

1. OBJETIVO

Establecer la metodología para la determinación de los aniones como cloruro, nitrato, y sulfato en agua, por supresión química de la conductividad del eluyente en Cromatografía Iónica. SM 4110B.

2. ALCANCE

Este método es aplicable a aguas superficiales, subterráneas, potables, lluvia, agua residual tratada, y algunas aguas de procesos industriales como las de calderas o circuitos de refrigeración, sometidas a filtración en filtro de membrana de 0.45µm para evitar la obstrucción de las columnas.

Esta técnica se aplica en el Laboratorio de Calidad Ambiental para el recurso hídrico superficial; los rangos de aplicación para cada anión son: **0.25** – 50 mg Cl⁻ /L, **0.15** – 10 mg NO₃⁻ /L, **0.15** – 50 mg SO₄⁼ /L.

Los siguientes son los resultados obtenidos en la validación del método:

CLORURO

NOMBRE DEL METODO: ANIONES (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA			
CÓDIGO DEL IE:			
FECHA DEL INFORME DE VERIFICACIÓN:		31/07/2017	
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0.25	mg/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	9,04	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	3,76	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	1,00	%	Nivel de Concentración 25 mg/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	3,00	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	2,53	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	8,35	%	Nivel de Concentración 25 mg/L
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0.20 - 50	mg/L	Sin dilución de la muestra
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL METODO	0.20 - 500	mg/L	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	86,49	%	Nivel de Concentración 2,4 mg/L
	90,12	%	Nivel de Concentración 6 mg/L

NOTA: Se debe validar la técnica con condiciones óptimas del equipo.

NITRATO


NOMBRE DEL METODO: ANIONES (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRFÍA IÓNICA			
CÓDIGO DEL IE:			
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN: 31/07/2017			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0,11	mg/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	5,63	%	Nivel de Concentración 0.10 mg/L
	2,52	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	2,94	%	Nivel de Concentración 6mg/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	1,49	%	Nivel de Concentración 0.10 mg/L
	13	%	Nivel de Concentración 1mg/L
		%	Nivel de Concentración 6 mg/L
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0.10 - 10	mg/L	Sin dilución de la muestra
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL METODO	0.10 - 100	mg/L	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	43,63	%	Nivel de Concentración 0,4 mg/L
	35,80	%	Nivel de Concentración 1,0 mg/L

NOTA: Se debe validar la técnica con condiciones óptimas del equipo.

SULFATO

NOMBRE DEL METODO: ANIONES (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRFÍA IÓNICA			
CÓDIGO DEL IE:			
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN: 31/07/2017			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0.13	mg/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	8,44	%	Nivel de Concentración 0.10 mg/L
	2,68	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	1,15	%	Nivel de Concentración 25 mg/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	5,50	%	Nivel de Concentración 0.10 mg/L
	2,13	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	4,81	%	Nivel de Concentración 25 mg/L
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0.10 - 50	mg/L	Sin dilución de la muestra
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL METODO.	0.10 - 500	mg/L	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	73,36	%	Nivel de Concentración 6,0 mg/L
	102,50	%	Nivel de Concentración 16 mg/L

NOTA: Se debe validar la técnica con condiciones óptimas del equipo.

	INSTRUCTIVO DE ENSAYO.	Código: M-S-LC-I035
	DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) EN	Versión : 01
	AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA CON	Fecha: 14/12/2017
	SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL ELUYENTE. SM. 4110B.	Página: 3 de 15

3. DEFINICIONES

- SM: Estándar método.
- LDM: Limite de detección del Método.
- Blanco de reactivos o Blanco de Método (MB): Agua ultra pura que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos solventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra.
- Blanco fortificado (LFB): es una muestra de agua de reactivo a la que se ha añadido una concentración conocida del analito de interés. Se utiliza para evaluar el desempeño de laboratorio, y la recuperación del analito en una matriz en blanco. (El LFB son los estándares de control de la técnica).
- Matriz fortificada: (LFM): Es una porción adicional de una muestra a la que se añade una cantidad conocida del analito de interés. Se utiliza para evaluar la recuperación del analito en una matriz de la muestra.
- LSA = Límite superior de alarma.
- LSC = Límite superior de control.
- LIA = Límite inferior de alarma.
- LIC = Límite inferior de control.

