anteriores.

7.1.3 Lectura de las muestras

Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de muestras de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.3.1 Aspirar la muestra control blanco reactivo del set de análisis que ha sido sometida al mismo proceso de las muestras y registrar la concentración de Pb.

7.1.3.2 Aspirar las muestras en estudio, en secuencias de 6 en 6, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.3.3 Aspirar agua para análisis grado reactivo exenta de Pb, entre muestra y muestra, para evitar contaminación cruzada.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de Pb.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de plomo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$mg Pb / L = (I - bco) \times d$$

Donde:

mg Pb / L = concentración de plomo, expresada en miligramos de plomo por litro.
I = lectura de la muestra en mg/l.
bco = lectura blanco reactivo sometido al mismo proceso de las muestras
d = factor de dilución o concentración.

Si la muestra no acusa presencia de plomo, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de plomo.

9. INTERFERENCIAS

9.1 En agua potable no se describen interferencias para Pb.

9.2 Para fuentes de abastecimiento, la posible presencia de materia orgánica constituye un interferente, que se remueve por digestión de la muestra.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de plomo es de 0,05 mg/L. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,03 mg/L.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 3000. Direct Air-Acetylene Flame Method -3111 B.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 19: Determinación de Benceno, Tolueno y Xilenos por Método cromatografía gaseosa usando *head-space*.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 El método descrito es aplicable a la determinación de benceno, metilbenceno (tolueno) y 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilbenceno (o,- m- y p -xilenos) en aguas, en concentraciones sobre 1 µg/L.

1.2 Estos hidrocarburos aromáticos mononucleares son denominados corrientemente como BTX.

1.3 Este método, es aplicable para la determinación de estos compuestos, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 ISO 11423 -1 1997(E) Water Quality. Determination of benzene and some derivatives- Parte 1:
Head space gas Chromatografic method.

3. PRINCIPIOS

3.1 Un volumen definido de la muestra, contenido en un tubo o frasco cerrado provisto de una tapa con septa, es calentado a temperatura constante por el tiempo necesario para establecer el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa, analizando una porción de esta última por cromatografía gaseosa y un detector de ionización de llama (FID).

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 según NCh462/2

5.1.2 Benceno, $C_6 H_6$ grado cromatográfico.

5.1.3 Tolueno, $C_7 H_8$ grado cromatográfico.

5.1.4 1,2-dimetilbenceno, $C_8 H_{10}$ grado cromatográfico.

5.1.5 1,3-dimetilbenceno, $C_8 H_{10}$ grado cromatográfico.

5.1.6 1,4-dimetilbenceno, $C_8 H_{10}$ grado cromatográfico.

5.1.7 Metanol, CH_3OH para cromatografía.

5.1.8 Cloruro de sodio, NaCl anhidro p.a.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución concentrada de calibración

Preparar una solución metanólica de benceno y/o el analito que corresponda, como se describe a continuación:

A un matraz aforado de 25 mL agregar metanol hasta unos 7 a 10 milímetros por debajo de la marca de aforo. Dejar abierto por 5 minutos de manera que se evapore el solvente que moja las paredes del cuello del aforado. Pesar en balanza analítica el aforado y su contenido, evitando que el líquido moje las paredes. Con una microjeringa o pipeta Pasteur de punta fina y sin tocar la pared del matraz, agregar sobre la superficie del metanol, 30 μ L de benceno o alquilbenceno y volver a pesar exactamente. La diferencia de pesadas es la cantidad del hidrocarburo que estará contenido en 25 mL de metanol. Enrasar con metanol hasta la marca de aforo. Tapar el matraz y homogenizar la solución por inversión repetida. Trasvasijar la solución a un frasco ambar, etiquetar con la fecha de preparación y registrar la concentración exacta en mg/mL. Esta solución concentrada, de aproximadamente 1 mg/mL, deberá mantenerse en refrigerador y ser reemplazada cada mes. También es posible utilizar soluciones patrón de BTX, expendidas comercialmente.

5.2.2 Soluciones para curva de calibración

Considerando que los valores normados para tolueno y xilenos exceden en ordenes de magnitud al del benceno, hidrocarburo de atención por su toxicidad, sólo en este caso se aceptará trabajar en forma rutinaria con una curva de calibración que contemplen valores entre 1 y 20 µg/L, que cubre el valor normado para el benceno y los valores posibles de encontrar para tolueno y xileno.

Con la solución stock preparada según lo descrito en 5.2.1, que tiene una concentración aproximada de 1 mg/mL (1 µg/µL), se preparan soluciones acuosas cuyas concentraciones deberán comprender a aquella de la muestra de agua analizada, debiéndose eventualmente construir curvas que contengan concentraciones que cubran el valor normado para tolueno y xilenos.

En un matraz aforado de 100 mL, conteniendo agua para análisis grado reactivo hervida y fría, se transfiere con una microjeringa de 10 µL de la solución stock, en el seno del agua de la zona central del aforado, un volumen de la solución metanólica que produzca una concentración adecuada a la construcción de una curva de calibración (2 µL). La aguja de la jeringa deberá retirarse inmediatamente a fin de prevenir la difusión de la solución metanólica contenida en el interior de la aguja y que no está contabilizada en los cálculos posteriores. Se invierte el aforado tres veces, se descarta el contenido del cuello del aforado y se procede a retirar la muestra patrón para su análisis. La curva típica de calibración contiene los valores de concentración de 1, 5 y 20 µg/L. De la solución anterior se retira la muestra que contendrá 20 µg/L. Del resto se toman alícuotas y se diluyen para obtener las soluciones correspondientes a 1 y 5 µg/L respectivamente. La solución acuosa remanente en el aforado deberá descartarse después del retiro de las alícuotas utilizadas para el análisis ya que el espacio libre sobre el líquido en el interior del aforado provoca un desequilibrio en la solución por migración del hidrocarburo a la fase aérea. Los frascos llenos y sellados de los estándares pueden ser utilizados hasta 24 horas después de su preparación.

Los volúmenes preparados alcanzan para preparar los estándares de calibración por duplicado.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Cromatógrafo de gases, dotado con las siguientes características operacionales y accesorios:

6.1.1 Preferiblemente con programación de temperatura, especialmente cuando se analizan varios alquilbencenos.

6.1.2 Inyector que permita el uso de columnas capilares y/o wide-bore. Alternativamente inyector para columna empacada.

6.1.3 Detector de ionización de llama, FID.

6.1.4 Sistema de registro y tratamiento de áreas de señales.

6.1.5 Jeringas para cromatografía de gases de 1, 10, 50 y 100 µL y una adicional de 1 mL provista de válvula de gases.

6.1.6 Columnas, de preferencia capilares o wide bore. Las condiciones de operación en cuanto a temperaturas y flujos deberán ser fijadas por el analista de acuerdo a las características de las columnas disponibles que permitan resoluciones aceptables de las señales.

Alternativamente podrán ser utilizados equipos automáticos y programables para *head space*, dotados de sistemas de calefacción, incubación e inyección al cromatógrafo, en cuyo caso deberán seguirse las indicaciones de operación del fabricante.

6.2 Matraces aforados, de 10, 25, 100 mL

6.3 Pipetas Pasteur

6.4 Pipetas volumétricas, de 5 y 10 mL

6.5 Estufa o baño de agua termostatados, regulables a 90 °C con precisión de 1°C

6.6 Viales para *head space*, de 20 mL., provistos de tapa de rosca o sellos de aluminio con septa de silicona recubierta de PTFE o equivalente.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Preparación de las muestras y estándares

7.1.1.1 En un vial para *head space* pesar 4.5 g. de cloruro de sodio, agregar con pipeta volumétrica 10 mL de la muestra y tapar, disolver la sal por inversión repetida del vial permaneciendo insoluble una parte de ella. Proceder de la misma manera con los estándares de calibración y con el blanco.

7.1.1.2 Colocarlos en una estufa o baño a 90 °C +/- 1°C por 1 hora, preferentemente en forma horizontal para lograr una mayor superficie de transferencia y lograr equilibrio entre fases.

7.1.1.3 Retirar una alícuota de la fase gaseosa, mediante una jeringa de gases calefaccionada y someter a análisis cromatográfico utilizando un detector de ionización de llama (FID).

En el caso de utilizar un equipo automático para *head space*, las condiciones pueden variar de acuerdo a lo indicado por el fabricante.

7.1.2 Análisis cromatográfico de muestras y estándares

7.1.2.1 Los parámetros de operación del sistema cromatográfico, temperaturas, flujos de gases, volúmenes de inyección, etc., están determinados por las características de la columna y por la adecuada resolución de las señales generadas por los estándares utilizados.

7.1.2.2 Con el fin de asegurar reproducibilidad en la introducción de las muestras, los volúmenes inyectados no deberán ser inferiores a 100 µL, salvo que otro volumen sea requerido por el sistema de inyección, especialmente en el uso de un sistema automático de *head space*. En todo caso se debe inyectar el mismo volumen de muestra y de estándares.

7.1.2.3 El análisis cromatográfico se inicia inyectando las soluciones de calibración seguidas del blanco y finalmente de las muestras. Esta secuencia asegura que no se contaminen las muestras con los estándares. El análisis de las muestras debe efectuarse por inyección en duplicado.

7.1.2.4 Los compuestos se individualizan por comparación de los tiempos de retención, los que no debiesen diferir en +/- 0.02 minutos entre corridas.

7.1.2.5 Con los valores de área obtenidos para las soluciones de calibración y el blanco, se construye una curva de calibración, áreas vs concentración.

7.1.2.6 Los valores de área de los BTX en las muestras deben ser interpolados a la curva de calibración.

7.2 Control de calidad del método

Por cada set de análisis llevar en forma paralela, los siguientes controles:

7.2.1 El proceso descrito debe realizarse en duplicado para una muestra del set de análisis (de hasta 10 muestras).

7.2.2 Las señales cromatográficas atribuibles a los compuestos analizados deben ser confirmadas mediante inyección de la muestra, a la que se agrega el estandar correspondiente al BTX investigado en una cantidad análoga a la observada en el análisis original. Si el cromatograma obtenido en esta inyección muestra un incremento consistente de la señal pesquisada, se procede a confirmar el resultado utilizando una columna de confirmación que posee diferentes características cromatográficas (Fase, longitud, temperaturas de operación, etc.).

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

De acuerdo a lo obtenido en el análisis cromatográfico (7.2), el contenido de algún BTX identificado en la curva de calibración se debe expresar en $\mu\text{g/L}$.

En el caso de no haberse detectado el analito, se deberá informar $< \text{LQM}$ del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas.

9. INTERFERENCIAS

9.1 La principal interferencia en este análisis es la presencia de otros compuestos volátiles, en especial hidrocarburos alifáticos livianos, los que por la complejidad de señales cromatográficas, pueden presentar problemas de asignación de identidad o dificultar su separación. En tal caso deberá utilizarse otro método más específico para compuestos aromáticos como ser Cromatografía Líquida de Alta Presión, HPLC/UV a 254 nm.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Límite de cuantificación

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, el nivel máximo permitido para cada compuesto es de: Benceno:10 $\mu\text{g/L}$; Tolueno:700 $\mu\text{g/L}$; Xilenos:500 $\mu\text{g/L}$

El método debe proporcionar al menos el siguiente límite de cuantificación para cada compuesto:

Benceno	5 $\mu\text{g/L}$
Tolueno	5 $\mu\text{g/L}$
Xilenos	5 $\mu\text{g/L}$

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores a 20 % como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1 para Benceno-Tolueno- Xilenos; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario. Por las mismas razones señaladas en 5.2.2, para el caso de aplicación del método con curva de calibración baja a Tolueno y Xilenos, este criterio de precisión se debe cumplir también para concentraciones de hasta 20 µg/L.

10.3 Exactitud

10.3.1 Benceno: Debe encontrarse en el rango de 70-130 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

10.3.2 Tolueno y Xilenos: Por las mismas razones señaladas en 5.2.2, para el caso de aplicación del método con curva de calibración baja a Tolueno y Xilenos, se permite 70-130 % de recuperación de estándar cercano a 20 µg/L. Sin embargo para concentraciones mayores y valores a nivel de norma, la exactitud deberá encontrarse en el rango de 85-115 %.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 ISO 11423-1 1997(E) Water Quality. Determination of benzene and some derivatives - Parte 1: Head space gas Chromatografic method.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 20: Determinación de Lindano, Metoxicloro, 4,4'-DDT y DDD+DDE por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica (ECD).

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Esta metodología establece los métodos de análisis para la determinación de pesticidas organoclorados Lindano, Metoxicloro y 4,4'-DDT en aguas, sus productos de degradación DDD y DDE, además de otros compuestos organoclorados de similar naturaleza y comportamiento químico.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de estos compuestos, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th
edition 2005, Part. 6630 – C y 6640-B.

2.5 AOAC Official Methods of Analysis 16th Edition. 1995-1996 Method 990.06

3. PRINCIPIOS

3.1 Un volumen conocido de agua, 100 mL, es extraído con cloruro de metileno. El extracto es secado, concentrado y el solvente cambiado por metil ter-butil éter, o alternativamente por n-hexano, durante el proceso de concentración. El extracto final, sin tratamiento posterior, es sometido a separación mediante cromatografía de gases con detector de captura electrónica (ECD).

3.2 El método es aplicable a la determinación de pesticidas organoclorados en agua potable, por lo que no debieran existir otros compuestos, como grasas, aceites e hidrocarburos o pigmentos que deban ser removidos de los extractos por interferir con el análisis. Por esta razón se prefiere el metil ter-butil éter que presenta mejores propiedades como solvente y menor toxicidad que el n-hexano.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 según NCh462/2

5.1.2 Sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4 p.a. Si se ha adquirido en frasco plástico, purificar por calentamiento a 400 °C por 4 horas, enfriar y guardar en frasco de vidrio.

5.1.3 Cloruro de sodio, NaCl p.a. en cristales. Calentado a 450°C por 4 horas para remover sustancias orgánicas.

5.1.4 Tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. en cristales.

5.1.5 Gases portadores para cromatografía: Nitrógeno extra puro, helio o argón/5%metano.

5.1.6 Solventes: Acetona, cloruro de metileno, n-hexano, metil ter-butil éter (MtBE), iso-octano grado pesticida o equivalente.

5.1.7 Estándares de referencia, de pureza certificada $\geq 96\%$. Alternativamente se pueden utilizar soluciones de concentración conocida y certificadas por el proveedor.

5.2 Soluciones

5.2.1 Soluciones concentradas

En la preparación de soluciones concentradas de estándares de referencia y calibración (soluciones stock), deben ser utilizados materiales de referencia de pureza certificada $\geq 96\%$ adquiridos de firmas comerciales especializadas. Las soluciones individuales se preparan en concentración de 1 mg/mL, directamente en un frasco de vidrio color ambar de 20 mL de capacidad, provisto de tapa rosca con contratapa recubierta con PTFE. Para este efecto se pesa una cantidad exacta del pesticida comprendida entre 10 y 15 miligramos, disolviéndola en la misma cantidad de mililitros de MtBE (P.Ej. 12.7 mg en 12.7 mL de MtBE). Las soluciones deben ser guardadas refrigeradas,

protegidas de la luz y ser controladas periódicamente para verificar su estabilidad. Reemplazarlas cuando aparezcan signos de degradación o cada 6 meses.

Pesar exactamente pequeñas cantidades predeterminadas de sustancias que pueden ser tóxicas, higroscópicas o volátiles para ser disueltas en un pequeño matraz aforado, induce a más errores que ser preparadas según la manera descrita. Alternativamente se usa iso-octano, solvente utilizado en la mayoría de las soluciones adquiridas en el comercio. El uso de MtBE es recomendado, por sus mejores propiedades como solvente de todos los pesticidas analizados.

5.2.2 Soluciones de concentración media y baja

Estas soluciones son utilizadas en la preparación de estándares externos destinados a establecer la identidad y cuantificación de los compuestos sometidos a análisis en concentraciones similares a las esperadas en las muestras.

En un matraz aforado de 10 mL conteniendo 6 - 8 mL de MtBE, se agregan con una microjeringa 100 μ L o 10 μ L de la solución preparada anteriormente, agregando solvente hasta la marca, tapando y homogenizando la solución, obteniéndose soluciones de 10 o 1 μ g/mL (10 o 1 ng/ μ L) respectivamente. Estas soluciones deben ser mantenidas refrigeradas y protegidas de la luz, descartándose al cabo de una semana.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Cromatógrafo de gases, dotado con las siguientes características operacionales y accesorios:

6.1.1 Preferiblemente con programación de temperatura.

6.1.2 Inyector que permita el uso de columnas capilares y/o wide-bore. Alternativamente inyector para columna empacada.

6.1.3 Detector de captura electrónica.

6.1.4 Sistema de registro y tratamiento de áreas de señales.

6.1.5 Jeringas para cromatografía de gases de 1, 10, 50 y 100 μ L.

6.1.6 Columna SPB-608, BP-5 o similar de 30 m x 0.25mm o 0.53mm.

6.1.7 Columna de confirmación DB-1701 de 30 m x 0.25 mm.

6.2 Embudo de decantación, de 250 mL con llave y tapa de PTFE

6.3 Material de vidrio de borosilicato: aforados, matraces erlenmeyer,

6.4 Aparato de concentración de soluciones. Alternativamente se puede usar rotavapor.

6.5 Baño de agua termostático.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Extracción

7.1.1.1 Antes de transferir el total de la muestra contenida en un envase de vidrio de un volumen de 100 mL es pesada en balanza granataria registrando su peso, entonces es transferida completamente a un embudo de decantación de 250 mL, se agrega 20 gr. de cloruro de sodio agitando hasta disolución total.

7.1.1.2 Traspasar 15 mL de cloruro de metileno al frasco que contenía la muestra, tapar y agitar a fin de remover todo vestigio de los compuestos a analizar que hubiesen quedado adsorbidos en las paredes y tapa, traspasar al embudo y extraer con el mismo solvente, repitiendo la operación por tres veces (3 x 15ml), agitando el embudo durante 1 minuto cada vez y dejando decantar la fase orgánica. En caso de formación de emulsión, romper esta mediante leve agitación rotatoria o por enfriamiento dejando el embudo en interior del refrigerador por media hora.

7.1.1.3. Los extractos, reunidos en un matraz erlenmeyer de 250 ml, son secados mediante la adición de 3-5 gr. de sulfato de sodio anhidro purificado.

7.1.1.4 Pesar nuevamente el frasco vacío y sin solvente, por diferencia se conoce el volumen extraído asumiendo densidad 1.0 para la muestra.

7.1.2 Concentración de los extractos

7.1.2.1 Después de permanecer durante 15 minutos en contacto con el desecante, se decanta la solución de CH_2Cl_2 a un balón, lavando el sólido dos veces con 5 mL del solvente e incorporando estos al extracto principal.

7.1.2.2 Evaporar cuidadosamente el solvente en baño de agua a 70-75 °C hasta reducir el volumen a 1 mL. La temperatura del baño debe regularse de tal manera que el proceso de evaporación no sea menor a 10 minutos.

7.1.2.3 Agregar 5-10 mL de MtBE al balón, evaporar el solvente hasta reducir su volumen a 1 mL. Dejar enfriar y agregar nuevamente 5-10 mL de MtBE y evaporar cuidadosamente a sequedad. Redisolver el residuo con 1mL de MtBE.

7.1.2.4 Trasvasijar rápidamente el extracto, con pipeta Pasteur, a un frasco de vidrio con tapa de rosca recubierta con PTFE y guardar a 4° C hasta su análisis, dentro del plazo de dos semanas.

Alternativamente puede concentrarse los extractos mediante un rotavapor tomando todos los cuidados de no contaminar muestras y estándares por una inadecuada observación del control de temperatura del baño, produciéndose eventuales proyecciones del extracto y perdiendo extracto y por lo tanto la muestra.

7.1.3. Análisis cromatográfico de muestras y estándares

7.1.3.1 Las temperaturas de operación del sistema cromatográfico están fijadas, en primer lugar por el tipo de columna utilizada y por la adecuada resolución de las señales generadas por los estándares utilizados.

Con el fin de asegurar reproducibilidad en la introducción de las muestras, los volúmenes inyectados no debieran ser inferiores a 1 μL salvo que otro volumen sea requerido por el sistema de inyección.

7.1.3.2 El análisis cromatográfico se inicia inyectando el estándar diluido, seguido del extracto del blanco y finalmente los extractos de las muestras. Esta secuencia asegura la no contaminación de las muestras con el estándar. El análisis de los extractos de las muestras debe efectuarse por inyección en duplicado.

7.1.3.3 Las señales cromatográficas atribuibles a pesticidas organoclorados, deben ser confirmadas por inyección del concentrado de la muestra, que se ha separado para este efecto en frasco aparte, al que se ha agregado el estándar correspondiente al pesticida pesquisado en una cantidad análoga a la observada en el análisis original.

7.1.3.4 Si el cromatograma obtenido muestra un incremento consistente de la señal atribuida a pesticida, se procede a efectuar otro cromatograma utilizando la columna de confirmación u otra de diferentes características cromatográficas.

7.2 Control de calidad del método

7.2.1 El proceso descrito debe realizarse en duplicado para una muestra del set de análisis (de hasta 10 muestras). En tal caso deberá contarse con dos envases individuales de la muestra seleccionada.

7.2.2 Las señales cromatográficas atribuibles a los compuestos analizados deben ser confirmadas mediante inyección de la muestra, a la que se agrega el estándar correspondiente al pesticida investigado en una cantidad análoga a la observada en el análisis original. Si el cromatograma obtenido en esta inyección muestra un incremento consistente de la señal pesquisada, se procede a confirmar el resultado utilizando una columna de confirmación que posee diferentes características cromatográficas (Fase, longitud, temperaturas de operación, etc.).