4. ASPECTOS DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO

Antes de iniciar el análisis químico, revisar el Manual de Higiene, Salud Ocupacional y Seguridad en el Laboratorio, y las hojas de Seguridad que reposan en las AZ del mueble Ubicadas a la entrada; en el área de recepción de muestras.

Utilizar los implementos de seguridad, en la preparación de reactivos. En esta técnica son: bata, pantalón, zapatos antideslizantes, gafas de seguridad, máscara con filtro para vapores ácidos y guantes de nitrilo.

Los residuos producto del análisis de la determinación, se tratan de acuerdo al documento disposición de muestras y residuos de análisis, Disposición final de residuos.

5. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

Antes de operar los equipos verifique que se encuentran en óptimas condiciones siguiendo los instructivos de manejo de equipos y realizando las verificaciones indicadas al respecto como lo indica el instructivo de cada equipo. Diligencie el formato de control diario de manejo de los equipos; formato M-S-LC-F007.

5.1 Equipos

- Balanza analítica.
- Estufa a 105 ± 5 °C.
- Equipo de filtración al vacío de 47 mm de diámetro.
- Ultrasonido.
- Cromatógrafo Iónico con columna Anión Dual con dispositivo supresor y auto-muestreador.

5.2 Materiales

- Espátula.
- Balones aforados de vidrio clase A de 2000 mL, 250mL, y 100 mL con tapa esmerilada.
- Pipetas aforadas de vidrio de 2, 3, 5 y 10 mL clase A.
- Pera de succión.
- Vasos de precipitados de 10, 50 y 100 mL.
- Frascos plásticos de 250 y 100 mL.
- Tubos plásticos para el auto-muestreador.
- Jeringas de 10 mL.
- Pinzas para filtro.
- Filtros de membrana de nylon de 0,45µm de poro y 47mm de diámetro.
- Unidades de filtros de membrana de nylon de 0,45µm de poro y 13 mm de diámetro para jeringas.

5.3 Reactivos

Solicite los reactivos y material diligenciando el formato de solicitud.

- Agua Tipo I, libre de interferencias, con una resistividad entre 16 y 18 megohmio, de preferencia 18 megohmio, desgasificada a través de filtración al vacío con membrana de Nylon de 0.45 µm para eliminar partículas. **Nota:** Cundo tome el agua tipo I, del purificador, deje recircular el agua, unos 5 minutos, hasta que aparezca en el display del purificador; el valor de 18 MΩ x cm; cuando este valor este, tome el agua ultra-pura.
- Eluyente de Aniones: Carbonato de Sodio Na₂CO₃ 1.3 mmol/L–Bicarbonato de Sodio NaHCO₃ 2.0 mmol/L; disuelva 0.2756 g de Na₂CO₃ y 0.3377 g de NaHCO₃ en agua ultra-pura y diluya a 2 litros, filtre esta solución usando una membrana de nylon de 0.45µm para des-gasificar al vacío y eliminar simultáneamente partículas mayores de 0,45µm, homogenice la mezcla sometiéndola por 15 minutos en el ultrasonido.
- Solución de H₂SO₄ 50 mmol/L: diluya 5.4 mL de H₂SO₄ concentrado a 2 Litros, filtre por membrana de nylon de 0.45 µ y desgasifique por 15 minutos en ultrasonido.
- Soluciones aniónicas estándar de 1000mg/L: Utilice soluciones estándar como soluciones certificadas o prepare las sales ACS de grado reactivo. (Los reactivos analíticos (ACS) son los que cumplen las normas de la American Chemical Society). Preparar soluciones aniónicas estándar pesando la cantidad indicada de sal (Tabla 1.), se secan a 105°C por una hora y se desecan por una hora antes de pesar, disuelva previamente y lleve a volumen final de 250 ml con agua ultra-pura tipo I. Almacenar en botellas de plástico a 4°C. Estas soluciones son estables durante al menos **6 meses**.
Nota: Seque todas las sales excepto el NaNO₃ que solo debe ser colocado en el desecador. Se puede Utilizar cualquiera de las dos sales de sulfato.