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

De acuerdo a lo obtenido en el análisis cromatográfico (7.1.3), el contenido de algún analito identificado en la curva de calibración se debe expresar en $\mu\text{g/L}$.

En el caso de no haberse detectado el analito, se deberá informar $< \text{LQM}$ del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Las principales interferencias que el método puede presentar, están relacionadas con la sensibilidad que el Detector de Captura Electrónica (ECD) frente a la presencia de plastificantes del tipo ftalatos utilizados en material plástico.

9.2 Debe evitarse todo contacto de muestras, solventes y material de vidrio con material de PVC o polietileno de baja densidad. La presencia de estos plastificantes se manifiesta por la aparición de

señales muy anchas que suelen aparecer en inyecciones posteriores y que reducen progresivamente la sensibilidad del detector, requiriendo posteriores limpiezas.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Límite de cuantificación

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, el nivel máximo permitido para cada compuesto es de:

DDT + DDE + DDD:2 µg/L ; Lindano: 2 µg/L; Metoxicloro:20 µg/L

El método debe proporcionar al menos el siguiente límite de cuantificación para cada compuesto:

DDT + DDE + DDD	0.5 µg/L para cada uno
Lindano	1 µg/L
Metoxicloro	5 µg/L

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores a 20 % como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 70-130 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the examination of water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 6630 - C.

12.2 AOAC Official Methods of Analysis 16th Edition. 1995-1996 Method 990.06

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 21: Determinación de 2,4-D y de Pentaclorofenol por método de cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica (ECD).

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACION

1.1 Esta metodología establece un método para la determinación de derivados del ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) y de Pentaclorofenol y sus sales en aguas.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de estos compuestos, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th
edition 2005, Part. 6640 - B.

2.5 AOAC Official Methods of Analysis, 16th edition 1995-1996

3. PRINCIPIOS

3.1 Un volumen de 30 mL de muestra, en condiciones de pH que permiten la hidrólisis de ésteres, es extraído con metil ter-butyl éter (MtBE), el extracto es reducido en su volumen y el residuo es metilado con diazometano o con trimetilsilil diazometano. Los metilesteres obtenidos son sometidos a separación por cromatografía de gases con detector de captura electrónica (ECD).

3.2 Alternativamente y sólo para la determinación del pentaclorofenol se puede reemplazar la formación del metil éter por la acetilación con anhídrido acético para lo cual un volumen de 100 mL de agua es alcalinizada, tratada con anhídrido acético, extraída con hexano y los extractos son sometidos a separación por cromatografía de gases con detector de captura electrónica (ECD).

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 según NCh462/2

5.1.2 Hidróxido de sodio, NaOH p.a.

5.1.3 Hidróxido de potasio, KOH p.a.

5.1.4 Acido sulfúrico, H₂SO₄ concentrado p.a.

5.1.5 Sulfato de sodio anhidro, Na₂SO₄ p.a.

Si se ha adquirido en frasco plástico, purificar por calentamiento a 400 °C por 4 horas, enfriar y guardar en frasco de vidrio.

5.1.6 Sulfato de cobre, CuSO₄·5H₂O p.a.

5.1.7 Tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃·5H₂O p.a. en cristales.

5.1.8 N-Metil N-nitroso p-toluen sulfonamida, *Diazald*, C₈H₁₀ N₂O₃S.

Alternativamente podrá usarse como reactivo de derivatización, una solución comercial de (trimetilsilil)-diazometano al 20% en hexano o éter.

5.1.9 Acido silícico o silicagel, 80 - 100 mallas

5.1.10 Anhídrido acético p.a.

5.1.11 Solventes: Metanol, hexano, metil ter-butyl éter (MTBE), dietil éter, 2-(2-etoxietoxi) etanol (Carbitol ó dietilenglicol monoetiléter) para análisis de residuos o equivalente.

5.2 Soluciones

5.2.1 Sulfato de sodio acidificado

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se colocan 100 gramos de sulfato de sodio anhidro y purificado, agregando suficiente éter dietílico como para cubrir la sal, agregando a continuación 0.1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se tapa el matraz y se agita, cuidando de liberar la presión generada, hasta homogenizar. El éter es removido mediante vacío o por arrastre con nitrógeno seco. Se guarda en estufa a 130 °C. La solución de 1 g del sólido disuelto en 5 mL de agua debe dar un pH<4.

5.2.2 Solución de Diazald

Se disuelven 5 g de N-metil N-nitroso p-toluen sulfonamida en 50 ml de una mezcla 1:1 de éter etílico y carbitol. La solución es estable por un mes guardada refrigerada a 4°C en frasco ambar con tapa rosca y protección de PTFE.

5.2.3 Solución de hidróxido de sodio 20% m/v

Disolver 20 g. de NaOH en agua para análisis grado reactivo y diluir a 100 mL.

5.2.4 Solución de hidróxido de potasio 37% m/v

Disolver 37 g. de KOH en agua para análisis grado reactivo y diluir a 100 mL.

5.2.5 Soluciones concentradas de los analitos

En la preparación de soluciones concentradas de estándares de referencia y calibración (soluciones stock), deben ser utilizados productos de pureza certificada $\geq 96\%$, obtenidos a través de firmas comerciales especializadas. Las soluciones se preparan en concentración de 5 mg/mL (5 μ g/ μ L) en MTBE, en matraz aforado de 10 mL, trasvasijando la solución obtenida a un frasco de vidrio color ambar provisto de tapa rosca con contratapa recubierta con PTFE.

Las soluciones deberán ser guardadas refrigeradas, protegidas de la luz y controladas periódicamente para verificar su estabilidad. Reemplazarlas cuando aparezcan signos de degradación o cada 6 meses.

5.2.6 Solución mixta de trabajo

En un matraz aforado de 10 mL conteniendo aproximadamente 7 mL de metanol se agrega con microjeringa, 200 μ L de solución stock de 2,4-D y 20 μ L de solución stock de pentaclorofenol, aforando con metanol a 10 mL. Se homogeniza bien por inversión repetida del matraz. Se traspasa a frasco de vidrio color ambar con tapa de rosca recubierta interiormente con PTFE. Guardada en refrigerador tiene una vigencia de 3 meses.

La concentración de la solución es 100 ng/ μ L en 2,4-D y 10 ng/ μ L en pentaclorofenol.

5.2.7 Estándares de calibración

A partir de la solución mixta de trabajo, se preparan tres soluciones estándares agregando 2 μ L, 4 μ L y 8 μ L de dicha solución respectivamente a sendos viales conteniendo 1.7mL de MtBE. Si en el análisis de las muestras se detecta la presencia de los analitos, se deberá preparar un estándar de concentración tal que la señal generada por la muestra esté comprendida entre dos estándares de calibración.

Podrán utilizarse también, soluciones certificadas de estándares de referencia comerciales.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Cromatógrafo de gases, dotado con las siguientes características operacionales y accesorios:

6.1.1 Preferentemente con programación de temperatura.

6.1.2 Inyector que permita el uso de columnas capilares y/o wide-bore. Alternativamente inyector para columna empacada.

6.1.3 Detector de captura electrónica.

6.1.4 Sistema de registro y tratamiento de áreas de señales

6.1.5 Jeringas para cromatografía de gases de 1, 10, 50 y 100 μ L.

6.1.6 Columna DB-1701 y BP-5 o similar de 30 m x 0.25mm o 0.53mm.

Alternativamente columna de vidrio empacada de 180 cm por 4 mm rellena con 1,5% SP-2250/1,95% SP-2401 sobre Supelcoport.

6.2 Equipo generador de diazometano (ver figura 1)

6.3 Congelador, regulable a (-15 a -18°C)

6.4 Material de vidrio de borosilicato: aforados, matraces erlenmeyer.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Extracción

7.1.1.1 Transferir 30 mL de la muestra a un frasco de 40-50 mL provisto de tapa de rosca y septa recubierta con PTFE y agregar 9 gramos de sulfato de sodio, tapar y agitar hasta disolución, entonces agregar suficiente NaOH al 20% para obtener pH \geq 12 (aproximadamente 0.1 mL).

7.1.1.2 Dejar reposar 1 hora a temperatura ambiente, agitando de vez en cuando. Agregar 3 mL de MtBE agitando vigorosamente por un minuto, dejar reposar y retirar el solvente con pipeta Pasteur; descartar el solvente.

7.1.1.3 Agregar 1.5 mL de ácido sulfúrico concentrado, 3 gramos de sulfato de cobre pentahidratado y 3 gramos de sulfato de sodio, agitar hasta disolución de las sales.

7.1.1.4 Agregar 3 mL de MtBE, cerrar el frasco y proseguir con las otras muestras. Una vez procesadas todas las muestras, se agitan mecánica o manualmente por 3 minutos. Se deja reposar por lo menos 3 minutos hasta separación de las fases.

7.1.2 Preparación de diazometano

La preparación de diazometano se debe efectuar bajo campana extractora y el operador debe llevar guantes y anteojos protectores. El diazometano es un compuesto altamente tóxico y explosivo. Rigurosas medidas de seguridad deben ser observadas. No usar material de vidrio con uniones esmeriladas ni soldaduras ya que provocarían una explosión.

7.1.2.1 Se arma un aparato consistente en tres tubos de ensayo de 12-15 mL como indica la figura 1, usando tapones de goma y uniones de goma para los tubos acodados. Todo el material de vidrio no debe presentar aristas y estar pulidos a fuego.

7.1.2.2 En el tubo N° 1 se coloca suficiente éter etílico como para cubrir el extremo del tubo interior, en el frasco receptor N° 3, tapa de rosca y cubierta interior de PTFE, de 12-15 mL de capacidad, se colocan 5 mL de MtBE y se enfría exteriormente con hielo. Se hace pasar una corriente de nitrógeno (5-10 mL/min). En el tubo N° 2 se colocan 2mL de solución de Diazald y se agregan 1.5 mL de KOH al 37%. Se tapa el tubo N° 2 con el tapón de goma preparado con sus tubos acodados y se conectan.

7.1.2.3 El diazometano que se genera en el curso de unos 15-20 minutos es arrastrado por el nitrógeno al frasco receptor donde es guardado para su uso donde es estable por dos días.

7.1.2.4 Todos los restos de diazometano generados en esta preparación deben ser destruídos por adición de ácido silícico o silica gel fina (0.1-0.2g) a cada tubo.

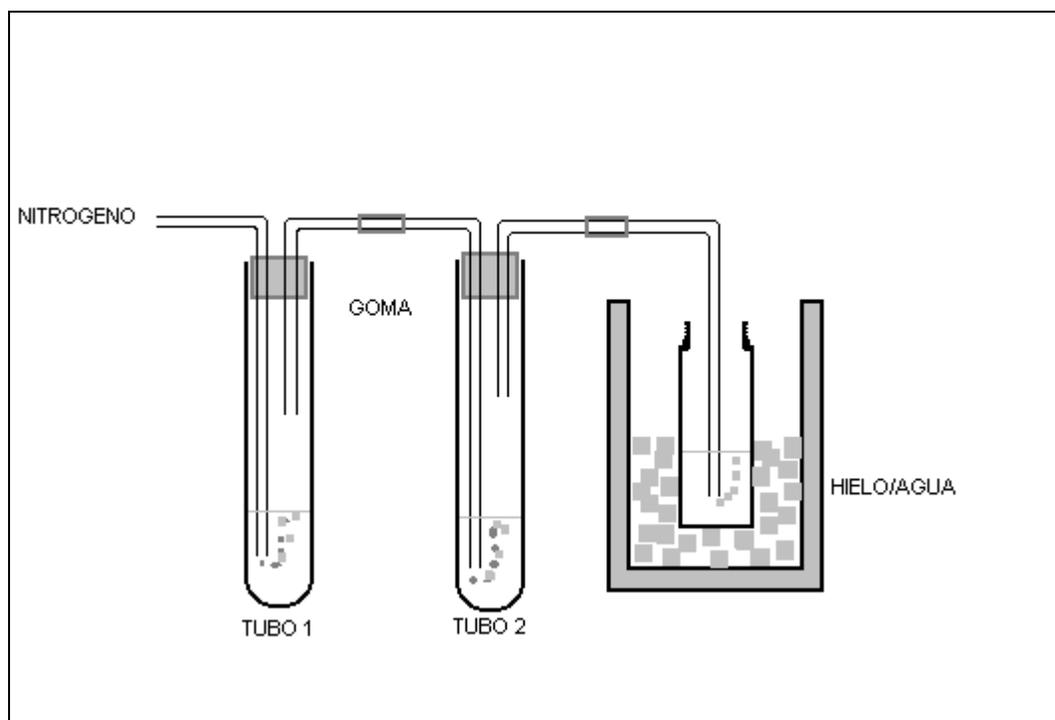


Fig 1: Sistema generador de diazometan

7.1.3 Separación de los extractos y derivatización

7.1.3.1 Las características ácidas de los compuestos analizados requieren que todo el material utilizado en esta fase del proceso haya sido enjuagado con ácido sulfúrico diluído (0.1M). Se prepara una columna colocando, en el fondo de una pipeta pasteur, una mota de lana de vidrio y sobre ésta 1 g de sulfato de sodio acidificado (aproximadamente 2,5 cm). Con una pipeta volumétrica de 2mL se retira exactamente este volumen de la fase orgánica sobrenadante de los tubos de extracción, numeral 7.3, y se hace pasar, a través de esta columna, recibiendo el líquido en un vial de vidrio de 5 mL, provistos de tapa de rosca con el interior recubierto con PTFE, al que previamente se ha aforado con una marca externa que indica el nivel que contiene 2 mL. Una vez que la solución deja de pasar, se lava cuidadosamente la columna con 0.25 mL de MtBE, repitiendo esta operación dos veces. Después se evapora el solvente mediante una suave corriente de nitrógeno hasta un volumen aproximado de 1.7 mL. Los viales con las muestras, junto a uno conteniendo sólo MtBE (blanco) y a los estándares preparados en el numeral 5.14, son tapados y se enfrían en el congelador (-15 a -18°C) a lo menos por 20 minutos.

7.1.3.2 Una vez transcurrido este tiempo los frascos son retirados del congelador, se destapan y se les agrega, de preferencia con micropipeta, 0.25 mL de la solución enfriada de diazometano preparada según 7.1.2. Los viales son tapados y su contenido homogenizado por suave inversión y se les deja reposar a temperatura ambiente, en campana extractora, por 20 - 25 minutos. El color amarillo característico debe permanecer por lo menos por los 2 primeros minutos. Si este color desapareciese antes deberá agregarse otro volumen de solución de diazometano.

7.1.3.3 Al cabo de este tiempo de reposo se agrega, con mucho cuidado, una puntita de espátula (0,03-0,05g) de ácido silícico o de sílica gel con el fin de destruir el exceso de diazometano. Se deja reposar en campana por 20 - 30 minutos hasta que no se note desprendimiento de nitrógeno. Después se afora con MtBE a la marca de 2 mL.

Si se desea utilizar (trimetilsilil)-diazometano como agente de derivatización, a la solución anterior obtenida en 7.1.3.1 se agrega directamente con una jeringa, 30 μ L de la solución del reactivo, se calienta levemente a 40 - 50 °C y se mantiene por una hora, al cabo de la cual la solución se afora a 2 mL con MtBE y se prosigue con el análisis cromatográfico.

7.1.4 Extracción y derivatización de pentaclorofenol con anhídrido acético

Transferir 100 mL de la muestra de agua potable a un embudo de decantación, agregar una gota de solución de fenolftaleína y alcalinizar con solución de hidróxido de sodio al 20% hasta viraje a rosado. Agregar 2 mL de anhídrido acético, homogenizar y dejar reposar por 15 - 20 minutos. Agregar 10 gramos de cloruro de sodio y extraer la solución con 5 mL de hexano. El extracto, secado con sulfato de sodio anhidro es inyectado directamente.

7.1.5 Analisis cromatográfico de los extractos de muestras y estándares

7.1.5.1 Los parámetros de operación del sistema cromatográfico, temperaturas, flujos de gas portador, volúmenes de inyección, etc., están fijados por las características de la columna y por la adecuada resolución de las señales generadas por los estándares utilizados. Usar preferentemente condiciones isotérmicas ya que estas aseguran estabilidad entre inyecciones y son mejor reproducidas que las programadas. Con el fin de asegurar reproducibilidad en la introducción de las muestra, los volúmenes inyectados no debieran ser inferiores a 1 μ L, salvo que otro volumen sea requerido por el sistema de inyección.

7.1.5.2 El análisis cromatográfico se inicia inyectando los estándares derivatizados, seguido del blanco y finalmente los extractos de las muestras. Esta secuencia asegura la no contaminación de las muestras con los estándares. El análisis de los extractos de las muestras debe efectuarse por inyección en duplicado.

7.1.5.3 Las señales cromatográficas atribuibles a los compuestos que se determinan, deben ser confirmadas por inyección del extracto derivatizado, al que se ha agregado el estándar en una concentración análoga a la observada en la inyección original.

7.1.5.4 Si el cromatograma obtenido muestra un incremento consistente de la señal atribuida al analito, se procede a analizar nuevamente el extracto utilizando la columna de confirmación u otra de diferente polaridad.

7.2 Control de calidad del método

Por cada set de análisis llevar en forma paralela, los siguientes controles:

7.2.1 El proceso descrito debe realizarse en duplicado para una muestra del set de análisis (de hasta 10 muestras)

7.2.2 Las señales cromatográficas atribuibles a los compuestos analizados deben ser confirmadas mediante inyección de la muestra, a la que se le agrega el estandar correspondiente al compuesto investigado en una cantidad análoga a la observada en el análisis original. Si el cromatograma obtenido en esta inyección muestra un incremento consistente de la señal pesquisada, se procede a confirmar el resultado utilizando una columna de confirmación que posee diferentes características cromatográficas (Fase, longitud, temperaturas de operación, etc.).

8. EXPRESION Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

De acuerdo a lo obtenido en el análisis cromatográfico (7.1.5), el contenido de algún analito identificado en la curva de calibración se debe expresar en µg/L.

En el caso de no haberse detectado el analito, se deberá informar < LQM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Las principales interferencias que el método puede presentar, están relacionadas con la sensibilidad que el Detector de Captura Electrónica (DCE) frente a la presencia de plastificantes del tipo ftalatos utilizados en material plástico.

9.2 Debe evitarse todo contacto de muestras, solventes y material de vidrio con material de PVC o polietileno de baja densidad. La presencia de estos plastificantes se manifiesta por la aparición de señales muy anchas que suelen aparecer en inyecciones posteriores y que reducen progresivamente la sensibilidad del detector, requiriendo posteriores limpiezas.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Límite de cuantificación

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, el nivel máximo permitido para cada compuesto es de: 2,4-D: 30 µg/L ; Pentaclorofenol: 9 µg/L

El método debe proporcionar al menos el siguiente límite de cuantificación para cada compuesto:

2,4-D	20 µg/L para cada uno
Pentaclorofenol	5 µg/L

10.2 Precisión

Mínima 80%. Vale decir diferencias no superiores a 20 % como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 70-130 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 6640 - B.

12.2 AOAC Official Methods of Analysis, 16th edition 1995-1996

12.3 Determination of Pentachlorophenol in Drinking Water. L. Polese et al. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol.8 N° 5, 515-518, 1997.

12.4 Lee, H.B.; Weng, L.D.; Chau, A.S.Y. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1984, 67, 789.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 22: Determinación de Trihalometanos (bromodiclorometano, dibromo-clorometano, tribromometano y triclorometano) y de tetracloroetano, por cromatografía gaseosa con detector de Captura Electrónica (ECD).

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 El método descrito en esta metodología, es aplicable a la determinación de compuestos halogenados generados como subproductos de la cloración de aguas, incluyendo además la determinación de tetracloroetano.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de estos compuestos, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th
edition 2005, Part. 6232 - B.

2.5 ISO -10301-1997: Calidad del agua – Determinación de hidrocarburos halogenados altamente volátiles – Métodos por cromatografía de gases.

3. PRINCIPIOS

3.1 La muestra de agua es extraída una sola vez y el extracto sometido a separación cromatográfica utilizando un detector de captura electrónica, cuantificando los trihalometanos y/o el tetracloroetano por el método del estándar externo o curva de calibración.

3.2 Un volumen definido de la muestra, contenido en un tubo o frasco cerrado provisto de una tapa con septa, es calentado a temperatura constante por el tiempo necesario para establecer el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa, analizando una porción de esta última por cromatografía gaseosa y un detector de captura electrónica (ECD).

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 según NCh462/2 , exenta de compuestos orgánicos volátiles. Verificar la ausencia de señales cromatográficas atribuibles a los analitos. Si la concentración de cualquiera de ellos excede de 0.4 µg/L, deberá eliminarse los interferentes ya sea por adsorción, pasando el agua a través de una columna rellena con carbón activado o por ebullición durante 15 minutos y dejando enfriar bajo corriente de nitrógeno o helio.

5.1.2 Solventes para extracción

Si se utiliza un cromatografo dotado de columna capilar, usar preferentemente pentano o alternativamente hexano, metilciclohexano, metil ter-butil éter (MtBE), o 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano). El uso de pentano permite la observación de todas las señales correspondientes a los trihalometanos que contempla este método, utilizando columna capilar o widebore, sin embargo si sólo se analiza el triclorometano, es preferible el uso de hexano MtBE o iso-octano por su menor volatilidad.

5.1.3 Metanol, para cromatografía.

5.1.4 Carbón activo, calidad p.a.

5.1.5 Tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃ · 5 H₂O p.a., en cristales.

5.1.6 Estándares de referencia, grado cromatográfico: triclorometano CHCl₃, bromodichlorometano CHBrCl₂, dibromoclorometano CHClBr₂, Tribromometano CHBr₃ y tetracloroetano C₂Cl₄ de concentración conocida ≥ 99%. Alternativamente mezclas de soluciones comerciales de concentración certificada.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución concentrada de calibración

Preparar una solución metanólica de los trihalometanos correspondientes a analizar y/o de tetracloroetano, como se describe a continuación:

A un matraz aforado de 10 mL agregar metanol hasta unos 7 a 10 milímetros por debajo de la marca de aforo. Dejar abierto por 5 minutos de manera que de evapore el solvente que moja las paredes del cuello del aforado. Pesar en balanza analítica el aforado y su contenido, evitando que el líquido moje las paredes. Con una microjeringa o pipeta Pasteur de punta fina y sin tocar la pared del matraz, agregar sobre la superficie del metanol, 30 a 35 μL (dos gotas) del THM o analito correspondiente. Volver a pesar exactamente, la diferencia es la cantidad de analito que estará contenido en 10 mL de metanol. Enrasar con metanol hasta la marca de aforo. Tapar el matraz y homogenizar la solución por inversión repetida. Trasvasijar la solución a un frasco ambar, etiquetar con la fecha de preparación y registrar la concentración en mg/mL. Esta solución concentrada deberá mantenerse en refrigerador y ser reemplazada cada mes.

Si las concentraciones de trihalometanos o tetracloroetano en el agua analizada están comprendidas entre 1 y 50 $\mu\text{g/L}$, se prepara una solución 1:10 por dilución de la anterior con metanol.

También es posible utilizar soluciones patrón de THM o tetracloroetano, expandidas comercialmente.

5.2.2 Soluciones para curva de calibración

La solución stock preparada según lo descrito en 5.2.1, tiene una concentración comprendida entre 4 y 5 mg/ml (4 y 5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$). Habitualmente el contenido de trihalometanos o tetracloroetano en agua potable es muy bajo o inexistente por lo que se recomienda el uso de la solución metanólica diluida. Se preparan a lo menos tres soluciones acuosas cuyas concentraciones deberán comprender a aquella de la muestra analizada y estar en el rango de los valores normados para agua potable.

En un aforado de 100 mL, conteniendo agua libre de trihalometanos o tetracloroetano, con una microjeringa de 10 μL se inyecta rápidamente, en el seno del agua de la zona central del aforado, un volumen de la solución metanólica que produzca una concentración adecuada a la construcción de una curva de calibración. La aguja de la jeringa deberá retirarse inmediatamente a fin de prevenir la difusión de la solución metanólica contenida en el interior de la aguja y que no está contabilizada en los cálculos posteriores. Se invierte el aforado tres veces, se descarta el contenido del cuello del aforado y se procede a retirar la muestra patrón para su análisis, llenando los frascos, idénticos a los usados en la toma de muestras, a tope. El volumen de solución metanólica de los trihalometanos o tetracloroetano inyectado en esta preparación no debe exceder los 25 μL y no tendrá significancia en los volúmenes de aforo. La solución acuosa remanente en el aforado deberá descartarse después del retiro de las alícuotas utilizadas para el análisis ya que el espacio libre sobre el líquido en el interior del aforado provoca un desequilibrio en la solución por migración del trihalometano o tetracloroetano a la fase aérea. Los frascos llenos de los estándares pueden ser utilizados hasta 24 horas después de su preparación.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Cromatógrafo de gases, dotado con las siguientes características operacionales y accesorios:

6.1.1 Preferiblemente con programación de temperatura, si analizan varios trihalometanos a la vez.

6.1.2 Inyector que permita el uso de columnas capilares y/o wide-bore. Alternativamente inyector para columna empacada.

6.1.3 Detector de captura electrónica.

6.1.4 Sistema de registro y tratamiento de áreas de señales.

6.1.5 Jeringas para cromatografía de gases de 1, 10, 50 y 100 μL .

6.1.6 Columna BP-5 de 30 m x 0.32mm o 0.53 mm o equivalente

6.1.7 Columna de vidrio de 200 cm. rellena con 1% SP-1000% sobre Carbo-pack B (60/80) o equivalente.

Las condiciones de operación en cuanto a temperaturas y flujos deberán ser fijadas por el analista de acuerdo a las características de las columnas disponibles que permitan resoluciones aceptables de señales.

Alternativamente podrán ser utilizados equipos automáticos y programables para *head space* dotados de sistemas de calefacción, incubación e inyección al cromatógrafo, en cuyo caso deberán seguirse las indicaciones de operación del fabricante.

6.2 Matraces aforados, de 10, 100 y 250 mL

6.3 Pipetas Pasteur

6.4 Pipetas volumétricas, de 5 y 10 mL

6.5 Estufa o baño de agua termostataados, regulables entre 50 y 90 °C con precisión de 1°C

6.6 Tubos de ensayo, de 20 mL provistos de tapa rosca y septa de silicona recubierta con teflón.

6.7 Viales para *head space*, de 20 mL., provistos de **sellos de aluminio** con septa de silicona recubierta de PTFE o equivalente.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Preparación de las muestras y estándares

7.1.1.1 Los frascos conteniendo las muestras, estándares de calibración y blanco de agua para análisis grado reactivo libre de trihalometanos o tetracloroetano deben ser retirados del refrigerador hasta alcanzar la temperatura ambiente.

7.1.1.2 Transferir a un tubo de ensayo, con pipeta volumétrica, 15 mL de la muestra, agregar 1 mL de hexano. Si es necesario, cubrir la boca con cinta de teflón y tapar firmemente el tubo. Normalmente se analizan varias muestras a la vez junto a los estándares, por lo cual, una vez llenos los tubos, se mantienen en baño de agua y hielo. Una vez armado el set de muestras y estándares, se agitan vigorosamente a mano o mecánicamente durante un minuto.

7.1.1.3 Se deja reposar en el baño de agua/hielo (0° C) hasta separación de fases. Se retira, con jeringa cromatográfica una alícuota y se inyecta directamente al cromatógrafo.

7.1.2 Análisis por head space

7.1.2.1 En un vial para *head space* pesar 4.5 g. de cloruro de sodio, agregar, con pipeta volumétrica 10 mL de la muestra tapar, disolver la sal por inversión repetida del vial permaneciendo insoluble una parte de ella. Proceder de la misma manera con los estándares de calibración y con el blanco.

7.1.2.2 Colocarlos en una estufa o baño a 60 °C +/- 1°C por 1 hora, preferentemente en forma horizontal para lograr una mayor superficie de transferencia y lograr equilibrio entre fases.

7.1.2.3 Retirar una alícuota de la fase gaseosa, mediante una jeringa de gases calefaccionada y someter a análisis cromatográfico utilizando un detector de captura electrónica (ECD).

Alternativamente podrán ser utilizados equipos automáticos y programables para *head space* dotados de sistemas de calefacción, incubación e inyección al cromatógrafo, en cuyo caso deberán seguirse las indicaciones de operación del fabricante.

7.1.3 Análisis cromatográfico de muestras y estándares

7.1.3.1 Inyectar los estándares y blanco en triplicado y construir una curva de calibración.

7.1.3.2 Las inyecciones deben ser reproducibles dentro de un margen de 5% de error.

7.1.3.3 No debe restarse el blanco.

7.1.3.4 Desde los cromatogramas obtenidos, se calculan las áreas de las señales correspondientes a los compuestos analizados e interpolar el valor en la curva de calibración construida.

7.2 Control de calidad del método

Por cada set de análisis llevar en forma paralela, los siguientes controles:

7.2.1 El proceso descrito debe realizarse en duplicado para una muestra del set de análisis (de hasta 10 muestras) .

7.2.2 En caso de dudas en la asignación de señales, la confirmación deberá efectuarse con una columna cromatográficamente diferente.

7.2.3 Es necesario asegurarse que los solventes utilizados y el agua están libres de interferentes, operación que deberá efectuarse cada vez que se realice una jornada de análisis o cada vez que se transfiera solvente de extracción o renovación de agua de análisis.

8 . EXPRESION y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

De acuerdo a lo obtenido en el análisis cromatográfico (7.1.3.) el contenido de algún analito identificado en la curva de calibración se debe expresar en µg/L.

En el caso de no haberse detectado el analito, se deberá informar < LQM del laboratorio.

8.3 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas.

9. INTERFERENCIAS

9.1 La mayor fuente de interferencias se encuentra en el uso de solventes contaminados. El hexano, iso-octano y metilciclohexano utilizados en la extracción son fácilmente contaminados por cloroformo o otros compuestos volátiles que se encuentran en la atmósfera de un laboratorio. No dejar abierto el frasco de solvente de extracción ya que este se contamina, especialmente si se ha efectuado una extracción con cloroformo u otros solventes, para otros análisis, aún horas antes. Por esta razón se recomienda separar una porción del solvente trasvasiéndolo rápidamente, en un lugar apartado, en un frasco limpio utilizado para este propósito, confirmando la ausencia de interferentes por inyección en el cromatógrafo. Si se encuentra contaminación que interfiera con el análisis, el solvente deberá ser cambiado o destinado a otro uso.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Límite de cuantificación

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, el nivel máximo permitido para cada compuesto es de:

Dibromoclorometano: 0.1 mg/L; Bromodichlorometano: 0.06 mg/L

Tribromometano: 0.1 mg/L ; Triclorometano: 0.2 mg/L

Tetracloroetano: 40 µg/L

El método debe proporcionar al menos el siguiente límite de cuantificación para cada compuesto:

Dibromoclorometano 5 µg/L (0.005 mg/L)

Bromodichlorometano 5 µg/L (0.005 mg/L)

Tribromometano 5 µg/L (0.005 mg/L)

Triclorometano 5 µg/L (0.005 mg/L)

Tetracloroetano 5 µg/L

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores a 20 % como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 85-115 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the examination of water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 6232 - B.

12.2 ISO -10301-1997: Calidad del agua – Determinación de hidrocarburos halogenados altamente volátiles – Métodos por cromatografía de gases.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 23: Determinación de Monocloraminas por Método Titrimétrico de DPD con FAS.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de monocloraminas en aguas, mediante el método Titrimétrico de D.P.D. con F.A.S.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de monocloraminas, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500-CI.F: D.P.D. Ferrous Titrimetric Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en el uso de reactivo D.P.D (N,N dietil-p-fenilendiamina), como indicador en el procedimiento titrimétrico con Sulfato Ferroso Amoniacal (F.A.S.).

3.2 Al agregar el reactivo D.P.D. a una muestra clorada es posible determinar las diferentes especies de cloro presente, siendo las más relevantes para efectos del control de calidad del agua potable, el cloro residual y las monocloraminas que se pueden formar en el proceso de desinfección.

3.3 Para diferenciar esta especie es necesario agregar una pequeña cantidad del ión yoduro durante la marcha analítica del procedimiento descrito para cloro residual libre (ME-33-2007). Este compuesto actúa como catalizador para revelar la coloración rosada debida a la presencia de monocloraminas.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Cloro libre: Cloro en forma de ácido hipocloroso, iones hipoclorito o cloro elemental disuelto.

4.3 Cloro combinado: Parte del cloro residual total, presente en forma de cloraminas y cloraminas orgánicas.

4.4 Cloro residual: Formas de cloro existentes en el agua, producto de un proceso de desinfección por cloración, después de que la demanda ha sido satisfecha. Está formado por cloro libre, cloro combinado o ambos.

4.5 Cloraminas: Derivados de amoniaco por sustitución de uno, dos o tres átomos de hidrógeno con átomos de cloro (monocloramina NH_2Cl , dicloramina NHCl_2 , tricloruro de nitrógeno NCl_3) y todos los derivados de compuestos orgánicos nitrogenados.

4.6 Demanda de cloro: Diferencia entre la cantidad de cloro agregado a una muestra de agua o de un agua residual y la cantidad de cloro residual que queda al final de un periodo de contacto especificado.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de cloro.

5.1.2 Fosfato Ácido Disódico Na_2HPO_4 p.a.

5.1.3 Fosfato Diácido de Potasio KH_2PO_4 p.a.

5.1.4 Disodio Etilendiamina Tetracético Dihidratado EDTA p.a.

5.1.5 Cloruro de Mercurio HgCl_2 p.a.

5.1.6 Sulfato Anhidro de N,N dietil-p-fenilendiamina, D.P.D p.a., alternativamente Oxalato de N,N dietil-p-fenilendiamina p.a., Sulfato pentahidratado de N,N Dietil-p-fenilendiamina. p.a.

5.1.7 Acido Sulfúrico H_2SO_4 concentrado p.a.

5.1.8 Acido Fosfórico H_3PO_4 concentrado p.a.

5.1.9 Sulfato Ferroso Amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.

5.1.10 Dicromato de Potasio $K_2Cr_2O_7$ p.a.

5.1.11 Indicador Bario difenilendiaminasulfonato, $(C_6H_5NHC_6H_4-4-SO_3)_2$ p.a.

5.1.12 Solución Patrón de cloro, estándar comercial de concentración adecuada.

5.1.13 Yoduro de Potasio KI p.a. cristales.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución Buffer Fosfato

Disolver en agua para análisis grado reactivo 24 gr. de Na_2HPO_4 anhidro (Fosfato ácido disódico) y 46 gr. de KH_2PO_4 anhidro (Fosfato diácido de potasio). Mezclar con 100 ml de agua para análisis que contenga ya disueltos 800 mg/lit de EDTA (Disodio etilendiamina Tetracético dihidratado). Diluir a 1 lt., con agua para análisis y opcionalmente adicionar 20 mg de $HgCl_2$ o 2 gotas de tolueno para prevenir crecimiento de moho.

5.2.2 Solución Indicadora de N,N Dietil-p-fenilendiamina (D.P.D.)

Disolver uno de los reactivos siguientes: 1,0 gr. Oxalato de D.P.D., o 1,5 gr. Sulfato pentahidratado de D.P.D, o 1,1 gr. Sulfato anhidro de D.P.D 1,1 gr, en agua para análisis "libre de cloro" que contenga 8 ml de H_2SO_4 (1+3) y 200 mg. de E.D.T.A, llevar a 1 lt., guardar en frasco ámbar y en oscuridad. Este reactivo indicador también se puede encontrar preparado comercialmente.

Preferentemente preparar la solución en el momento de usar. Si la solución se almacena, chequear periódicamente por absorbancia contra un blanco, descartar cuando la absorbancia exceda 0,002/cm a 515 nm.

5.2.3 Solución Standard de Sulfato Ferroso Amoniacal para Titulación (F.A.S.)

Disolver 1,106 gr. de Sulfato Ferroso Amoniacal $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$, en agua para análisis grado reactivo, que contenga 1 ml. de H_2SO_4 (1+3). Llevar a 1 lt. con agua para análisis recién hervida y enfriada. Preparar en el momento de usar.

5.2.4 Solución Dicromato de Potasio

Disolver 0,691 gr. de Dicromato de Potasio $K_2Cr_2O_7$, en 1000 ml de agua p.a. El reactivo $K_2Cr_2O_7$ debe estar previamente secado a 105 °C por 2 horas, guardar el reactivo seco en un recipiente cerrado en el desecador.

5.2.5 Indicador Bario difenilaminasulfonato al 0,1%

Disolver 0,1 gr. de $(C_6H_5NHC_6H_4-4-SO_3)_2Ba$, en 100 ml. de agua para análisis grado reactivo.

5.2.6 Solución de Yoduro de Potasio

Disolver 500 mg. de KI, en 100 ml de agua para análisis grado reactivo, recién hervida y enfriada. Idealmente conservar bajo refrigeración en frasco ámbar, de preferencia con tapón de vidrio. Desechar solución cuando presente color amarillo.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.
- 6.2 **Bureta**, de capacidad adecuada, previamente verificada mediante control gravimétrico del volumen dispensado.
- 6.3 **Matraces aforados**, de 1000 ml., 500ml., 250ml. y 100ml.
- 6.4 **Matraz erlenmeyer**, de capacidad adecuada.
- 6.5 **pH metro**, con resolución de 0,1 unidades en el rango de 0 a 14.
- 6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Estabilidad de la muestra a ensayar

El cloro y sus compuestos en solución acuosa no son estables. Las determinaciones, se deben empezar inmediatamente después de obtener la muestra, evitando el exceso de luz o agitación. No almacenar las muestras destinadas al análisis de monoclорamina.

7.1.2 Estandarización de la solución de Sulfato Ferroso Amoniacal (F.A.S.)

7.1.2.1 En un matraz erlenmeyer de capacidad adecuada, disponer exactamente 100 ml. solución de F.A.S. Adicionar 10 ml. de H_2SO_4 (1+5), 5ml de H_3PO_4 concentrado y 2 ml. del indicador difenilaminasulfonato de Bario al 0,1% y mezclar.

7.1.2.2 Titular con solución de Dicromato de Potasio hasta color violeta. El color violeta (del punto final) debe persistir por 30 segundos.

7.1.2.3 El reactivo F.A.S. equivale a 100 μg Cl como Cl_2 /1,00 ml. y requiere 20 ml. de Dicromato de Potasio para titulación.

7.1.3 Titulación con Solución F.A.S. para determinar monoclорaminas

7.1.3.1 Para dar inicio a la determinación se deberá efectuar el ensayo de cloro libre residual, según método de ensayo ME-33-2007 (**lectura A** de F.A.S.)

7.1.3.2 Proseguir el ensayo para monoclорamina agregando 0,1 ml de solución de KI y mezclar. Alternativamente a la solución, agregar 0,5 mg. de KI (equivalente a un cristal pequeño)

7.1.3.3 Continuar con la titulación con solución F.A.S. hasta que el color rosado sea descartado nuevamente y la solución se torne incolora (**lectura B** de F.A.S.).

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de pH y temperatura

7.2.1.1 Es esencial controlar el pH en el rango de 6,2 a 6,5 unidades. Valores bajos de pH tienden a producir monocloraminas y valores altos de pH pueden causar color debido a oxígeno disuelto.

7.2.1.2 Altas temperatura incrementan la tendencia de las cloraminas a reaccionar, produciendo aumentos aparentes en los resultados de cloro libre. Altas temperaturas también aceleran la decoloración, por lo que el ensayo se debe desarrollar rápidamente.

7.2.2 Control de la titulación

Es recomendable efectuar la verificación gravimétrica de la bureta con frecuencia predeterminada al menos cada 3-4 meses y según procedimiento documentado.

7.2.3 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.3.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo (5.1.1).

7.2.3.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.3.3 Un ensayo de estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Expresión de Resultados

8.1.1 Para 100 ml. de muestra 1,0 ml. de solución FAS gastada en la titulación, equivale a 1.0 de cloro como Cl_2/l . Expresar los resultados en mg/l.

8.1.2 A partir de los gastos de F.A.S. denominados **A** (7.1.3.1) y **B** (7.1.3.3) obtener la concentración de monocloramina NH_2Cl como **B – A**:

Lectura	Ausencia NCl_3	Presencia NCl_3
A	Cl libre	Cl libre
B - A	NH_2Cl	NH_2Cl

8.1.3 Si la muestra no acusa presencia de monocloramina, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de monocloramina.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Si el método se usa para la determinación de monocloramias en agua potable, el manganeso es el interferente más significativo posible de encontrar, ya que también reacciona con DPD. En tal caso se puede hacer una corrección, mediante titulación con FAS en presencia de solución de arsenito de sodio (2.4).

9.2 En otros tipos de aguas de matrices más complejas o de mayor contaminación, se describen otra serie de interferencias, entre las que se mencionan: la presencia de cobre sobre 10 mg/l, lo cual se elimina con la adición de EDTA a los reactivos; la presencia de cromatos en exceso de 2 mg/l que interfieren con el punto final de la titulación y que se pueden enmascarar por precipitación con cloruro de bario; también la presencia de cloro combinado superior a 0.5 mg/l, en cuyo caso debe agregarse solución de tioacetamida (2.4).

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de monocloramina es 3 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,1 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10% como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90-110%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. Bibliografía

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500-CI.F: D.P.D. Ferrous Titrimetric Method.

CAPÍTULO 5

MÉTODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO III. (ELEMENTOS RADIATIVOS)

De acuerdo a las exigencia establecidas en las normas chilenas oficiales de agua potable NCH 409/1 y NCH 409/2, este tipo de parámetros serán controlados en el agua potable de los servicios del país, solo a expresa petición de la autoridad competente para estos fines y que corresponde a la “ **Comisión Chilena de Energía Nuclear**” .

En tales situaciones dicha autoridad establecerá:

- la forma de realizar el muestreo
- los requisitos de envases y preservantes
- los requisitos de tiempos máximos de almacenamiento
- las condiciones de preservación
- los métodos de ensayo para practicar los análisis de los distintos parámetros radiactivos normados
- los criterios de desempeño analítico que se exige a dichos métodos

CAPÍTULO 6

METODOS DE ENSAYO PARA PARÁMETROS TIPO IV (PARÁMETROS RELATIVOS A CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS)

Físicos:

- ME-24-2007:Determinación de Color verdadero por Método Pt-Co.
- ME-25-2007:Determinación de Olor por Método Organoléptico.
- ME-26-2007:Determinación de Sabor por Método Organoléptico.