Tabla 1. Preparación de estándares de 1000 mg/L.

Anión	Sal	Cantidad g / 250mL
Cloruro	NaCl	0.4121
Nitrato *	NaNO ₃	1.5177
Sulfato	K ₂ SO ₄	0.4535
Sulfato	Na ₂ SO ₄	0.3697

* No seque al horno. Colóquelo en un desecador.

5.3.1 Preparación de soluciones estándares intermedias.


	INSTRUCTIVO DE ENSAYO. DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼) EN AGUA POR CROMATOGRFÍA IÓNICA CON SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL ELUYENTE. SM. 4110B.	Código: M-S-LC-I035
		Versión : 01
		Fecha: 14/12/2017
		Página: 5 de 15

Tabla 2. Estándares intermedios. 100mg/L, 10 mg/L. para Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄⁼

Anión	Estándares 100mg/L	Estándares 10mg/L	Volumen final
Cloruro - Cl⁻	Tomar 10 mL del estándar de 1000 mg/L de Cloruro y llevar a volumen final.	Tomar 1 mL del estándar de 1000 mg/L de Cloruro y llevar a volumen final	100 mL
Nitrato - NO₃⁻	Tomar 10 mL del estándar de 1000 mg/L de Nitrato y llevar a volumen final.	Tomar 1 mL del estándar de 1000 mg/L de Nitrato y llevar a volumen final	100 mL
Sulfato - SO₄⁼	Tomar 10 mL del estándar de 1000 mg/L de Sulfato y llevar a volumen final.	Tomar 1 mL del estándar de 1000 mg/L de Sulfato y llevar a volumen final	100 mL

5.3.2 Preparación estándares curva de calibración.

Tabla 3. Curva de Calibración (Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄⁼)

ANIÓN	CURVA DE CALIBRACIÓN				
	NIVEL 1	NIVEL 2	NIVEL 3	NIVEL 4	NIVEL 5
Cloruro	0.25 mg Cl ⁻ /L	0.50 mg Cl ⁻ /L	5 mg Cl ⁻ /L	30 mg Cl ⁻ /L	50 mg Cl ⁻ /L
Nitrato	0.15 mg NO ₃ ⁻ /L	0.50 mg NO ₃ ⁻ /L	2 mg NO ₃ ⁻ /L	5.0 mg NO ₃ ⁻ /L	10 mg NO ₃ ⁻ /L
Sulfato	0.15 mg SO ₄ ⁼ /L	2.0 mg SO ₄ ⁼ /L	20 mg SO ₄ ⁼ /L	30 mg SO ₄ ⁼ /L	50 mg SO ₄ ⁼ /L

Estos estándares se preparan mezclando las cantidades indicadas de cada anión, en un mismo balón de 100 mL, almacene cada estándar mixto en envase plástico y refrigere.

Tabla 4. Estándar mixto NIVEL 1.

Concentración Final del anión (Cf) en el mix.	Volumen a tomar (Vi) mL.	Concentración de la que se toma el volumen (Ci). Estándar intermedio	Volumen final del Mix (Vf) mL.
Cloruro 0.25 mg Cl ⁻ /L	2,5	10 mg Cl ⁻ /L	100
Nitrato 0.15 mg NO ₃ ⁻ /L	1,5*	10 mg NO ₃ ⁻ /L	
Sulfato 0.15 mg SO ₄ ⁼ /L	1,5*	10 mg SO ₄ ⁼ /L	

*Tomar el volumen con transferpipeta.

Ejemplo: Se despeja el volumen inicial (Vi) para saber qué cantidad de volumen se debe tomar del Estándar intermedio y de esta manera se prepara la concentración de 0,20 mg/L en 100 mL de agua Ultra-pura. Para el ejemplo se debe tomar 2mL.

$$10 \frac{mg}{L} (Ci) * (Vi) = 0,25 \frac{mg}{L} (Cf) * 100 ml (Vf)$$

Tabla 5. Estándar mixto NIVEL 2.



Instituto de Hidrología,
Meteorología y
Estudios Ambientales

**INSTRUCTIVO DE ENSAYO.
DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼) EN
AGUA POR CROMATOGRFÍA IÓNICA CON
SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL
ELUYENTE. SM. 4110B.**

Código: M-S-LC-1035

Versión : 01

Fecha: 14/12/2017

Página: 6 de 15

Concentración Final del anión (Cf) en el mix.	Volumen a tomar (Vi) mL.	Concentración de la que se toma el volumen (Ci). Estándar intermedio	Volumen final del Mix (Vf) mL.
Cloruro 0.50 mg Cl ⁻ /L	5	10 mg Cl ⁻ /L	100
Nitrato 0.50 mg NO ₃ ⁻ /L	5	10 mg NO ₃ ⁻ /L	
Sulfato 2 mg SO ₄ ⁼ /L	2	100 mg SO ₄ ⁼ /L	

Tabla 6. Estándar mixto NIVEL 3.

Concentración Final del anión (Cf) en el mix.	Volumen a tomar (Vi) mL.	Concentración de la que se toma el volumen (Ci). Estándar intermedio	Volumen final del Mix (Vf) mL.
Cloruro 5 mg Cl ⁻ /L	5	100 mg Cl ⁻ /L	100
Nitrato 2 mg NO ₃ ⁻ /L	2	100 mg NO ₃ ⁻ /L	
Sulfato 20 mg SO ₄ ⁼ /L	2	1000 mg SO ₄ ⁼ /L	

Tabla 7. Estándar mixto NIVEL 4.

Concentración Final del anión (Cf) en el mix.	Volumen a tomar (Vi) mL.	Concentración de la que se toma el volumen (Ci). Estándar intermedio	Volumen final del Mix (Vf) mL.
Cloruro 30 mg Cl ⁻ /L	3	1000 mg Cl ⁻ /L	100
Nitrato 5 mg NO ₃ ⁻ /L	5	100 mg NO ₃ ⁻ /L	
Sulfato 30 mg SO ₄ ⁼ /L	3	1000 mg SO ₄ ⁼ /L	

Tabla 8. Estándar mixto NIVEL 5.

Concentración Final del anión (Cf) en el mix.	Volumen a tomar (Vi) mL.	Concentración de la que se toma el volumen (Ci). Estándar intermedio	Volumen final del Mix (Vf) mL.
Cloruro 50 mg Cl ⁻ /L	5	1000 mg Cl ⁻ /L	100
Nitrato 10 mg NO ₃ ⁻ /L	1	1000 mg NO ₃ ⁻ /L	
Sulfato 50 mg SO ₄ ⁼ /L	5	1000 mg SO ₄ ⁼ /L	

5.3.3 Preparación estándares de control: para los estándares de control se preparan estándar mixto bajo y estándar mixto alto. Estos se preparan como indica la tabla 9 y 10.

Tabla 9. Estándar mixto CONTROL BAJO.