Inorgánicos:

- ME-27-2007:Determinación de Amoniacó por Método Electrodo Específico.
- ME-28-2007:Determinación de Cloruro por Método Argentométrico.
- ME-29-2007:Determinación de pH por Método Electrométrico.
- ME-30-2007:Determinación de Sulfato por Método Gravimétrico con secado de residuos.
- ME-31-2007:Determinación de Sólidos disueltos por Método Gravimétrico.

Orgánicos:

- ME-32-2007:Determinación de Compuestos fenólicos por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 24: Determinación de Color por Método Platino - Cobalto.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de color en aguas, mediante examen de comparación visual.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de color verdadero, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2120 B: Visual Comparison Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la comparación visual del color observado en una muestra previamente filtrada a través de un filtro de porosidad estandarizada, contra soluciones coloreadas de concentración conocida.

3.2 Se utilizan como patrones de color, soluciones patrones de Platino - Cobalto.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Color verdadero: Impresión visual causada por las materias disueltas en el agua.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de color.

5.1.2 Cloroplatinato de potasio K_2PtCl_6 p.a.

5.1.3 Cloruro cobaltoso $CoCl_2 \times 6 H_2O$ p.a.

5.1.4 Acido clorhídrico HCl 37% v/v p.a.

5.1.5 Hidróxido de sodio NaOH p.a.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución patrón 500 unidades Pt-Co

Disolver 1,246 g de cloroplatinato de potasio (equivalente a 500 mg de platino metálico) y 1,00 g de cloruro cobaltoso cristalizado (equivalente a 250 mg de cobalto metálico), en agua para análisis grado reactivo exenta de color, que contenga 100 ml de HCl. Aforar a 1000 ml.

Este estándar de 500 unidades Pt-Co, también está disponible comercialmente y puede ser utilizado directamente como patrón primario.

5.2.2 Soluciones patrones de trabajo

Preparar soluciones patrones que tengan colores de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y 100 unidades a partir de solución patrón (5.2.1). Transferir a tubos Nessler de 50 ml. Proteger de la evaporación y contaminación.

Estas soluciones patrones de trabajo se deben guardar en la oscuridad mientras no están en uso. Su tiempo máximo de almacenamiento es solamente de 1 mes.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- 6.1 Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.
- 6.2 Filtros**, de fibra de vidrio de porosidad estándar. Eventualmente filtros de membrana de 0.45 micrones y 0.22 micrones.
- 6.3 pH metro**, con resolución de 0.1 unidades en el rango de 0 a 14.
- 6.4 Sistema de filtración**, aparato para filtración por membranas, Crisol Gooch, u otro adecuado al tamaño de filtro seleccionado.
- 6.5 Sistema de vacío**.
- 6.6 Tubos Nessler**, de 50 ml de capacidad.
- 6.7 Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Medir el pH de la muestra. Si el valor de la medición está fuera del rango de 4-10 unidades, ajustar con solución de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio. Registrar el ajuste.

7.1.2 Preparar el filtro de fibra vidrio en el aparato de filtración, mediante lavados sucesivos con tres porciones de 20 ml cada una con agua para análisis grado reactivo, filtrando al vacío. Descartar el agua de lavado y lavar minuciosamente el matraz recolector.

7.1.3 Homogenizar la muestra, transferir un volumen representativo (mínimo 50 ml), hacia el sistema de filtración y filtrar por filtro de fibra vidrio. En función de la turbiedad y color aparente de la muestra, puede ser necesario repetir la filtración por un filtro de tamaño de poro menor, como filtro de membrana de 0.45 micrones o de 0.22 micrones, previamente preparados de la misma manera señalada en 7.1.2.

7.1.4 Transferir la muestra filtrada a un tubo de Nessler y llenar hasta la marca de 50 ml.

7.1.5 Comparar visualmente el color del tubo que contiene la muestra, con el de las soluciones patrones de trabajo, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- Colocar los tubos en posición vertical.
- Observar los tubos hacia abajo contra una superficie blanca o especular, colocada en un ángulo tal, en que la luz se refleje hacia arriba a través de las columnas del líquido.

7.1.6 Registrar el resultado del análisis, cuando el color del tubo de la muestra y del estándar respectivo coincidan, según apreciación visual.

7.1.7 Si el color excede de 100 unidades, diluir la muestra, hasta que el color verdadero se encuentre dentro del rango definido por las soluciones patrones. Repetir el procedimiento.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de Kits comerciales comparadores de color

El uso de equipos comparadores Kits comerciales tipo tarjetas o discos coloreados que ofrece el mercado, será permitido sólo si estos han sido previamente contrastados contra estándares de Pt-Co en todo su rango de trabajo. La contrastación debe realizarse mediante comparación visual, al inicio de uso del equipo y luego con una frecuencia al menos trimestral. Toda alteración del color original del medidor del Kit, debe dar lugar a reemplazo del equipo comparador.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo (5.1.1).

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Expresión de Resultados

8.1.1 Expresar el resultado obtenido de la comparación visual, en unidades de la escala Pt-Co.

8.1.2 Especificar el pH al cual el color fue determinado.

8.1.3 En el caso de muestras diluidas, calcular las unidades de color de acuerdo a:

$$\text{Unidades de color (Pt-Co)} = \frac{A \times 50}{V}$$

Donde:

A : Color estimado de la muestra diluida
V : Volumen de muestra tomada para dilución

8.1.4 Informar resultados en números enteros, aproximando según el rango siguiente:

Unidades de color	Informar próximo a
<50	1
51-100	5
101-250	10

8.1.5 Si la muestra no acusa presencia de color, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de color.

9. INTERFERENCIAS

9.1 El color es extremadamente dependiente del pH, por lo que el análisis de la muestra debe realizarse en un plazo lo más corto posible desde su recolección.

9.2 La turbiedad es uno de los principales interferentes, por lo que debe ser removida por filtración para la determinación de “color verdadero”. Si la turbiedad está presente el valor determinado corresponde a “color aparente”.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, el valor máximo de color verdadero permitido es de 20 unidades Pt - Co. El método debe discriminar al menos 10 unidades en la escala de Pt-Co.

10.2 Precisión

No procede por ser método semicuantitativo.

Las diferencias entre duplicados no deben sobrepasar un salto de la escala de colores de las soluciones de trabajo de PT-Co.

10.3 Exactitud

No procede por ser método semicuantitativo

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2120 B: Visual Comparison Method.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 25: Determinación de Olor por Método organoléptico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de olor en aguas, mediante examen organoléptico.

1.2 Este método, es aplicable para la percepción sensorial cualitativa de olor, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2170: Flavor Profile Analysis.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la apreciación sensorial del olor que eventualmente es perceptible, cuando una muestra de agua potable es sometida a calentamiento hasta alcanzar la ebullición.

3.2 El examen se realiza en frío y en caliente a temperaturas predeterminadas.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Organoléptico: Calificativo de ciertas propiedades del agua, por ejemplo, color, olor, sabor y apariencia, que son susceptibles de medir por los órganos sensoriales.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos
No procede

5.2 Soluciones
No procede

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Sistema de calentamiento, Plancha o plato calefactor, baño de agua o mechero.

6.2 Termómetro, Rango de 0 a 110 °C, con sensibilidad de 1 °C.

6.3 Material de uso habitual en laboratorio vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Tomar el mismo envase de recolección y agitar suavemente durante 1 min. Destapar e inmediatamente aplicar la nariz encima del gollete. Aspirar varias veces, para detectar la presencia de olor.

7.1.2 Seguidamente, medir la temperatura natural de la muestra en el mismo envase.

7.1.3 Anotar la percepción de los dos pasos anteriores como el resultado del "Examen en frío".

7.1.4 Tomar en el mismo vaso precipitado o matraz erlenmeyer destinado al análisis, un volumen representativo (aprox. 250 ml.), directamente desde el envase de recolección.

7.1.5 Someter a calentamiento lento, con termómetro incorporado. Controlar la presencia de olor en la misma forma que para la muestra fría, desde la temperatura natural de la muestra, hasta 5 minutos después de producida la ebullición. Poner especial atención al rango intermedio de 40 a 60 °C, temperaturas que permitirían la detección de olor umbral para la mayoría de las aguas naturales.

7.1.6 Anotar cualquier percepción de olor observada en el punto anterior y el valor de la temperatura a la que éste se produce, como el resultado del "Examen en caliente".

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de temperatura

El control de la temperatura de calentamiento debe ser efectuado con un termómetro previamente contrastado con un termómetro patrón interno calibrado en un organismo que disponga de trazabilidad a un sistema internacional de medidas. Los factores de contrastación deben ser aplicados a las mediciones.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por tratarse de un ensayo cualitativo, sólo es factible aplicar blancos y duplicados ocasionales. Idealmente, cuando existan dudas, el análisis debe realizarse mediante panel de varias personas (4 o 5). En tal caso, la aplicación de una modificación en el orden de las muestras para cada panelista puede prevenir errores debido a fatigas, expectación, suposiciones o adivinanzas.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Expresión de Resultados

8.1.1 Informar como "Inodoro", en caso de que tanto el examen en frío como en caliente hayan sido negativos.

8.1.2 Si se detectó presencia de olor en cualquiera de los exámenes (frío o caliente), informar "No cumple" indicando entre paréntesis la temperatura a la que ello se produce.
Ej: "No cumple" en caliente (60 °C)

8.1.3 La referencia a olores característicos (terroso, moho, pescado, hidrógeno sulfurado, etc.), no debe informarse, sino manejarse como información interna y como una alerta que debe inducir a la realización de análisis más específicos.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido con el procedimiento del método de ensayo señalado en 7.1 y 7.2.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Pueden ser variadas en relación al analista (fatiga, adaptación, percepción, intensidad, número de análisis).

9.2 En relación a la muestra puede interferir la desinfección con cloro.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Límite de detección del método

No procede por tratarse de un método subjetivo.

10.2 Precisión

No procede por tratarse de un método subjetivo.

10.3 Exactitud

No procede por tratarse de un método subjetivo.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.2 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2170: Flavor Profile Analysis.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 26: Determinación de Sabor por Método organoléptico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de sabor en aguas, mediante examen organoléptico.

1.2 Este método, es aplicable para la percepción sensorial cualitativa de sabor, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2170: Flavor Profile Analysis..

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la apreciación sensorial del sabor que eventualmente es perceptible, cuando una muestra de agua potable es sometida a calentamiento hasta alcanzar la ebullición.

3.2 El examen se realiza en frío y en caliente a temperaturas predeterminadas.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Organoléptico: Calificativo de ciertas propiedades del agua, por ejemplo, color, olor, sabor y apariencia, que son susceptibles de medir por los órganos sensoriales.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos
No procede

5.2 Soluciones
No procede

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Sistema de calentamiento, Plancha o plato calefactor, baño de agua o mechero.

6.2 Termómetro, Rango de 0 a 110 °C, con sensibilidad de 1 °C.

6.3 Material de uso habitual en laboratorio vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Transferir una fracción de la muestra (aprox. entre 15 a 20 ml) a un vaso precipitado. Degustar un volumen adecuado, manteniéndolo durante algunos segundos en la boca, sin tragar y luego descartarlo. Repetir la operación dos a tres veces, a fin de detectar la posible presencia de sabor.

7.1.2 Seguidamente, medir la temperatura natural de la muestra en el mismo envase.

7.1.3 Anotar la percepción de los dos pasos anteriores como el resultado del "Examen en frío".

7.1.4 Tomar en un vaso precipitado o matraz erlenmeyer de 500 ml, un volumen aproximado de 15 a 20 ml directamente desde el envase de recolección.

7.1.5 Someter a calentamiento lento, con termómetro incorporado. Controlar la presencia de sabor en la misma forma que para la muestra fría, desde la temperatura natural de la muestra y hasta la máxima temperatura que el paladar pueda soportar, en intervalos de 10 a 15° C.

7.1.6 Anotar cualquier percepción de sabor observada en el punto anterior y el valor de la temperatura a la que éste se produce, como el resultado del "Examen en caliente".

7.1.7 Dado que podrían existir compuestos no volátiles que impartan aún sabor, después del tratamiento se debe controlar en forma adicional (2 a 3 veces), durante el periodo de enfriamiento de la muestra.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de temperatura

El control de la temperatura de calentamiento debe ser efectuado con un termómetro previamente contrastado con un termómetro patrón interno calibrado en un organismo que disponga de trazabilidad a un sistema internacional de medidas. Los factores de contrastación deben ser aplicados a las mediciones.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por tratarse de un ensayo cualitativo, sólo es factible aplicar blancos y duplicados ocasionales. Idealmente, cuando existan dudas, el análisis debe realizarse mediante panel de varias personas (4 o 5). En tal caso, la aplicación de una modificación en el orden de las muestras para cada panelista puede prevenir errores debido a fatigas, expectación, suposiciones o adivinanzas.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Expresión de Resultados

8.1.1 Informar como "Insípido", en caso de que tanto el examen en frío como en caliente hayan sido negativos.

8.1.2 Si se detectó presencia de sabor en cualquiera de los exámenes (frío o caliente), informar "No cumple" indicando entre paréntesis la temperatura a la que ello se produce.
Ej: "No cumple" en caliente (60 °C)

8.1.3 La referencia a sabores característicos (dulce, salado, metálico, etc.), no debe informarse, sino manejarse como información interna y como una alerta que debe inducir a la realización de análisis más específicos.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido con el procedimiento del método de ensayo señalado en 7.1 y 7.2.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Pueden ser variadas en relación al analista (fatiga, adaptación, percepción, intensidad, número de análisis).

9.2 En relación a la muestra puede interferir la desinfección con cloro.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

10.1 Limite de detección del método

No procede por tratarse de un método subjetivo.

10.2 Precisión

No procede por tratarse de un método subjetivo.

10.3 Exactitud

No procede por tratarse de un método subjetivo.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12 BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2170: Flavor Profile Analysis.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 27: Determinación de Nitrógeno – amoníaco por Método electrodo específico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de nitrógeno-amoníaco mediante electrodo ión selectivo.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de nitrógeno-amoníaco, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1.Of 2005. "Agua potable. Parte 1: Requisitos".

2.2 NCh 410 - 1996. "Calidad del agua. Vocabulario".

2.3 NCh 426 - 1997. "Agua grado reactivo para análisis" – Especificaciones – Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4500-D: Ammonia Selective Electrode Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 El electrodo selectivo de amonio usa una membrana hidrofóbica permeable al gas, para separar la solución muestra desde un electrodo con solución interna de cloruro de amonio.

3.2 Cuando el pH de la solución es llevado a un valor mayor de 11 el amonio disuelto ($\text{NH}_3(\text{aq})$ y NH_4^+) es convertido a $\text{NH}_3(\text{aq})$.

3.3 El NH_3 (aq) difunde a través de la membrana hidrofóbica del electrodo selectivo de amonio y cambia el pH de la solución interna. Esta variación de pH es detectada mediante un electrodo de pH. La concentración fija de Cl^- en la solución interna de cloruro de amonio es detectada mediante un electrodo selectivo de cloruro, el cual actúa como electrodo de referencia.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de amoníaco.

5.1.2 Hidróxido de sodio, NaOH.

5.1.3 Estándar comercial de amonio de 1000 mg/l, alternativamente Cloruro de amonio, NH₄Cl.

5.2 Soluciones

5.2.1 Hidróxido de sodio, 10 N

Disolver 400 g de NaOH en 800 ml de agua grado reactivo para análisis exenta de amoníaco. Enfriar y diluir a 1000 ml.

5.2.2 Solución stock de cloruro de amonio

Disolver 3,819 g de NH₄ Cl anhidro, secado a 100°C, en agua grado reactivo para análisis exenta de amoníaco.y diluir a 1000 ml.

$$1,00 \text{ ml} = 1,00 \text{ mg N} = 1,22 \text{ mg NH}_3$$

5.2.3 Solución estándar de Cloruro de Amonio

Diluir 10,00 ml de la solución stock de amonio a 1000 ml con agua grado reactivo para análisis exenta de amoníaco.

$$1,00 \text{ ml} = 10,00 \text{ } \mu\text{g N} = 12,2 \text{ } \mu\text{g NH}_3$$

5.2.4 Estándares de calibración.

Preparar una serie de soluciones estándares, a partir de diluciones de la solución stock de NH₄Cl con agua grado reactivo para análisis exenta de amoníaco.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Analizador de iones, alternativamente potenciómetro digital con escala expandida, con capacidad para resolver diferencias de potencial de 0,1 mV o menos.

6.2 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.3 Electrodo ión selectivo para amoníaco.

6.4 Electrodo de referencia.

6.5 Agitador magnético, con barras de agitación de teflón.

6.6 Material de uso habitual en laboratorio matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Acondicionamiento de las muestras y estándares

Mantener los estándares y muestras a la misma temperatura ambiente. Si el tiempo para iniciar el ensayo es limitante, se recomienda usar baño termostático para lograr la temperatura adecuada.

7.1.2 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.2.1 Confeccionar una curva de calibración, con un mínimo de un blanco y tres estándares en el rango de trabajo, recomendándose idealmente 5 puntos. Ya que el electrodo ión selectivo varía en el curso del tiempo, confeccionar la curva en cada día de uso.

7.1.2.2 Disponer 100 mL de cada solución estándar en un vaso precipitado de volumen adecuado. Sumergir los electrodos en cada una de las soluciones estándares, mezclar bien sobre un agitador magnético, manteniendo constante la agitación y temperatura, registrar directamente la concentración entregada por el analizador de iones o bien los mV leídos en el equipo de escala expandida. Limitar la velocidad de agitación, para minimizar posible pérdida de amonio desde la solución.

7.1.2.3 Adicionar un volumen adecuado de solución de NaOH 10N (1 mL es usualmente suficiente), para conseguir un pH sobre 11. Si la presencia de plata o mercurio es posible, usar solución de NaOH/EDTA en lugar de NaOH. Si fuera necesario agregar más de 1 mL, tanto de NaOH, como NaOH/EDTA, anotar el volumen usado, debido a que será requerido en los cálculos posteriores.

7.1.2.4 Esperar que la lectura se estabilice (aprox. 3 min.). Registrar la lectura deteniendo la agitación y esperando 15 segundos. No agregar solución de NaOH antes de sumergir el electrodo, debido a que el amonio puede perderse desde la solución básica.

7.1.2.5 Medir todas las concentraciones de amoníaco, desde la solución estándar más diluida a la más concentrada. Lavar y secar los electrodos después de cada lectura.

7.1.2.6 Verificar que se cumpla que la pendiente obtenida esté en el rango óptimo indicado por el fabricante del equipo. Si el electrodo está funcionando normalmente, el cambio de una década en la concentración de $\text{NH}_3 -\text{N}$, produce un cambio de potencial de alrededor de 59 mV. De lo contrario se debe revisar el equipo efectuando las correcciones necesarias y confeccionar una nueva curva.

7.1.2.7 Si no usa un instrumento de medición directa, graficar medida de potencial de las soluciones estándares de amoníaco versus concentración sobre un papel gráfico semilogarítmico. Graficar miligramos de amoníaco por litro sobre el eje logarítmico (ordenada), con la concentración más baja en la parte inferior del gráfico y milivolts sobre la abscisa.

7.1.3 Análisis de las muestras

7.1.3.1 Una vez calibrado el instrumento, determinar la concentración de amonio en las muestras. En una serie de mediciones comenzar, en lo posible, con aquella muestra de menor concentración y finalizar con la de la mayor.

7.1.3.2 Diluir la muestra si es necesario para permitir que la concentración de $\text{NH}_3 -\text{N}$ quede dentro del rango de calibración de la curva.

7.1.3.3 Disponer 100 mL de muestra, total o diluida, en un vaso precipitado de volumen adecuado. Sumergir los electrodos, mezclar bien sobre un agitador magnético, manteniendo constante la agitación y temperatura, registrar directamente la concentración entregada por el analizador de iones o bien los mV leídos en el equipo de escala expandida. Limitar la velocidad de agitación, para minimizar posible pérdida de amoníaco desde la solución.

7.1.3.4 Continuar tal cual lo indica la secuencia del apartado anterior (7.1.1.3 – 7.1.1.7)

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control del electrodo ión selectivo

7.2.1.1 Previo al uso, asegurarse de que la solución de relleno del electrodo esté en el óptimo nivel interno.

7.2.1.2 Mejorar la respuesta del electrodo, acondicionándolo antes de las mediciones, de acuerdo a instrucciones del fabricante.

7.2.1.3 Cuando el electrodo no esté en uso, mantenerlo sumergido en agua para análisis grado reactivo exenta de amoníaco.

7.2.1.4 Al detectarse que el electrodo ión selectivo está en proceso de agotamiento debe eliminarse y usar uno nuevo. Este hecho se detecta, al encontrar en forma reiterativa pendientes fuera del rango óptimo.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de amoníaco.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

8.1.1 Para el caso de usar analizador de iones la concentración de la muestra se obtiene en forma directa.

8.1.2 Si se usa potenciómetro de escala expandida, interpolar el valor de milivolts leídos para la muestra en el gráfico y encontrar la concentración de $\text{NH}_3\text{-N}$ en mg/L

$$\text{mg/NH}_3\text{-N/L} = A \times B \times \left(\frac{100 + D}{100 + C} \right)$$

Donde:

A = factor de dilución

B = concentración de $\text{mg/NH}_3\text{-N/L}$, desde la curva de calibración

C = volumen de NaOH 10 N agregado a la calibración de estándares, mL

D = volumen de NaOH 10 N agregado a la muestra, mL

8.1.3 Si la muestra no acusa presencia de amoníaco, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de amonio.

9. INTERFERENCIAS

9.1 La presencia de aminas produce interferencias positivas. Mercurio y Plata interfieren a través de la formación de complejos con el amoníaco.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de amoníaco es de 1,5 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,1 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90 – 110 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 4500-D: Ammonia Selective Electrode Method.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 28: Determinación de Cloruro por Método Argentométrico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de cloruro, mediante volumetría.

1.2 Este método es aplicable para la determinación de cloruro, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500- Cl⁻ - B: Argentometric Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método consiste en la titulación de cloruro con nitrato de plata, usando cromato de potasio como indicador de punto final. El cloruro de plata es precipitado cuantitativamente, después de la formación de cromato de plata de intenso color café-rojizo.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de cloruro.

5.1.2 Acido sulfúrico, H_2SO_4 . p.a.

5.1.3 Cromato de potasio, K_2CrO_4 p.a.

5.1.4 Cloruro de sodio, $NaCl$ p.a.

5.1.5 Estándar comercial de Cloruro, de concentración adecuada p.a.

5.1.6 Hidróxido de amonio, NH_4OH p.a.

5.1.7 Nitrato de plata, $AgNO_3$ p.a.

5.1.8 Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 30% v/v p.a.

5.1.9 Sulfato aluminio, $Al K(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ p.a. alternativamente $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ p.a.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución indicadora de cromato de potasio

Disolver 50 g de K_2CrO_4 en un mínimo de agua para análisis grado reactivo. Añadir solución de $AgNO_3$ hasta que se forme un precipitado rojo. Dejar reposar 12 horas, filtrar y aforar en matraz de 1.000 ml.

5.2.2 Solución titulante estándar de nitrato de plata 0,0141 M (0,0141 N)

Disolver 2,395 g de $AgNO_3$ en agua para análisis grado reactivo y aforar a 1000 ml. Estandarizar contra solución estándar de $NaCl$ y almacenar en botella ámbar.

$$1,00 \text{ ml de solución} = 500 \text{ } \mu\text{g de Cl}^-$$

5.2.3 Solución estándar de cloruro de sodio 0,0141 M (0,0141 N)

Disolver 824,0 mg de $NaCl$ (previamente secado a $140^\circ C$) en agua para análisis grado reactivo y aforar a 1000 ml.

$$1,00 \text{ ml de solución} = 500 \text{ } \mu\text{g de Cl}^-$$

5.2.4 Suspensión de hidróxido de aluminio

Disolver 125 g de $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ó $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ en 1000 ml de agua para análisis grado reactivo. Calentar a $60^\circ C$ y agregar lentamente y con agitación, 55 ml de NH_4OH .

Dejar reposar por un tiempo aproximado de 1 hora. Transferir a un frasco grande, lavando el precipitado con adiciones sucesivas de agua para análisis grado reactivo, mezclando bien y decantando. Cuando está recién preparada, la suspensión ocupa un volumen aproximado de un litro.

5.2.5 Solución de hidróxido de sodio, NaOH 1N

Disolver 40 g de NaOH en 1000 ml de agua para análisis grado reactivo.

5.2.6 Solución de ácido sulfúrico, H₂SO₄ 1 N

Diluir 30 ml H₂SO₄ a 1000 ml con agua para análisis grado reactivo.

5.2.7 Solución indicadora de fenoftaleína. p.a.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.

6.2 Bureta, de capacidad adecuada, previamente verificada mediante control gravimétrico del volumen dispensado. De preferencia bureta digital.

6.3 Estufa de secado, regulable a 140 °C.

6.4 pH metro, con resolución de 0,1 unidades en el rango de 0 a 14.

6.5 Plancha calefactora, regulable a 60 °C.

6.6 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Preparación de la fracción de muestra

Aplicar este procedimiento, sólo si existe presencia de interferentes. De lo contrario analizar directamente según 7.1.2. En ambos casos el volumen de la muestra a utilizar es de 100 ml o una porción adecuada diluida a 100 ml.

7.1.1.1 Si la mezcla es altamente coloreada, agregar 3 ml de suspensión de hidróxido de aluminio, mezclar, dejar sedimentar y filtrar.

7.1.1.2 Si estuvieran presentes sulfuros, sulfitos o tiosulfatos, agregar 1 ml de peróxido de hidrógeno 30% y agitar durante 1 minuto.

7.1.2 Análisis de las muestras

7.1.2.1 Tomar en un matraz Erlenmeyer 100 ml de muestra o una porción adecuada, diluida a 100 ml. La porción titulada debe contener cloruros en el rango de 0,15 a 10 mg de Cl⁻.

7.1.2.2 Verificar que el pH de la muestra se encuentre en el rango de 7 a 10 unidades. De lo contrario, ajustar al rango requerido con solución NaOH o H₂SO₄, usando un pHmetro o solución indicadora de fenoftaleína.

7.1.2.3 Agregar 1,0 ml de solución indicadora de K_2CrO_4 .

7.1.2.4 Titular sobre un fondo blanco, con estándar de nitrato de plata hasta punto final amarillo - rosado. Registrar como gasto A.

7.1.2.5 En paralelo con las muestras llevar un blanco reactivo, titulado bajo el mismo procedimiento de las muestras 100 ml. de agua para análisis grado reactivo. El gasto de este control no debiera ser superior a 0,2-0,3 ml. Registrar como gasto B.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de la titulación

7.2.1.1 Para permitir una precipitación cuantitativa, durante la titulación el pH debe mantenerse estrictamente entre 7 y 10 unidades, si se requiere ajuste preferiblemente usar un pH metro cuyo electrodo de referencia no sea de tipo cloruro.

7.2.1.2 Es recomendable efectuar la verificación gravimétrica de la bureta con frecuencia predeterminada al menos cada 3-4 meses y según procedimiento documentado.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo (5.1.1).

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de cloruro de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{(A-B) \times N \times 35,450}{\text{mL de muestra}}$$

Donde:

A = ml gastados en titulación de la muestra
B = ml gastados en titulación del blanco
N = Normalidad real del titulante $AgNO_3$

Si la muestra no acusa presencia de cloruro, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de cloruro.

9. INTERFERENCIAS

En agua potable estas son de menor importancia debido a su baja concentración de minerales.

9.1 Pueden interferir bromuro, ioduro y cianuro en concentraciones equivalentes a las del cloruro.

9.2 Interfieren los iones sulfuro, sulfitos y tiosulfatos los que pueden, ser eliminados por tratamiento con peróxido de hidrógeno.

9.3 Interfieren el ortofosfato en concentraciones superiores a 25 mg/l, produciendo precipitación de fosfato de plata.

9.4 Hierro en concentraciones superiores a 10 mg/L, por enmascarar el punto final de titulación.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Limite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de cloruro es de 400 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 25 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 95%, vale decir diferencias no superiores a 5 %, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 95-105%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;

- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500- Cl⁻ - B: Argentometric Method.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 29: Determinación de pH por Método electrométrico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de pH en aguas mediante electrometría.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de pH, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500-H⁺-B: Electrometric Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la determinación de la actividad de los iones hidrógeno (H⁺) en solución por medición potenciométrica, empleando un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, previa calibración del instrumento con soluciones estándares de pH.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 pH: logaritmo negativo a la base 10 de la concentración (moles/L) de iones hidrógeno en solución. Indica la propiedad ácida, neutra o básica de una solución.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2.

5.2 Soluciones

5.2.1 Soluciones de limpieza, llenado y almacenamiento de electrodos

Considerar el uso de aquellas recomendadas por el fabricante del electrodo.

5.2.2 Soluciones estándares de pH

Utilizar estándares comerciales de calidad comprobada (MRC, buffers en solución, polvo o tabletas). Tomar en estricta consideración las indicaciones sobre la variación del pH de las soluciones estándares con la temperatura, según lo indique cada fabricante.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Agitador, de preferencia agitadores magnéticos con barras de TFE (teflón o equivalentes). Como alternativa agitadores mecánicos con paletas plásticas inertes.

6.2 pH metro, consistente en un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un dispositivo compensador de temperatura. El instrumento debe contar con precisión y reproducibilidad de 0,1 unidades de pH en el rango de 0 a 14.

6.3 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.1.1 Verificar calibración del instrumento siempre antes de cada uso. Seleccionar buffers, cuidando que se encuentren entre 1 y 2 unidades respecto del pH a medir en las muestras.

7.1.1.2 Confirmar la compensación de temperatura de estándares y muestras.

7.1.2 Análisis de las muestras

7.1.2.1 Una vez verificada la calibración de instrumento, enjuagar los electrodos con agua para análisis grado reactivo, secar con un papel suave e introducir en la muestra problema, manteniendo una agitación constante.

7.1.2.2 Registrar el valor de pH entregado por el instrumento, cuando se alcance una lectura estable.

7.1.2.3 Debido a que el pH es extremadamente dependiente de la T^o, registrar también la temperatura a la que se efectúa la medición.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de verificación del instrumento

7.2.1.1 Seguir estrictamente las instrucciones indicadas por el fabricante, tanto para la verificación, calibración y ajuste del instrumento, como para el cuidado y almacenamiento de los electrodos.

7.2.1.2 Al verificar la calibración del instrumento la lectura obtenida debe estar dentro de $\pm 0,1$ unidades de pH respecto del valor del buffer probado. Si la diferencia observada es mayor revisar los electrodos y/o el potenciómetro.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.2 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Informar el valor de pH registrado, y la temperatura a la cual se realizó la medición.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado.

9. INTERFERENCIAS

9.1 El electrodo de vidrio está relativamente libre de interferencia de color, turbiedad, materia coloidal, oxidantes, reductores o elevada salinidad a excepción del error de sodio a pH>10. En caso de requerirse, este error puede ser reducido utilizando un electrodo especial con bajo error de sodio.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, el pH debe encontrarse en el rango de 6,5 a 8,5 unidades. Por tanto LDM no es aplicable a este método.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90-110%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500-H⁺-B: Electrometric Method.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 30: Determinación de Sulfato por Método gravimétrico con secado de residuos.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de sulfato, mediante gravimetría con secado de residuos.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de sulfato, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500- SO₄²⁻ - D: Gravimetric Method with Drying of Residue.

3. PRINCIPIOS

3.1 El sulfato es precipitado como sulfato de bario en medio ácido, mediante adición de cloruro de bario. La precipitación se lleva a cabo a una temperatura cercana a la de ebullición. Después de un período de digestión, el precipitado es filtrado, lavado, secado a una temperatura de 103-105°C y posteriormente pesado como sulfato de bario.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de sulfato.

5.1.2 Acido clorhídrico, HCl 37% v/v

5.1.3 Acido nítrico, HNO₃ 65% v/v.

5.1.4 Cloruro de bario, BaCl₂ x 2H₂O.

5.1.5 Estándar comercial de Sulfato, de concentración adecuada

5.1.6 Nitrato de plata, AgNO₃.

5.1.7 Silicona líquida, calidad mínima grado técnico.

5.1.8 Sal sódica de rojo de metilo.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución indicadora de rojo de metilo

Disolver 100 mg de rojo de metilo sal sódica, en agua para análisis grado reactivo y luego aforar a 100 ml.

5.2.2 Acido clorhídrico HCl (1+1)

Mezclar volúmenes iguales de HCl y agua para análisis grado reactivo.

5.2.3 Solución de cloruro de bario

Disolver 100 g de BaCl₂·2H₂O en 1000 ml de agua para análisis grado reactivo. Filtrar previo al uso, a través de un filtro de membrana o papel filtro fino. Un ml. de esta solución es capaz de precipitar aproximadamente 40 mg de SO₄²⁻

5.2.4 Solución de nitrato de plata en Acido nítrico

Disolver 8,5 g de AgNO₃ y 0,5 ml de HNO₃ en 500 ml de agua para análisis grado reactivo.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.

6.2 Desecador, provisto con indicador de humedad, en base a color o instrumental.

6.3 Estufa de secado, regulable a 104 ± 1 °C.

6.4 Filtros, utilizar uno de los siguientes:

- a) Filtro de vidrio sinterizado de porosidad fina, máximo 5 μm .
- b) Filtro de membrana: con tamaño de poro de 0,45 μm .

6.5 Plancha calefactora, regulable entre 80 y 90 °C.

6.6 Pinzas, de puntas redondeadas.

6.7 Sistema de filtración, aparato para filtración por membranas, Crisol Gooch, u otro adecuado al tamaño de filtro seleccionado.

6.8 Sistema de vacío.

6.9 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.1.1 Verificar previo al uso, la calibración de la balanza con un set de masas patrón calibradas acorde a su rango de trabajo.

7.1.1.2 Verificar previo al uso, el correcto funcionamiento de la estufa, de manera de asegurar el rango de T° de secado establecido por el método.

7.1.2 Preparación de filtros

7.1.2.1 Filtro de vidrio sinterizado: Secar en estufa a 103-105°C. Enfriar en desecadora y pesar hasta peso constante.

7.1.2.2 Filtro de membrana: Poner el filtro sobre un vidrio reloj, secar en estufa a 103° - 105°C. Enfriar en desecadora y pesar hasta peso constante solamente la membrana.

7.1.3 Análisis de las muestras

7.1.3.1 Seleccionar un volumen adecuado de muestra de acuerdo a la cantidad esperada de sulfato, de manera que contenga aproximadamente 50 mg de sulfato (SO_4^{-2}) en un volumen de 250 ml. Concentraciones más bajas de sulfato pueden ser permitidas si no es practicable concentrar la muestra al nivel óptimo, en tales casos limitar el volumen total a un máximo de 150 ml.

7.1.3.2 Ajustar el pH de la muestra con HCl a 4,5 - 5,0 unidades, utilizando un pH metro y/o el color anaranjado del indicador rojo de metilo. Añadir de 1 a 2 ml de HCl.

7.1.3.3 Calentar a ebullición sobre plancha calefactora, añadir lentamente y con agitación, solución calentada de cloruro de bario, hasta precipitación completa del sulfato. Agregar luego unos 2 ml de cloruro de bario en exceso. Si la cantidad de precipitado es pequeña, añadir un volumen total de 5 ml de solución de cloruro de bario.

7.1.3.4 Digerir el precipitado a 80 - 90°C, preferiblemente por toda la noche. Si ello no es posible, el periodo de digestión debe ser siempre superior a 2 horas.

7.1.3.5 Tomar el filtro preparado en la etapa anterior y pesar. Repetir el ciclo de secado, enfriado, desecado y pesada hasta lograr peso constante (ver 7.2.2.1) y registrar como peso B.

7.1.3.6 Filtrar el precipitado de sulfato de bario (BaSO_4) a temperatura ambiente. Si se utiliza un filtro de membrana, añadir unas gotas de silicona a la suspensión, antes de filtrar, para evitar adherencia del precipitado al soporte.

7.1.3.7 Lavar el precipitado, con varias porciones pequeñas de agua para análisis grado reactivo calentada, hasta que los lavados estén exentos de cloruro Cl^- , comprobando mediante pruebas con reactivo nitrato de plata - ácido nítrico.

7.1.3.8 Secar el filtro con el precipitado, en estufa a 103-105°C. Enfriar en desecadora, y pesar. Repetir el ciclo de secado, enfriado, desecado y pesada hasta lograr peso constante (ver 7.2.2.1) y registrar como peso A.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de temperatura

El control de la temperatura de secado en la estufa, debe ser efectuado con termómetro o termocupla de trabajo previamente contrastados con un termómetro patrón interno calibrado en un organismo que disponga de trazabilidad a un sistema internacional de medidas. Los factores de contrastación deben ser aplicados a las mediciones.

7.2.2 Control de pesadas

Ambos pesos A y B se deben registrar una vez que se haya alcanzado peso constante. Someter a peso constante en el método de sulfato significa un cambio no superior a 0,5 mg. entre dos operaciones sucesivas de pesada consistentes en: secar en estufa, enfriar en desecadora y pesar.

7.2.3 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.3.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo (5.1.1).

7.2.3.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.3.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de sulfato de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{mg SO}_4^{-2}/\text{L} = \frac{\text{mg BaSO}_4 \times 411,6}{\text{mL muestra}}$$

Donde:

mg BaSO₄ = peso A - peso B

Si la muestra no acusa presencia de sulfato, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de sulfato.

9. INTERFERENCIAS

En agua potable estas son de menor importancia debido a su baja concentración de minerales.

9.1 Resultados por exceso pueden obtenerse en muestras que contienen, materia suspendida, sílice, nitratos y sulfitos.

9.2 Resultados por defecto pueden obtenerse, en presencia de metales alcalinos, especialmente los sulfatos alcalinos hidrogenados, metales pesados tales como cromo y hierro, además de carbonato y fosfato.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de sulfato es de 500 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 20 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 95%, vale decir diferencias no superiores a 5 %, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 95-105%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500- SO₄²⁻ - D: Gravimetric Method with Drying of Residue.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 31: Determinación de Sólidos disueltos totales por Método gravimétrico.

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de sólidos disueltos totales secados a 103 -105 °C mediante gravimetría.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación de sólidos disueltos totales, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte2:
Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2540- C: Total Dissolved Solids.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en la filtración de una muestra de agua bien homogeneizada a través de un filtro estándar de fibra de vidrio, posterior evaporación del filtrado en cápsula previamente tarada, y secado final hasta alcanzar peso constante a una temperatura de 103-105 °C. El aumento de masa en la cápsula representa los sólidos disueltos totales.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Sólidos disueltos totales: Material remanente, después de evaporar y secar a peso constante a una temperatura de $104 \pm 1^\circ\text{C}$ una muestra de agua previamente filtrada a través de un filtro de porosidad no mayor que 5 micrones.

5. REACTIVOS, SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2.

5.1.2 Estándar comercial de sólidos disueltos totales, de concentración adecuada

5.2 Soluciones

No procede

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.

6.2 Baño termorregulado, baño maría para evaporación.

6.3 Cápsulas de evaporación, de 100 ml de capacidad, de porcelana o platino.

6.4 Desecador, provisto con indicador de humedad, en base a color o instrumental.

6.5 Estufa de secado, regulable a $104 \pm 1^\circ\text{C}$.

6.6 Filtros de fibra de vidrio, de porosidad estándar, no mayor que 5 micrones.

6.7 Pinzas, de puntas redondeadas.

6.8 Sistema de filtración, aparato para filtración por membranas, Crisol Gooch, u otro adecuado al tamaño de filtro seleccionado.

6.9 Sistema de vacío.

6.10 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.1.1 Verificar previo al uso, la calibración de la balanza con un set de masas patrón calibradas acorde a su rango de trabajo.

7.1.1.2 Verificar previo al uso, el correcto funcionamiento de la estufa, de manera de asegurar el rango de T° de secado establecido por el método.

7.1.2 Preparación de filtros y cápsulas

7.1.2.1 Para la preparación de filtros de fibra de vidrio, utilizando pinzas colocar el filtro en el aparato de filtración, aplicar vacío y lavar con tres porciones sucesivas de 20 ml de agua para análisis grado reactivo. Continuar la filtración para remover totalmente el agua y descartar el agua de lavado.

7.1.2.2 Para la preparación de las cápsulas de evaporación, secar las cápsulas muy limpias en estufa a 103 - 105°C por un periodo de 1 hora. Enfriar y guardar en desecadora hasta su uso. Pesar hasta peso constante, inmediatamente antes de usar.

7.1.3 Análisis de las muestras

7.1.3.1 Seleccionar un volumen adecuado de muestra de acuerdo a la cantidad esperada de residuo, de manera que esté entre 2.5 y 200 mg. de residuo seco. Por lo general 25 a 50 ml. son adecuados, pero si se requiere más de 10 minutos para la filtración, aumentar el tamaño del filtro o bien reducir el volumen de muestra originalmente tomado.

7.1.3.2 Homogeneizar la muestra y filtrar por el filtro de fibra de vidrio previamente preparado.

7.1.3.3 Lavar con tres porciones sucesivas de 10 ml de agua para análisis grado reactivo y continuar la succión por aproximadamente 3 minutos después que la filtración se haya completado.

7.1.3.4 Pesar la cápsula preparada anteriormente. Repetir el ciclo de secado, enfriado, desecado y pesada hasta lograr peso constante (ver 7.2.2.1) y registrar como peso B.

7.1.3.5 Transferir todo el filtrado (incluido los lavados) a dicha cápsula y evaporar hasta sequedad. Para evitar salpicaduras y pérdida de muestra, utilizar preferiblemente baño maría para la evaporación y luego llevar a secado.

7.1.3.6 Secar en una estufa regulada a 103-105 °C, durante 1 hora. Enfriar en desecadora hasta temperatura ambiente.

7.1.3.7 Pesar la cápsula con el residuo seco. Repetir el ciclo de secado, enfriado, desecado y pesada hasta lograr peso constante (ver 7.2.2.1) y registrar como peso A.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de temperatura

El control de la temperatura de secado en la estufa, debe ser efectuado con termómetro o termocupla de trabajo previamente contrastados con un termómetro patrón interno calibrado en un organismo que disponga de trazabilidad a un sistema internacional de medidas. Los factores de contrastación deben ser aplicados a las mediciones.

7.2.2 Control de pesadas y residuos

7.2.2.1 Ambos pesos A y B se deben registrar una vez que se haya alcanzado peso constante. Someter a peso constante en el método de sólidos significa un cambio no superior a 0,5 mg. (o 4% según sea el menor valor) entre dos operaciones sucesivas de pesada consistentes en: secar en estufa, enfriar en desecadora y pesar.

7.2.2.2 Limitar el residuo de la cápsula a 200 mg. como máximo, para evitar la formación de costra que interfiera negativamente en la eliminación de agua durante la evaporación y secado.

7.2.3 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.3.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo (5.1.1).

7.2.3.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.3.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8 EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de sólidos disueltos totales de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{SDT (mg/L)} = \frac{(A - B)}{(V)} \times 1000$$

Donde:

A = peso de la cápsula más residuo (mg)
B = peso de la cápsula sola (mg)
V = volumen de la muestra utilizado (ml)

Si la muestra no acusa presencia de sólidos disueltos, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de sólidos disueltos totales.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Aguas altamente mineralizadas con una concentración significativa de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato pueden ser higroscópicas y requieren altos tiempos de secado, desecación y rápidas pesadas.

9.2 Muestras con alto contenido de bicarbonato pueden requerir secado prolongado, para asegurar a su conversión a carbonato.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de sólidos disueltos totales es de 1500 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 10 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 95%, vale decir diferencias no superiores a 5 %, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 95-105%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 2540- C: Total Dissolved Solids.

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 32: Determinación de Compuestos Fenólicos por Método espectrofotometría de absorción molecular

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de compuestos fenólicos mediante espectrofotometría de absorción molecular.

1.2 Este método, es aplicable para la determinación del contenido de compuestos fenólicos, según lo establecido en la norma NCh 409/1- Of. 2005.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1.Of 2005. "Agua potable. Parte 1: Requisitos".

2.2 NCh 409/2.Of 2004. "Agua potable. Parte 2: Muestreo".

2.3 NCh 410 - 1996. "Calidad del agua. Vocabulario".

2.4 NCh 426 - 1997. "Agua grado reactivo para análisis" – Especificaciones – Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales

2.5 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 5000. Chloroform Extraction Method. 5530 C.

3. PRINCIPIOS

3.1 Los fenoles presentes en el agua son destilados y posteriormente se hacen reaccionar con 4 - aminoantipirina a pH $9,7 \pm 0,1$, en presencia de ferricianuro de potasio, para formar un compuesto amarillo de antipirina.

3.2 Este es extraído con cloroformo y su absorbancia medida espectrofotométricamente. Este método no es aplicable a fenoles para - sustituidos con radicales alquilo, arilo, nitro, benzoi, nitroso y aldehído.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia.

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos, radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

5. REACTIVOS, SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de compuestos fenólicos

5.1.2 Fenol.

5.1.3 Bromato de potasio, KBrO_3 .

5.1.4 Bromuro de potasio, KBr .

5.1.5 Acido Clorhídrico, HCl 37 % v/v.

5.1.6 Tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5.1.7 Almidón

5.1.8 Hidróxido de amonio, NH_4OH .

5.1.9 4-Amino-2,3 dimetil -1-fenil-3 pirazolin-5-ona, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

5.1.10 Ferricianuro de potasio, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

5.1.11 Cloroformo, CHCl_3

5.1.12 Yoduro de potasio, KI

5.1.13 Acido ortofosfórico, H_3PO_4 85%.

5.1.14 Acido salicílico.

5.1.15 Hidróxido de Sodio, NaOH .

5.1.16 Di-potasio hidrógeno fosfato, K_2HPO_4 .

5.1.17 Potasio hidrógeno fosfato, KH_2PO_4 .

5.1.18 Anaranjado de metilo

5.1.19 Acido sulfúrico, H_2SO_4 , 95 - 97 % v/v.

5.1.20 Sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4 ,

5.1.21 Biyodato de potasio, $KH(IO_3)_2$.

5.1.22 Acido Sulfúrico, H_2SO_4 , 95 - 97 % v/v.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución de stock de Fenol

Disolver 100 mg de fenol en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos, hervida recientemente y enfriada para luego diluir a 100 ml.

Precaución: Tóxico, manipular con cuidado

Si la exactitud es requerida, se debe estandarizar como sigue:

5.2.1.1 A 100 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos depositados en un recipiente de 500 ml, adicionar 50 ml de solución stock de fenol y 10 ml de solución bromato-bromuro. Inmediatamente adicionar 5 ml de HCl y agitar suavemente. Si el color café del bromo libre no persiste, adicionar fracciones de bromato-bromuro hasta que el color vuelva a aparecer. Mantener en reposo durante unos 10 min, y luego adicionar aproximadamente 1g de KI. Comúnmente se requieren cuatro porciones de 10 ml de solución de bromato-bromuro, si la solución stock de fenol contiene 1000 mg de fenol/L.

5.2.2.2 Preparar un blanco de la misma manera usando agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos y 10 ml de solución de bromato-bromuro. Titular el blanco y la muestra con solución de tiosulfato de sodio, usando solución de almidón como indicador.

5.2.2.3 Cálculo de la concentración de solución de fenol.

$$mg \text{ Fenol/L} = 7,842 [(A \times B) - C]$$

Donde:

- A = ml de tiosulfato utilizado por el blanco
- B = ml de solución de bromato-bromuro usando para la muestra dividido por 10.
- C = ml de tiosulfato consumidos por la muestra

5.2.3 Solución intermedia de Fenol

Diluir 1,00 ml de la solución stock de fenol en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos, recientemente hervida y fría a 100 ml. Preparar diariamente.

$$1 \text{ ml} = 10,0 \mu\text{g fenol}$$

5.2.4 Solución estándar de Fenol

Diluir 50,0 ml de la solución intermedia de fenol a 500 ml con agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos, recientemente hervida y fría. Preparar 2 horas antes de su uso.

$$1 \text{ ml} = 1,0 \mu\text{g fenol}$$

5.2.5 Solución Bromato-Bromuro

Disolver 2,784 g de KBrO_3 anhidro en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos. Adicionar 10 g de cristales de KBr , disolver y diluir a 1000 ml.

5.2.6 Solución estándar de tiosulfato de sodio 0,025 M.

Disolver 6,205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos. Adicionar. 0,4 g de NaOH y diluir a 1000 ml. Estandarizar con solución de Bi-Iodato.

5.2.7 Solución de Almidón

Disolver 2 g de almidón y 0,2 g de ácido salicílico, como preservante, en 100 ml de agua para análisis grado reactivo caliente exenta de compuestos fenólicos,

5.2.8 Hidróxido de Amonio, NH_4OH . 0,5 N

Diluir 35 ml de NH_4OH concentrado en 1 litro de agua para análisis grado reactivo caliente, exenta de compuestos fenólicos.

5.2.9 Solución buffer de fosfato

Disolver 104,5 g de K_2HPO_4 y 72,3 g de KH_2PO_4 en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos caliente y diluir a 1 litro. El pH debe ser 6,8.

5.2.10 Solución de ácido ortofosfórico (1:9 v/v)

Diluir 100 ml de ácido ortofosfórico con agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos, hasta un volumen de 1000 ml.

5.2.11 Solución de 4 Aminoantipirina

Disolver 2,0 g de 4-Amino-2,3 dimetil -1-fenil-3-pirazolin-5-ona en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos y diluir a 100 ml. Preparar diariamente.

5.2.12 Solución de Ferricianuro de potasio

Disolver 8,0 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos y diluir a 100 ml. Filtrar si es necesario, almacenar en una botella de vidrio ámbar. Preparar semanalmente.

5.2.13 Solución NaOH (2.5N)

Disolver 100 g de NaOH (5.15) en 1000 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos.

5.2.14 Solución indicador anaranjado de metilo.

Disolver 0,1 g de anaranjado de metilo en 100 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos.

5.2.15 Soluciones patrones de calibración

Preparar una serie de estándares de fenol que contengan entre 5 y 50 µg de fenol en un volumen total de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos de 500 ml.

5.2.16 Solución Blanco Término Cero.

La solución blanco término cero debe ser preparada a partir de 500 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos. Seguir el procedimiento descrito en el punto 7.4.2.

5.2.17 Solución estándar de bi-iodato 0.0021M

Disolver 812,4 mg $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ en agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos y diluir a 1000 ml.

Estandarización: Disolver aproximadamente 2 g de KI, con 100 a 150 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos en un matraz erlenmeyer. Adicionar 1 ml de solución de H_2SO_4 (6N) o gotas de H_2SO_4 y 20 ml de solución estándar de bi-iodato. Diluir a 200 ml y titular el yodo liberado con soluc. de tiosulfato, adicionando solución de almidón cerca del punto final el cual se detecta por coloración amarillo pálido.

5.2.18 Solución de H_2SO_4 (6N)

Diluir 167 ml de H_2SO_4 en 1000 ml de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0,1 mg.

6.2 Campana, con sistema de extracción de gases.

6.3 Espectrofotómetro de absorción molecular UV-Vis.

6.4 Celda de vidrio

6.5 Sistema de filtración: al vacío

6.6 Filtro de membrana con tamaño de poro de 0,45 µm.

6.7 Aparato de destilación . Vidrio borosilicatado

6.8 pH metro

6.9 Embudos de decantación, capacidad de 1000 ml con llave de teflón.

6.10 Papel filtro 1PS separador de fase.

6.11 Material de uso habitual en laboratorio, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Preparación de la fracción de muestra

7.1.1 Para muestras de agua potable, el pretratamiento de destilación puede obviarse, cuando se haya evidenciado ausencia de interferentes, como sustancias oxidantes y reductoras, pH alcalino, etc. Si no existe certeza de ello, es imprescindible realizar la destilación previa de los compuestos fenólicos, para separarlos de las impurezas no volátiles. Si no se realiza la destilación previa, continuar con 7.1.3 Procedimiento de extracción.

7.1.2 Procedimiento de destilación

Medir 500 ml de muestra dentro de un matraz Erlenmeyer, ajustar a pH = 4,0 aproximadamente con solución de H₃PO₄ (1:9 v/v) usando solución indicador de anaranjado de metilo, o mediante un pHmetro, y transferir a un aparato de destilación. Usar un balón de 500 ml como receptor. Omitir la adición de solución de H₃PO₄ y ajustar el pH a 4,0 con NaOH (2,5 N) si la muestra fue preservada con H₂SO₄.

Destilar 450 ml de la muestra.

Detener la destilación y cuando cese la ebullición, adicionar 50 ml de agua caliente al balón de destilación. Destilar hasta que unos 500 ml hayan sido recolectado.

Si el destilado es turbio, redestilar.

Acidificar el destilado turbio con solución de ácido fosfórico (1:9 v/v) y repetir la destilación anteriormente descrita.

Transferir a un embudo de decantación de 500 ml el destilado, o una fracción diluida que contenga no más de 50 µg de compuestos fenólicos.

7.1.3 Procedimiento de extracción

Tratar la muestra, blanco y estándares como sigue:

Adicionar 12 ml de NH₄OH (0,5 N) e inmediatamente ajustar a pH = 9,7 ± 0,1 con buffer de fosfato. Bajo algunas circunstancias, a pH más alto puede requerirse alrededor de 10 ml de buffer de fosfato.

Transferir la mezcla a embudos de decantación, adicionar 3 ml de solución de aminoantipirina y mezclar bien, adicionar 3 ml de solución $K_3Fe(CN)_6$, mezclar bien y dejar que al color se desarrolle por 15 minutos. La solución debe ser clara y de color amarillo suave.

Extraer inmediatamente con $CHCl_3$ usando 25 ml para celdas de 1 a 5 cm y 50 ml de $CHCl_3$ para una celda de 10 cc. Agitar el embudo de decantación al menos 10 veces, dejar que el $CHCl_3$ decante. Cuando el $CHCl_3$ ha decantado, nuevamente agitar el embudo 10 veces y permitir que el $CHCl_3$ decante nuevamente.

Filtrar cada extracto de $CHCl_3$ a través de papel filtro o de un embudo de frita de vidrio que contiene 5 g de Na_2SO_4 granulado. Transferir el extracto directamente a la celda de medición; no agregar cloroformo adicional

7.1.4 Ajuste y calibración del instrumento

7.1.4.1 Encender el espectrofotómetro

7.1.4.2 Seleccionar longitud de onda de trabajo, 460 nm

7.1.4.3 Estabilizar el sistema

7.1.4.4 Ajustar el control "cero" de transmitancia

7.1.4.5 Ajustar el control "cero" de absorbancia con la solución término cero

7.1.4.6 Seleccionar el modo de lectura (absorbancia, transmitancia o concentración)

7.1.4.7 Leer el set de estándares, registrando los valores de absorbancia (o transmitancia) y concentración. Hacer una curva de calibración graficando absorbancia versus concentración. Si el instrumento lo permite calibrar directamente en concentración.

7.1.4.8 Realizar una curva de calibración graficando absorbancia versus μg de fenol.

7.1.5 Análisis de las muestras

Una vez calibrado el instrumento determinar la concentración de la muestra de acuerdo al siguiente protocolo:

7.1.5.1 Leer las muestras en lotes de 5 en 5, verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestras. Repetir las lecturas en caso que sea necesario.

7.1.5.2 Después de introducir cada muestra, blanco o estándar, esperar a que el sistema se estabilice.

7.1.5.3 Hacer diluciones apropiadas de la muestra cuando las concentraciones caen fuera de la curva de calibración.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de curva de calibración

Se exige para la curva de calibración un coeficiente de correlación $r \geq 0.995$.

7.2.2 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.2.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo exenta de compuestos fenólicos.

7.2.2.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.2.3 Un ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS

8.1 Expresión de resultados

Calcular la concentración de fenol, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{mg / L Compuestos Fenólicos} = \frac{A}{B} \times 1000$$

Donde:

A = μg de Fenol de la muestra, interpolados desde la curva de calibración

B = ml de la muestra original

Si la muestra no acusa presencia de compuestos fenólicos, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente el blanco reactivo no debe acusar presencia de compuestos fenólicos en concentraciones superiores al límite de detección exigido para el método (10.1).

9. INTERFERENCIAS

9.1 Interferencias tales como bacterias que descomponen el fenol, sustancias oxidantes y reductoras, valores de pH alcalino, etc.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Límite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración máxima permitida de compuestos fenólicos es de 2 µg /L. El método debe proporcionar al menos un LDM de 2 µg /L.

10.2 Precisión

Mínima 80%, vale decir diferencias no superiores a 20%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 85 – 115 %, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener lo siguiente:

- a) la información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) la referencia a este método de ensayo;
- d) cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. BIBLIOGRAFÍA

12.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part 5000. Chloroform Extraction Method. 5530 C.

CAPÍTULO 7

METODO Y PROCEDIMIENTO PARA VERIFICACIÓN DE LOS EQUIPOS DE TERRENO UTILIZADOS PARA MEDICIÓN DE PARÁMETROS TIPO V (PARÁMETROS DE DESINFECCIÓN)

- ME-33-2007:Determinación de Cloro residual por Método D.P.D. Titrimétrico Ferroso (F.A.S.). Método para verificación de equipos de terreno.
- PT-01-2007: Procedimiento de Contrastación de equipos portátiles de terreno utilizados para medición de cloro residual, con Método D.P.D. Titrimétrico Ferroso (F.A.S.)

Agua Potable – Métodos de análisis – Parte 33: Determinación de cloro residual por Método D.P.D. Titrimétrico Ferroso (F.A.S.)

1. ALCANCE Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Este método de ensayo establece la metodología para el análisis de cloro residual libre en aguas cloradas, mediante el método Titrimétrico de D.P.D. con F.A.S.

1.2 Este método, es aplicable como método de referencia para llevar a cabo la contrastación de equipos utilizados en terreno para el control de cloro libre residual en el agua potable; los equipos pueden ser colorímetros digitales con medición fotométrica o medidores de comparación visual.

2. REFERENCIAS NORMATIVAS

Los documentos normativos siguientes contienen disposiciones que, a través de referencias en el texto del presente documento, constituyen requisitos del método de ensayo.

2.1 NCh 409/1- Of. 2005 Agua Potable Parte 1: Requisitos.

2.2 NCh 426/2 - Of. 1997 Agua grado reactivo para análisis- Especificaciones- Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales.

2.3 NCh 410 - Of. 1996 Calidad del Agua-Vocabulario.

2.4 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500-Cl.F: D.P.D. Ferrous Titrimetric Method.

3. PRINCIPIOS

3.1 El método se basa en el uso de reactivo D.P.D (N,N dietil-p-fenilendiamina), como indicador en el procedimiento titrimétrico con Sulfato Ferroso Amoniacal (F.A.S.).

3.2 El cloro libre, reacciona instantáneamente con el indicador D.P.D. y produce una coloración rosada a roja, según la concentración de desinfectante activo residual presente.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los propósitos de este método de ensayo, se aplican los términos y definiciones siguientes, extraídas de las normas de referencia:

4.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos prescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

4.2 Cloro libre: Cloro en forma de ácido hipocloroso, iones hipoclorito o cloro elemental disuelto.

4.3 Cloro combinado: Parte del cloro residual total, presente en forma de cloraminas y cloraminas orgánicas.

4.4 Cloro residual: Formas de cloro existentes en el agua, producto de un proceso de desinfección por cloración, después de que la demanda ha sido satisfecha. Está formado por cloro libre, cloro combinado o ambos.

4.5 Demanda de cloro: Diferencia entre la cantidad de cloro agregado a una muestra de agua y la cantidad de cloro residual que queda al final de un periodo de contacto especificado.

5. REACTIVOS Y SOLUCIONES

5.1 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad para análisis.

5.1.1 Agua grado reactivo para análisis, clase 1 o 2 según NCh 426/2, exenta de cloro.

5.1.2 Fosfato Ácido Disódico Na_2HPO_4

5.1.3 Fosfato Diácido de Potasio KH_2PO_4

5.1.4 Disodio Etilendiamina Tetracético Dihidratado EDTA

5.1.5 Cloruro de Mercurio HgCl_2

5.1.6 Sulfato Anhidro de N,N dietil-p-fenilendiamina, D.P.D p.a., alternativamente Oxalato de N,N dietil-p-fenilendiamina p.a., Sulfato pentahidratado de N,N Dietil-p-fenilendiamina.

5.1.7 Acido Sulfúrico H_2SO_4 concentrado

5.1.8 Acido Fosfórico H_3PO_4 concentrado

5.1.9 Sulfato Ferroso Amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

5.1.10 Dicromato de Potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

5.1.11 Indicador Bario difenilendiaminasulfonato, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3)_2$

5.1.12 Solución Patrón de cloro, estándar comercial de concentración adecuada.

5.2 Soluciones

5.2.1 Solución Buffer Fosfato

Disolver en agua para análisis grado reactivo 24 gr. de Na_2HPO_4 anhidro (Fosfato ácido disódico) y 46 gr. de KH_2PO_4 anhidro (Fosfato diácido de potasio). Mezclar con 100 ml de agua para análisis que contenga ya disueltos 800 mg/lit de EDTA (Disodio etilendiamina Tetracético dihidratado). Diluir a 1 lt., con agua para análisis y opcionalmente adicionar 20 mg de HgCl_2 o 2 gotas de tolueno para prevenir crecimiento de moho.

5.2.2 Solución Indicadora de N,N Dietil-p-fenilendiamina (D.P.D.)

Disolver uno de los reactivos siguientes: 1,0 gr. Oxalato de D.P.D., o 1,5 gr. Sulfato pentahidratado de D.P.D, o 1,1 gr. Sulfato anhidro de D.P.D 1,1 gr, en agua para análisis "libre de cloro" que contenga 8 ml de H_2SO_4 (1+3) y 200 mg. de E.D.T.A, llevar a 1 lt., guardar en frasco ámbar y en oscuridad. Este reactivo indicador también se puede encontrar preparado comercialmente.

Preferentemente preparar la solución en el momento de usar. Si la solución se almacena, chequear periódicamente por absorbancia contra un blanco, descartar cuando la absorbancia exceda 0,002/cm a 515 nm.

5.2.3 Solución Standard de Sulfato Ferroso Amoniacal para Titulación (F.A.S.)

Disolver 1,106 gr. de Sulfato Ferroso Amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, en agua para análisis grado reactivo, que contenga 1 ml. de H_2SO_4 (1+3). Llevar a 1 lt. con agua para análisis recién hervida y enfriada. Preparar en el momento de usar.

5.2.4 Solución Dicromato de Potasio

Disolver 0,691 gr. de Dicromato de Potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en 1000 ml de agua p.a. El reactivo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ debe estar previamente secado a 105 °C por 2 horas, guardar el reactivo seco en un recipiente cerrado en el desecador.

5.2.5 Indicador Bario difenilaminasulfonato al 0,1%

Disolver 0,1 gr. de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3)_2\text{Ba}$, en 100 ml. de agua para análisis grado reactivo.

6. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

6.1 **Balanza analítica**, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.

6.2 **Bureta**, capacidad adecuada, previamente verificada mediante control gravimétrico del volumen dispensado. De preferencia bureta digital.

6.3 **Matraces aforados**, de 1000 ml., 500ml., 250ml. y 100ml.

6.4 **Matraz erlenmeyer**, de capacidad adecuada.

6.5 **pH metro**, con resolución de 0,1 unidades en el rango de 0 a 14.

6.6 **Material de uso habitual en laboratorio**, vasos de precipitado, matraces, pipetas y otros.

7. PROCEDIMIENTO

7.1 Ensayo de las muestras

7.1.1 Estabilidad de la muestra a ensayar

El cloro en solución acuosa no es estable y su contenido puede disminuir rápidamente, especialmente en soluciones poco concentradas, la exposición a la luz solar o a la agitación, aceleran la reducción. Las determinaciones, se deben empezar inmediatamente después de obtener la muestra, evitando el exceso de luz o agitación. No almacenar las muestras o soluciones destinadas al análisis de cloro residual.

7.1.2 Estandarización de la solución de Sulfato Ferroso Amoniacal (F.A.S.)

7.1.2.1 En un matraz erlenmeyer de capacidad adecuada, disponer exactamente 100 ml. solución de F.A.S. Adicionar 10 ml. de H_2SO_4 (1+5), 5ml de H_3PO_4 concentrado y 2 ml. del indicador difenilaminasulfonato de Bario al 0,1% y mezclar.

7.1.2.2 Titular con solución de Dicromato de Potasio hasta color violeta. El color violeta (del punto final) debe persistir por 30 segundos.

7.1.2.3 El reactivo F.A.S. equivale a 100 μg Cl como Cl_2 /1,00 ml. y requiere 20 ml. de Dicromato de Potasio para titulación.

7.1.3 Titulación con Solución F.A.S. para determinar cloro libre residual

7.1.3.1 En un matraz erlenmeyer disponer 5 ml. de solución Buffer fosfato y 5 ml. de solución indicadora D.P.D. y mezclar.

7.1.3.2 Medir 100 ml. de la muestra problema en matraz aforado, agregarlos al matraz erlenmeyer y mezclar. Inmediatamente se produce una reacción observándose una coloración rosada a roja, según la concentración de cloro residual libre presente.

7.1.3.3 Titular rápidamente con solución F.A.S. hasta que el color rojo desaparezca y la solución se torne incolora.

7.2 Control de calidad del método de ensayo

7.2.1 Control de pH y temperatura

7.2.1.1 Es esencial controlar el pH en el rango de 6,2 a 6,5 unidades. Valores bajos de pH tienden a producir monocloramias y valores altos de pH pueden causar color debido a oxígeno disuelto.

7.2.1.2 Altas temperatura incrementan la tendencia de las cloramias a reaccionar, produciendo aumentos aparentes en los resultados de cloro libre. Altas temperaturas también aceleran la decoloración, por lo que el ensayo se debe desarrollar rápidamente.

7.2.2 Control de la titulación

Es recomendable efectuar la verificación gravimétrica de la bureta con frecuencia predeterminada al menos cada 3-4 meses y según procedimiento documentado.

7.2.3 Control de calidad analítica

Por cada set de análisis llevar en forma paralela a las muestras, los siguientes controles:

7.2.3.1 Un blanco reactivo preparado a partir de agua para análisis grado reactivo.

7.2.3.2 Un ensayo duplicado de una muestra elegida al azar.

7.2.3.3 Un ensayo de estándar de concentración conocida, cercana al valor normado.

8. EXPRESIÓN Y APROBACIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Expresión de Resultados

Para 100 ml. de muestra 1,0 ml. de solución FAS gastada en la titulación, equivale a 1,0 mg. de cloro como Cl_2/l . Expresar los resultados en mg/l.

Si la muestra no acusa presencia de cloro residual, se debe informar como < LDM del laboratorio.

8.2 Aprobación de resultados

Son válidos los resultados que hayan cumplido el Control de Calidad del Método señalado en 7.2, con sus criterios de precisión entre muestras duplicadas y criterio de recuperación del estándar probado. Adicionalmente la muestra blanco reactivo no debe acusar presencia de cloro libre residual.

9. INTERFERENCIAS

9.1 Si el método se usa para la determinación de cloro residual en soluciones preparadas con agua para análisis grado reactivo que cumpla los requisitos de calidad definidos por la norma NCh 426/2, donde se sitúa el alcance de la metodología descrita en el presente documento, no se tiene presencia de los compuestos descritos como posibles interferentes.

9.2 Si el método se usa para la determinación de cloro residual en agua potable, el manganeso es el interferente más significativo posible de encontrar, ya que también reacciona con DPD. En tal caso se puede hacer una corrección, mediante titulación con FAS en presencia de solución de arsenito de sodio.

9.3 En otros tipos de aguas de matrices más complejas o de mayor contaminación, se describen otra serie de interferencias, entre las que se mencionan: la presencia de cobre sobre 10 mg/l, lo cual se elimina con la adición de EDTA a los reactivos; la presencia de cromatos en exceso de 2 mg/l que interfieren con el punto final de la titulación y que se pueden enmascarar por precipitación con cloruro de bario; también la presencia de cloro combinado superior a 0.5 mg/l, en cuyo caso debe agregarse solución de tioacetamida.

10. DESEMPEÑO ANALÍTICO DEL MÉTODO

El cumplimiento de los atributos de desempeño analítico del método deberá comprobarse en el laboratorio, según directrices definidas por el procedimiento técnico de verificación de desempeño, contenido en el Capítulo 8 de este Manual de Métodos de Ensayo para Agua Potable SISS versión 2007.

10.1 Limite de detección del método

De acuerdo a los requerimientos para agua potable, la concentración mínima permitida de cloro libre residual es de 0,2 mg/l. El método debe proporcionar al menos un LDM de 0,1 mg/l.

10.2 Precisión

Mínima 90%, vale decir diferencias no superiores a 10%, como desviación estándar relativa en la implementación del método, para muestras con concentraciones cercanas al valor normado en NCh 409/1; y como diferencia entre duplicados durante el trabajo rutinario.

10.3 Exactitud

Mínima 90-110%, como recuperación de estándar de concentración conocida cercana al valor normado en NCh 409/1.

11. INFORME

El informe de análisis debe contener la información siguiente:

- a) La información precisa de la muestra, incluyendo lugar, día y hora del muestreo y tiempo de almacenamiento;
- b) Los resultados obtenidos según se indica en cláusula 8 de esta metodología;
- c) La referencia a este método de ensayo;
- d) Cualquier modificación del procedimiento especificado en este método de ensayo o cualquier otra circunstancia que pueda afectar los resultados.

12. Bibliografía

12.1 Standard Methods for the examination of water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part. 4500-C1.F: D.P.D. Ferrous Titrimetric Method.

Agua Potable – Procedimientos Técnicos – Parte 01:

Contrastación de equipos portátiles de terreno utilizados para medición de cloro residual, con Método D.P.D. Titrimétrico Ferroso (F.A.S.)

1. OBJETIVO

Este procedimiento tiene por objeto describir, la metodología para llevar a cabo la contrastación de los equipos comparadores de cloro portátiles de terreno, contra el método estándar de FAS, definido en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, última edición.

2. ALCANCE

Este procedimiento se aplica a todos los equipos comparadores de cloro portátiles de terreno, destinados a la medición de cloro residual libre en el agua potable, sean comparadores visuales o colorímetros con medición fotométrica, con la finalidad de efectuar la verificación de su correcto funcionamiento, con la frecuencia mínima semestral exigida por la Norma Chilena de Agua Potable NCh 409/1, última edición.

3. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

3.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

3.2 Contrastar: Comprobar la exactitud o autenticidad de una cosa. Mostrar notable diferencia o condiciones opuestas de dos cosas cuando se compara una con otra.

3.3 Cloro libre: Cloro en forma de ácido hipocloroso, iones hipoclorito o cloro elemental disuelto.

3.4 Cloro residual: Formas de cloro existentes en el agua, producto de un proceso de desinfección por cloración, después de que la demanda ha sido satisfecha. Está formado por cloro libre, cloro combinado o ambos.

4. METODOLOGÍA

4.1 Medición de cloro residual libre con equipo portátil de terreno

4.1.1 Utilizar el comparador portátil de terreno que se quiere contrastar siguiendo estrictamente las indicaciones del fabricante. La medición de cloro residual libre efectuada por el equipo deberá estar basada en el método de D.P.D (N,N-dietil-p-fenilendiamina).

4.1.2 Para lograr resultados confiables en la contrastación, el equipo deberá estar perfectamente limpio y cumplir con las condiciones operativas definidas por el fabricante. Es recomendable que la contrastación sea realizada en forma posterior a la mantención preventiva anual del equipo en un servicio técnico autorizado para la marca.

4.1.3 Previo al procedimiento, identificar cada equipo con su marca, número de serie, características específicas y estado de conservación.

4.1.4 Describir además el reactivo D.P.D para cloro libre utilizado en las mediciones del equipo portátil, identificando tipo, marca, N° de lote y fecha de expiración.

4.2 Medición de cloro residual libre con método estándar de FAS

Para la medición de cloro residual libre por el método estándar Titrimétrico de D.P.D (N,N-dietil-p-fenilendiamina) con F.A.S., aplicar paso a paso la metodología definida en el método de ensayo ME-33-2007, contenido en este manual.

4.3 Contrastación de los equipos portátiles de terreno contra Método Estándar de FAS.

4.3.1 Preparación de soluciones de cloro de diferentes concentraciones

4.3.1.1 Disponer de un estándar patrón de cloro, cuya concentración este certificada por el fabricante. Con esta información calcular el volumen de estándar necesario para preparar las diferentes soluciones de cloro que se ensayarán para llevar a cabo la contrastación.

4.3.1.2 Se debe preparar al menos 6 soluciones de tal manera de cubrir el rango de trabajo en que usualmente se usa el equipo. Tomando en consideración los valores de cloro residual libre más comúnmente encontrados en agua potable y las exigencias de la NCh 409/1, las concentraciones mínimas a considerar para las soluciones de cloro son: 0.1- 0.2 - 0.3 - 0.6 - 1.2 y 2.0 mg/l.

4.3.1.3 Haciendo uso de equipamiento y material de vidrio de uso habitual en laboratorios, obtener mediante una micropipeta o pipetas aforadas las alícuotas correspondientes directamente del envase que contiene el estándar. Disponer en matraces aforados y aforar a 1 litro con agua para análisis grado reactivo.

4.3.2 Medición paralela de cloro libre residual entre método estándar y equipo en prueba

4.3.2.1 Dada la alta volatilidad del cloro residual libre, medir cada una de las soluciones de cloro, inmediatamente después de su preparación y en la forma más rápida posible.

4.3.2.2 Medir la concentración de cloro residual libre presente en cada una de las soluciones de cloro preparadas, en forma paralela, primero por el método estándar de titulación con FAS y luego directamente con el equipo en prueba. Alternar vez por vez el orden de los métodos de ensayo, de manera que en la segunda medición paralela se mida primero con el equipo en prueba y luego con el método estándar de FAS y así sucesivamente.

4.3.2.3 Repetir 5 veces el ensayo paralelo de comparación entre ambos métodos. De esta manera se tendrán 10 mediciones para cada solución de cloro de distinta concentración.

4.3.2.4 Para evitar resultados erróneos debido a la rápida disminución del color presente en la soluciones, especialmente aquellas de más baja concentración de cloro, nunca contrastar más de 2 equipos en forma simultánea.

5. MANEJO ESTADÍSTICO

5.1 Obtener los promedios de las cinco determinaciones, método estándar de FAS y equipo en prueba para cada concentración, descartando aquellos datos anómalos si fuese necesario.

5.2 Comparar estadísticamente los valores promedio de la concentración de cada una de las soluciones de cloro. El análisis estadístico de las series de datos, se realiza mediante el estadígrafo “t de Student”, utilizado para la comparación de las medias de dos métodos. El test “t”, es aplicado para un nivel de confianza de un 95% y 2 colas con $(n_1 + n_2 - 2)$ grados de libertad.

5.3 El cálculo manual es complejo, por lo que se realiza a través del programa Excel para herramientas estadísticas, determinándose “t de Student experimental” del conjunto de resultados y “t de Student crítico” para el nivel de confianza especificado, verificando previamente la existencia de homogeneidad de varianzas.

5.4 La equivalencia estadística entre los métodos y por ende el correcto funcionamiento del equipo, se comprueba si el “t de Student experimental”, es menor al “t de Student crítico”, para cada una de las concentraciones probadas.

6. INFORME Y REGISTRO DE RESULTADOS

6.1 Terminado el trabajo analítico, preparar un informe de resultados utilizando el formato de registro **FR- PT 01- 2007**: “Contrastación de equipos portátiles de terreno comparadores de cloro residual”, que se incluye en este procedimiento.

6.2 Incluir en el informe toda la información pertinente sobre las características del equipo portátil que se está contrastando, las condiciones el ensayo, además de fecha, nombre y firma del (los) responsables de la contrastación.

6.3 Registrar los datos de “t de Student experimental” y “t de Student crítico”, para cada una de las concentraciones, si se cumple o no cumple la equivalencia entre métodos y la conclusión final de la contrastación.

7. REFERENCIAS

7.1 Diccionario de la lengua española. Real Academia Española, vigésimo primera edición.

7.2 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edición 2005, Part. 1040 Method Development and Evaluation, B 4. Equivalency Testing.

7.3 Standard Methods for the examination of water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edición 2005, Part. 4500-CI.F: D.P.D. Ferrous Titrimetric Method.

7.4 Artículo HACH Company Quality Corner. Lit N° 6130 jun 1995. News and notes for the analysts.

7.5 Garantía de la calidad en los laboratorios analíticos. Ramón Campaña y Angel Ríos. Editorial Síntesis 2002 Universidad de Barcelona y Universidad de Cordoba España.

Formato de Registro FR- PT 01- 2007
Contrastación de Equipos portátiles de terreno comparadores de cloro residual
Método Colorimétrico de DPD de terreno, contra Método Estándar de FAS

Contrastación Equipo portátil de terreno
Fecha:
Responsable:
Firma:

CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO PORTÁTIL EN PRUEBA

Tipo	Marca	Modelo	Tubos		Antigüedad	Aspecto del Equipo	Fecha última Contrastación
			Tipo	Estado			

CONDICIONES DEL ENSAYO

Reactivos Método Titrimétrico (FAS)			Agua grado reactivo p. a.
Conc. Sol. Standard Sulfato Ferroso Amoniacal (FAS)	Teórica:	Real :	Clase (NCh 426/2):
Conc. Sol. Dicromato de Potasio	Teórica:	Real :	T° (°C):
Conc. Estandar patrón de cloro (mg/l)		Real :	pH (unidades):
Identificación Reactivo DPD:			Conductividad (µs/cm):

ANÁLISIS COMPARATIVO DETERMINACIÓN CLORO RESIDUAL POR MÉTODO STANDARD DE FAS y POR EQUIPO EN PRUEBA

Mediciones Cloro libre residual	Solución N° 1		Solución N° 2		Solución N° 3		Solución N° 4		Solución N° 5		Solución N° 6	
	Conc. teórica (mg/l):		Conc. teórica (mg/l):		Conc. teórica (mg/l):		Conc. teórica (mg/l):		Conc. teórica (mg/l):		Conc. teórica (mg/l):	
	pH:	T°:										
	Método F.A.S.	Lectura Equipo										
1												
2												
3												
4												
5												
Promedio												
t student exp. t student crítico cumple/no cumple												

Conclusión final de la contrastación:

CAPÍTULO 8

- Requerimientos mínimos de calidad analítica para los métodos de ensayo oficiales.

Tabla 8-1: Métodos de Análisis Clásico

Tabla 8-2: Métodos de Análisis Cromatográfico

- PT-02-2007: Procedimiento de Verificación de desempeño de Métodos de Ensayo, para el análisis físico-químico de parámetros de calidad del Agua Potable.

REQUERIMIENTOS MÍNIMOS DE CALIDAD ANALÍTICA PARA LOS MÉTODOS DE ENSAYO OFICIALES

Tabla 8-1: Métodos de Análisis Clásico

MÉTODO DE ENSAYO	Límite de detección LDM	Precisión mínima (%)	Exactitud mínima (%)	Máximo permitido NCH 409/1
ME-01-2007:Determinación de <i>Escherichia coli</i> mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por (NMP).	1 unidad viable de <i>E. coli</i>	No procede Método P/A	No procede Método P/A	Ausencia
ME-02-2007:Determinación de <i>Escherichia coli</i> mediante EC-MUG, como complemento a la determinación de coliformes totales por (FM).	1 unidad viable de <i>E. coli</i>	No procede Método P/A	No procede Método P/A	Ausencia
ME-03-2007:Determinación de Turbiedad por Método Nefelométrico.	0.5 UNT	90 %	90 -110%	2 UNT promedio 4 UNT puntual
ME-04-2007:Determinación de Cobre por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.1 mg/l	90 %	90 -110%	2 mg/l
ME-05-2007:Determinación de Cromo total por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.03 mg/l	90 %	90 -110%	0.05 mg/l
ME-06-2007:Determinación de Fluoruro por Método Electrodo Específico.	0.2 mg/l	90 %	90 -110%	1.5 mg/l
ME-07-2007:Determinación de Hierro por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.05 mg/l	90 %	90 -110%	0.3 mg/l
ME-08-2007:Determinación de Manganeso por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.05 mg/l	90 %	90 -110%	0.1 mg/l
ME-09-2007:Determinación de Magnesio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	1 mg/l	95 %	95 -105%	125 mg/l
ME-10-2007:Determinación de Selenio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.	0.005 mg/l	80 %	85-115%	0.01 mg/l
ME-11-2007:Determinación de Cinc por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.5 mg/l	90 %	90 -110%	3.0 mg/l
ME-12-2007:Determinación de Arsénico por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.	0.005 mg/l	80 %	85-115%	0.01 mg/l
ME-13-2007:Determinación de Cadmio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.005 mg/l	80 %	85-115%	0.01 mg/l
ME-14-2007:Determinación de Cianuro por Método Espectrofotometría absorción molecular UV-VIS.	0.02 mg/l	90 %	90 -110%	0.05 mg/l

MÉTODO DE ENSAYO	Límite de detección LDM	Precisión mínima (%)	Exactitud mínima (%)	Máximo permitido NCH 409/1
ME-15-2007:Determinación de Mercurio por Método Espectrofotometría de absorción atómica con generación de vapor atómico de Hg.	0.001 mg/l	80 %	85-115%	0.001 mg/l
ME-16-2007:Determinación de Nitrato por Método Electrodo Especifico.	1 mg/l	90 %	90 -110%	50 mg/l
ME-17-2007:Determinación de Nitrito por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.	0.1 mg/l	90 %	90 -110%	3 mg/l
ME-18-2007:Determinación de Plomo por Método Espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa.	0.03 mg/l	90 %	90 -110%	0.05 mg/l
ME-23-2007:Determinación de Monocloramina por Método Titrimétrico de DPD con FAS.	0.1 mg/l	90 %	90 -110%	3 mg/l
ME-24-2007:Determinación de Color verdadero por Método Pt-Co.	10 unidades Pt-Co	No procede Mét. semicuantitativo 90 % (si es cuantitativo)	No procede Mét. semicuantitativo 90-110% (si es cuantitativo)	20 unidades Pt-Co
ME-25-2007:Determinación de Olor por Método Organoléptico.	No procede	No procede	No procede	Inodora
ME-26-2007:Determinación de Sabor por Método Organoléptico.	No procede	No procede	No procede	Insípida
ME-27-2007:Determinación de Amoniac por Método Electrodo Especifico.	0.1 mg/l	90 %	90 -110%	1.5 mg/l
ME-28-2007:Determinación de Cloruro por Método Argentométrico.	25 mg/l	95 %	95 -105%	400 mg/l
ME-29-2007:Determinación de pH por Método Electrométrico.	No procede	90 %	90 -110%	6.5 - 8.5
ME-30-2007:Determinación de Sulfato por Método Gravimétrico con secado de residuos.	20 mg/l	95 %	95 -105%	500 mg/l
ME-31-2007:Determinación de Solidos disueltos por Método Gravimétrico.	10 mg/l	95 %	95 -105%	1500 mg/l
ME-32-2007:Determinación de Compuestos fenólicos por Método Espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS.	0.002 mg/l	80 %	85-115%	0.002 mg/l
ME-33-2007:Determinación de Cloro libre residual por Método D.P.D. Titrimétrico Ferroso (F.A.S.). Método para verificación de equipos de terreno.	0.1 mg/l	90 %	90 -110%	2.0 mg/l máximo 0.2 mg/l mínimo

NOTA: El cumplimiento de las exigencias antes mencionadas, se verifica mediante la aplicación del procedimiento “Verificación de desempeño de Métodos de ensayo para el análisis Físico-Químico de parámetros de calidad del Agua Potable”, contenido en este manual.

Tabla 8-2: Métodos de Análisis Cromatográfico

MÉTODO DE ENSAYO	Límite de Cuantificación (LQM)	Precisión mínima (%)	Exactitud mínima (%)	Máximo permitido NCH 409/1
ME-19-2007:Determinación de BTX por Método Cromatografía gaseosa usando head space.	Benceno: 5 µg/L Tolueno: 5 µg/L Xilenos: 5 µg/L	80%	Benceno: 70-130% Tolueno: Xilenos: 85-115%	Benceno: 10 µg/L Tolueno: 700 µg/L Xilenos: 500 µg/L
ME-20-2007:Determinación de Lindano, Metoxicloro y DDT+DDD+DDE por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.	DDT + DDE + DDD: 0.5 µg/L para cada uno Lindano:1 µg/L Metoxicloro: 5 µg/L	80%	70-130%	DDT + DDE + DDD: 2 µg/L Lindano:2 µg/L Metoxicloro: 20 µg/L
ME-21-2007:Determinación de 2,4 D y Pentaclorofenol por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.	2,4-D: 20 µg/L Pentaclorofenol:5 µg/L	80%	70-130%	2,4-D: 30 µg/L Pentaclorofenol:9 µg/L
ME-22-2007:Determinación de Trihalometanos THM y de Tetracloroetano por Método Cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica.	Dibromoclorometano:5 µg/L Bromodiolclorometano: 5µg/L Tribromometano:5 µg/L Triclorometano:5 µg/L Tetracloroetano: 5 µg/L	80%	85-115%	Dibromoclorometano: 100 µg/L Bromodiolclorometano: 60 µg/L Tribromometano:100 µg/L Triclorometano:200 µg/L Tetracloroetano: 40 µg/L

NOTA: El cumplimiento de las exigencias antes mencionadas, se verifica mediante la aplicación del procedimiento “Verificación de desempeño de Métodos de ensayo para el análisis Físico-Químico de parámetros de calidad del Agua Potable”, contenido en este manual.

Agua Potable – Procedimientos Técnicos – Parte 02:

Verificación de desempeño de Métodos de ensayo para el análisis Físico-Químico de parámetros de calidad del Agua Potable

1. OBJETIVO

Este procedimiento tiene por objeto describir la metodología a aplicar para llevar a cabo la verificación de desempeño de los métodos de ensayo físico-químicos descritos en este manual, seleccionados para efectuar los análisis de calidad del agua potable y de las aguas naturales que constituyen las fuentes de abastecimiento de los servicios.

2. ALCANCE

2.1 La verificación de desempeño consiste en evidenciar experimentalmente bajo las condiciones del propio laboratorio, que un método normalizado ha sido apropiadamente implementado y que por tanto es apto para su propósito, es decir que las características de desempeño son capaces de producir resultados de acuerdo con las necesidades del problema analítico. Para tal efecto y dado que se aplica a métodos normalizados, esta verificación incluye sólo algunos de los criterios de desempeño de la validación, conociéndose también como “validación parcial”.

2.2 Este procedimiento se aplica a todos los métodos físico- químicos oficiales descritos en este manual, con la finalidad de evidenciar que se cumplen los requerimientos mínimos de desempeño analítico respecto de límite de detección o cuantificación, precisión y exactitud, exigidos por la autoridad, para que puedan ser utilizados en el análisis de agua potable y fuentes.

2.3 Este procedimiento deberá también ser aplicado por los laboratorios, para verificar el desempeño analítico de cualquier método alternativo cuyo uso sea solicitado a la autoridad. Es exigencia que el método alternativo que se desee introducir sea normalizado y de referencia internacional reconocida como son: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, ISO, EPA, AOAC, ASTM y NIOSH, todos en su última edición.

2.4 El organismo fiscalizador sólo autorizará métodos que cumplan con las exigencias antes descritas y que cuenten con registro completo de su verificación de desempeño, para tal efecto se deberá disponer del “Informe de Verificación de desempeño de Métodos de Ensayos F-Q” desarrollado de acuerdo a las pautas y formatos de registro contenidos en este procedimiento.

2.5 Este procedimiento no se aplica a otros métodos no normalizados, no estandarizados, modificados o desarrollados por el propio laboratorio. Bajo ninguna circunstancia y aun cuando hayan sido validados, la autoridad autorizará este tipo de métodos para el control del agua potable y sus fuentes de captación.

3. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

3.1 Agua potable: Agua que cumple con los requisitos físicos, químicos y radioactivos y microbiológicos preescritos en la norma NCh 409/1 (última edición), que aseguran la inocuidad y aptitud para el consumo humano.

3.2 Ensayo: Operación técnica que consiste en la determinación de una o más características o comportamiento de un determinado producto, de acuerdo a un procedimiento especificado.

3.3 Exactitud: Cercanía o grado de acuerdo entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado. Es una combinación de sesgo y precisión de un procedimiento analítico.

3.4 Fortificación: Acción de fortificar (dopar) intencionalmente, agregando cantidades conocidas del analito de interés, ya sea a muestras o a blancos de agua para análisis grado reactivo.

3.5 Límite de detección Instrumental IDL: Concentración de un constituyente que produce una señal mayor que tres veces la desviación estándar del nivel medio del ruido.

3.6 Limite de detección del método LDM: Concentración mínima del analito mayor que cero, que puede ser medida e informada con un 99% de confianza.

3.7 Limite de cuantificación del método LQM: Concentración más baja del analito que se puede determinar con un nivel aceptable de incertidumbre.

3.8 Material de referencia: Material que posee propiedades homogéneas y bien definidas, como para permitir su uso en la calibración de un instrumento o la evaluación de un método. Es MRC, si cuenta con un certificado que entrega trazabilidad e incertidumbre con un nivel de confianza dado.

3.9 Método: Manera ordenada y sistemática de realizar un ensayo.

3.10 Método analítico: Conjunto de operaciones específicas para caracterizar cualitativamente o cuantitativamente a un analito en una determinada muestra.

3.11 Precisión: Grado de concordancia entre resultados independientes de una misma muestra sometida a ensayo bajo condiciones de repetibilidad o de reproducibilidad.

3.12 Sesgo: Corresponde a la desviación del valor medido respecto del valor verdadero, causada por errores sistemáticos en el procedimiento.

3.13 Trazabilidad: Relación entre una medición y los valores de patrones nacionales internacionales o materiales de referencia.

3.14 Verificación: Confirmación mediante examen y aporte de evidencias objetivas que se han cumplido los requisitos especificados.

4. METODOLOGÍA

4.1 Criterios de desempeño analítico a verificar

El organismo fiscalizador Superintendencia de Servicios Sanitarios, ha determinado exigir para la verificación interna de desempeño de los métodos de ensayo físico-químicos, la determinación de los siguientes atributos:

- Determinación de límite de detección o de cuantificación, según corresponda al tipo de método.
- Determinación de precisión del método de ensayo.
- Determinación de exactitud del método de ensayo.

Los estadígrafos se deberán obtener experimentalmente bajo las condiciones propias de cada laboratorio, para cada parámetro de calidad de agua. Para efectos de las pruebas experimentales se deberá distinguir si el método es oficial o alternativo y proceder de la siguiente manera:

a) Métodos oficiales

En todos los métodos oficiales, la demostración es exigida para concentraciones cercanas a los valores normados por NCH 409/1 para los distintos parámetros, debiéndose cumplir con el mínimo exigido para cada atributo. Para el caso puntual de BTX, se deben tomar en cuenta las consideraciones especiales indicadas en ME-19-07.

Para evidenciar esta tarea, el laboratorio deberá disponer del “Informe de Verificación de desempeño de Métodos de Ensayos F-Q” y de los formatos de registro con toda la información experimental que lo sustenta. Lo anterior sin perjuicio que el sistema de aseguramiento de calidad propio del laboratorio determine efectuar adicionalmente controles en otros niveles de concentración, de manera de abarcar todo el rango de trabajo en que usualmente ocupa el método.

b) Métodos alternativos normalizados

Dado que estos también corresponden a métodos estandarizados, los atributos a determinar y criterios mínimos a cumplir para la verificación de desempeño interna, serán los mismos que para los métodos oficiales. Sin embargo en los métodos alternativos esta demostración es exigida para todo el rango de trabajo declarado para el método en los distintos parámetros, debiéndose realizar las pruebas experimentales para evidenciar la precisión y exactitud requerida a lo menos en tres niveles:

- Concentraciones cercanas al límite de detección/ cuantificación del método.
- Concentraciones cercanas a los valores normados por NCH 409/1.
- Concentraciones cercanas al valor superior del rango de trabajo declarado para el método por el laboratorio.

Para los métodos alternativos, el laboratorio interesado deberá presentar una solicitud formal a la SISS, acompañando todos los antecedentes respecto de la referencia bibliográfica de soporte del método de ensayo y el “Informe de Verificación de desempeño de Métodos de Ensayos F-Q”, en las condiciones antes especificadas y desarrollado según las pautas de este procedimiento.

4.2 Ocasión en que se realiza la verificación de desempeño de los métodos

Las determinaciones de límites de detección, límites de cuantificación, precisión y exactitud deberán efectuarse al inicio de la implementación del método en el laboratorio, para demostrar que el método es apto para su propósito y que por tanto las características de desempeño se ajustan a los mínimos exigidos.

La determinación se debe realizar experimentalmente mediante la aplicación de cada método específico, con la participación de todos los analistas y equipos que trabajen en un determinado método. Ante cambios importantes en el desarrollo del método como son: cambio de equipo de medición final, cambio o incorporación de analistas o cualquier modificación del procedimiento del método de ensayo contemplada en la respectiva norma de referencia, todos los estadígrafos deberán recalcularse y cumplir nuevamente los niveles mínimos de exigencia. En todos los casos tal información se deberá mantener registrada a nivel del laboratorio.

4.3 Criterios para aceptar la verificación de desempeño de los métodos

El resultado de cada uno de los atributos límites de detección, límites de cuantificación, precisión y exactitud deberá cumplir los requerimientos mínimos de desempeño analítico exigidos para cada método de ensayo, que se encuentran expresamente especificados en la cláusula 10 del método particular de cada uno de ellos y que se resumen en la Tabla 8-1 y Tabla 8-2 del capítulo 8 de este Manual de métodos de ensayo para agua potable versión 2007.

Todos los métodos físico-químicos contenidos en este manual tienen los mismos criterios de exigencia respecto del atributo a considerar, con excepción de los métodos que utilizan técnicas cromatográficas correspondientes a determinación de sustancias orgánicas, plaguicidas, y algunos de los productos secundarios de desinfección, en los que en lugar de límite de detección del método se ha definido regular límite de cuantificación del método.

5. MANEJO ESTADÍSTICO

5.1 Cálculo de Límite de detección del método

El límite de detección del método se obtiene experimentalmente, mediante el análisis por el mismo procedimiento del método de ensayo, de al menos 7 repeticiones de blancos fortificados con el analito de interés. Para llevar a cabo la fortificación, se debe utilizar la solución estándar para cada analito, indicada en la cláusula 5: "Reactivos y Soluciones" de cada método de ensayo.

El límite de detección del método, es calculado a partir de la fórmula:

$$\text{LDM} = t \times S$$

Donde:

t= Estadígrafo t de Student para (n-1) grados de libertad, 99% de confianza y 1 cola (Anexo).

S= Desviación estándar de las mediciones de blancos fortificados.

El nivel de fortificación inicial es estimado como 2 a 5 veces el límite de detección instrumental IDL, calculado a su vez a partir del análisis de 7 blancos de agua grado reactivo sin fortificar:

$$\text{IDL} = 3 \times S$$

Donde:

S = Desviación estándar de las mediciones de los blancos.

Adicionalmente para comprobar si el valor obtenido para LDM es realmente aplicable para el método que se está verificando, se deberá cumplir el requerimiento de razón de conformidad $4 < R < 10$, donde R es la razón entre la media de las réplicas y el LDM calculado. Si R cae fuera del rango deberá repetirse la determinación experimental considerando, si fuese necesario, otro nivel de fortificación.

5.2 Cálculo de Límite de cuantificación del método

El límite de cuantificación del método se obtiene experimentalmente, mediante el análisis por el mismo procedimiento del método de ensayo, de al menos 7 repeticiones de blancos fortificados con el analito de interés. Para llevar a cabo la fortificación, se debe utilizar la solución estándar para cada analito, indicada en la cláusula 5: "Reactivos y Soluciones" de cada método de ensayo. El nivel de fortificación inicial es estimado a partir de IDL, de la misma forma ya mencionada en el punto anterior.

El límite de cuantificación del método, es calculado a partir de la fórmula:

$$\text{LQM} = 10 \times S$$

Donde:

S = desviación estándar de las mediciones de blancos fortificados.

Adicionalmente para comprobar si el valor obtenido para LQM es realmente aplicable para el método que se está verificando, se deberá cumplir el requerimiento de razón de conformidad $4 < R < 10$, donde R es la razón entre la media de las réplicas y el LQM calculado. Si R cae fuera del rango deberá repetirse la determinación experimental considerando, si fuese necesario, otro nivel de fortificación.

5.3 Cálculo de Precisión del método

5.3.1 La precisión de los métodos será controlada en términos de % de desviación estándar relativa, como precisión de repetibilidad o de reproducibilidad. El número mínimo de mediciones a considerar, es al menos 12 ensayos con muestras reales de agua potable que preferiblemente contengan en forma natural o en su defecto hayan sido fortificadas con el analito de interés en una concentración cercana al límite permitido para agua potable por la norma NCH 409/1 para el respectivo parámetro. Para llevar a cabo la fortificación, se debe utilizar la solución estándar para cada analito, indicada en la cláusula 5: "Reactivos y Soluciones" de cada método de ensayo.

El % de desviación estándar relativa, es calculado a partir de la fórmula:

$$\% \text{ RSD} = \frac{S}{C_M} \times 100$$

Donde:

S = Desviación estándar de la serie de mediciones de la muestra

C_M = Concentración media en la muestra (media de la serie de mediciones)

5.3.2 La precisión de los métodos de ensayo, cuya verificación de desempeño ha sido aceptada, se controlará en el tiempo durante el trabajo rutinario del laboratorio, mediante el control de duplicados en los distintos set de análisis. El límite de aceptación de las diferencias entre duplicados, deberá cumplir la exigencia mínima establecida para la precisión de cada método, en cada uno de los set de muestras analizadas.

5.4 Cálculo de Exactitud del método

La exactitud de los métodos se controlará de dos formas:

5.4.1 En términos de % de recuperación de material de referencia MR de concentración conocida, preparado por el propio laboratorio a partir de un patrón provisto por proveedor reconocido. El número mínimo de mediciones a considerar para el cálculo del % de recuperación será al menos 12 ensayos, con un material de referencia en una concentración cercana al límite permitido para agua potable por la norma NCH 409/1 para el respectivo parámetro.

El % de recuperación será calculado a partir de la fórmula:

$$\% \text{ R} = \frac{C_{\text{exp MR}}}{C_{\text{t MR}}} \times 100$$

Donde:

C_{exp MR} = Concentración experimental del MR (media de la serie de mediciones)

C_{t MR} = Concentración teórica del MR

5.4.2 Cuando exista acceso a material de referencia certificado MRC en la matriz agua potable, provisto por centro de metrología química nacional o internacional, se exigirá además evidenciar el cumplimiento de una prueba de trazabilidad y el cálculo del sesgo.

5.4.2.1 Para la prueba de trazabilidad se deberá practicar un número mínimo de 7 mediciones del MRC sometido al mismo procedimiento del método de ensayo, comprobar la existencia de homogeneidad de varianzas entre varianza experimental y la varianza del MRC y luego obtener:

- t de Student experimental calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$t \text{ exp.} = \frac{\bar{x} - x_0}{S/\sqrt{n}}$$

Donde:

\bar{x} = Media de replicados del laboratorio

x_0 = Valor del material de referencia certificado MRC

S = Desviación estándar de la serie de mediciones del MRC

n = Número de mediciones

- t de Student crítico, obtenido desde la tabla que se presenta en el Anexo de este procedimiento, con $(n-1)$ grados de libertad, 95% de nivel de confianza y distribución de 2 colas.

La equivalencia estadística entre la media de las mediciones practicadas por el laboratorio y el valor del MRC, se comprueba si “ t de Student experimental”, es menor que “ t de Student crítico”, para el nivel de confianza especificado.

5.4.2.2 El sesgo es calculado a partir de la formula:

$$b = \bar{x} - x_0$$

Donde:

b = Sesgo

\bar{x} = Media de replicados del laboratorio

x_0 = Valor del material de referencia certificado MRC

El cálculo de sesgo se realiza para saber si este es positivo o negativo, además de aplicar las acciones inmediatas para disminuirlo, aún cuando se haya cumplido satisfactoriamente la prueba de trazabilidad.

5.4.3 La exactitud de los métodos de ensayo, cuya verificación de desempeño ha sido aceptada, se controlará en el tiempo durante el trabajo rutinario del laboratorio, mediante el control de recuperación de material de referencia MR en los distintos set de análisis. Los límites de control de aceptación inferior y superior de las recuperaciones, deberán cumplir la exigencia mínima establecida para la exactitud de cada método, en cada uno de los set de muestras analizadas.

6. INFORME Y REGISTRO DE RESULTADOS

6.1 El informe deberá contener la información indicada en formato de registro **FR- PT 02- 2007**: “Informe de Verificación de desempeño de métodos de ensayo F-Q”, que se incluye en este procedimiento.

6.2 En formularios anexos elaborados a través de planilla Excel o mediante cálculo manual, se deberá presentar el detalle del cálculo de cada uno de los atributos y manejo estadístico de los resultados. Para ello utilizar los modelos de formato indicados en Anexo 1, 2 y 3 de este procedimiento.

7. REFERENCIAS

7.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA. AWWA. WEF. 21th edition 2005, Part.1010-B Statistics,1020 Quality Assurance,1030 Data Quality, Part. 1040 Method Development and Evaluation, B 4. Equivalency Testing.

7.2 Norma Canadiense DR-12-VMC Protocolo"Validación de métodos químicos".Revisión 2002.

7.3 OAA, DC-LE-05 Organismo Argentino de acreditación."Validación de Métodos". Revisión 2003.

7.4 Eurachem-Citac "Guide to Method Validation and Related Topic. The Fitness for purpose of Analytical Methods". Edición 1998.

7.5 Eurachem-Citac "Guide to Traceability in Chemical measurement".Edición 2003.

7.6 NCh 2000 of.1995 "Gestión de calidad y aseguramiento de calidad.Vocabulario"

7.7 NCh 2725 of 2002 "Directrices para la aplicación de NCh – ISO 17025 en los laboratorios que realizan ensayos y análisis químicos".

Formato de Registro FR- PT 02- 2007

“ Informe de Verificación de desempeño de métodos de ensayo F-Q”

Identificación del método de ensayo verificado	
Parámetro a que se aplica:	
Técnica analítica empleada:	
Referencia normativa o estandarizada que sustenta:	
Nombre completo del método:	

Desarrollo de las experiencias para verificación de desempeño	
Fecha de ejecución (periodo):	
Nombre de analistas involucrados:	
Marca y modelo de equipos involucrados:	
Origen de las muestras utilizadas:	
Material de referencia MR (proveedor del patrón, marca, código identificación, concentración teórica):	
Material de referencia MRC (proveedor, marca, código identificación, concentración, incertidumbre):	

Resultados de las pruebas experimentales		Valor obtenido		Requerimiento exigido
Límite de detección del método	LDM			
Límite de cuantificación del método	LQM			
Precisión del método	% RSD			
Exactitud del método	% R			
	sesgo			
	trazabilidad	cumple	no cumple	

Conclusión de la verificación de desempeño	
ACEPTADA O RECHAZADA	
Nombre responsable evaluación:	
Fecha de conclusión:	
Firma responsable:	

ANEXO 1

Determinación de límite de detección o límite de cuantificación del método

Antecedentes del método y condiciones de aplicación

Método de ensayo	
Fecha de experiencias	
Analistas participantes	
Equipos involucrados	

Resultados de las pruebas experimentales

Análisis de blancos de agua p.a. grado reactivo		Análisis de blancos fortificados	
		Solución estándar de fortificación: Nivel de fortificación (mg/l) o (ug/l):	
Nº	Resultado	Nº	Concentración
Blanco 1		Blanco fortificado 1	
Blanco 2		Blanco fortificado 2	
Blanco 3		Blanco fortificado 3	
Blanco 4		Blanco fortificado 4	
Blanco 5		Blanco fortificado 5	
Blanco 6		Blanco fortificado 6	
Blanco 7		Blanco fortificado 7	
Media Blancos (M)		Media Blancos fortificados (M)	
DS Blancos (S)		DS Blancos fortificados (S)	
IDL= 3 x S		LDM= t x S	
		Razón de conformidad R (M/LDM)	
		LQM= 10 x S	
		Razón de conformidad R (M/LQM)	

ANEXO 2

Determinación de Precisión del método

Antecedentes del método y condiciones de aplicación

Método de ensayo	
Fecha de experiencias	
Analistas participantes	
Equipos involucrados	

Resultados de las pruebas experimentales

Tipo de precisión Repetibilidad: Reproducibilidad:	Tipo de muestras analizadas	
	Reales	Fortificadas
	Origen:	Solución estándar de fortificación: Nivel de fortificación (mg/l) o (ug/l):
Nº de replicas	Concentración experimental	
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
Concentración media muestra (C_M)		
DS de mediciones (S)		
Desviación Estándar relativa (%)	$\% \text{ RSD} = \frac{S}{C_M} \times 100$	

ANEXO 3

Determinación de Exactitud del método

Antecedentes del método y condiciones de aplicación

Método de ensayo	
Fecha de experiencias	
Analistas participantes	
Equipos involucrados	

Resultados de las pruebas experimentales

Exactitud	Tipo de Material de referencia		
	MR secundario	MR certificado	
	Identificación MR: Concentración teórica ($C_{t MR}$):	Identificación MRC: Concentración MRC (X_0): Incertidumbre MRC: \pm	
Nº de replicas	Concentración experimental	Concentración medida por Método verificado	
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8		Media de replicas MRC (x)	
9		DS de las replicas (S)	
10		Sesgo: $b = \bar{x} - x_0$	
11		$t_{exp} = (\bar{x} - x_0) / (S / \sqrt{n})$	
12		t crítico:	Trazabilidad
Concentración media exp. del MR ($C_{exp MR}$)			cumple no cumple
Recuperación (%)			
$\% R = \frac{C_{exp MR}}{C_{t MR}} \times 100$			

ANEXO 4

Table of t Distribution Critical Values

two-tailed test	80%	90%	95%	98%	99%	99.7%
one-tailed test	90%	95%	97.5%	99%	99.5%	99.85%
df	$t_{0,10}$	$t_{0,05}$	$t_{0,025}$	$t_{0,01}$	$t_{0,005}$	$t_{0,0015}$
1	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	235,8
2	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	19,207
3	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	9,219
4	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	6,620
5	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,507
6	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,904
7	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,530
8	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,277
9	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,094
10	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,975
11	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,850
12	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,764
13	1,350	1,771	2,160	2,65	3,012	3,694
14	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,636
15	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,586
16	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,544
17	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,507
18	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,475
19	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,447
20	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,422
25	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,330
30	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,270
40	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,199
60	1,296	1,671	2,000	2,39	2,660	3,130
α	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,000