Concentración Final del anión (Cf) en el mix.	Volumen a tomar (Vi) mL	Concentración de la que se toma el volumen (Ci). Estándar intermedio	Volumen final del Mix (Vf) mL
Cloruro 1 mg Cl ⁻ /L	2	100 mg Cl ⁻ /L	200
Nitrato 1 mg NO ₃ ⁻ /L	2	100 mg NO ₃ ⁻ /L	
Sulfato 1 mg SO ₄ ⁼ /L	2	100 mg SO ₄ ⁼ /L	

Tabla 10. Estándar mixto CONTROL ALTO. Verificación de la curva

Concentración Final del anión (Cf) en el mix.	Volumen a tomar (Vi) mL	Concentración de la que se toma el volumen (Ci). Estándar intermedio	Volumen final del Mix (Vf) mL
Cloruro 25 mg Cl ⁻ /L	2.5	1000 mg Cl ⁻ /L	100
Nitrato 6 mg NO ₃ ⁻ /L	6	100 mg NO ₃ ⁻ /L	
Sulfato 25 mg SO ₄ ⁼ /L	2.5	1000 mg SO ₄ ⁼ /L	

6. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS



Instituto de Hidrología,
Meteorología y
Estudios Ambientales

**INSTRUCTIVO DE ENSAYO.
DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼) EN
AGUA POR CROMATOGRFÍA IÓNICA CON
SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL
ELUYENTE. SM. 4110B.**

Código: M-S-LC-I035

Versión : 01

Fecha: 14/12/2017

Página: 7 de 15

Toda sustancia cuyo tiempo de retención coincida con el de un anión a determinar y produzca una respuesta en el detector interferirá. Ácidos orgánicos de bajo peso molecular, bromato y clorito pueden interferir con la determinación de cloruro. Una concentración alta de cualquier ion también interfiere con la resolución, y algunas veces con la retención, de otros. La dilución de la muestra supera muchas interferencias. Para resolver incertidumbres de identificación o cuantificación se utiliza el método de adiciones conocidas. Los contaminantes en agua de reactivo, material de vidrio o aparatos utilizados en el procesamiento de muestras pueden producir picos falsos.

El pico de un analito vecino es tan alto que solapa al analito de interés. La existencia de diferencias importantes en las concentraciones de los distintos aniones a analizar puede originar fenómenos de sensibilidad cruzada (perdida de resolución).

Los tiempos de retención cambian debido al cambio de la fuerza iónica y pH de la fase móvil por lo que esta debe ser cuidadosamente controlada.

Se deberá analizar previamente la conductividad de las muestras, de forma que las mismas cumplan con los requisitos establecidos en el instructivo de ensayo: **conductividad < 400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$** . Esto con el fin de no dañar la columna. Si las muestras presentan una conductividad mayor a la establecida se deberá realizar diluciones. La dilución de la muestra supera muchas interferencias.

7. CONTROL Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

- Utilizar el material de vidrio al cual se le ha realizado el control de calidad.
- Efectúe el análisis dentro del tiempo estipulado, asegurando la confiabilidad del resultado.
- Realice la curva de calibración, entréguela al líder de análisis para su aprobación. Verifique que la linealidad presente un ($r \geq 0,997$) en el intervalo de calibración.

Las prácticas de control de calidad se consideran parte integrante de cada método, para este método se incluye la Tabla 11.

Tabla 11. Control de calidad método 4110B.

Blanco del Método (MB)	Blanco fortificado en laboratorio (LFB)	Matriz fortificada en laboratorio (LFM)	(LFMD) Duplicado matriz fortificada en laboratorio
X	X	X	X

Tomado del SM TABLE 4020: I.


Tenga en cuenta los siguientes aspectos a la hora de reportar los análisis:

- (MB): Incluya un Blanco diario por cada lote de 20 muestras o menos. Si cualquier medición de MB es igual o superior al límite de detección, tome las medidas correctivas. Esto puede incluir el re-análisis del lote de muestras. El blanco detecta contaminación. En este caso limpie la columna, dejando pasar eluyente y realice corridas de blancos hasta eliminar la contaminación en la columna.

- Incluir estándares de control (blanco fortificado (LFB) por cada lote de 20 o menos muestras. Idealmente, variar las concentraciones del blanco fortificado para cubrir el rango desde el punto medio a la parte inferior de la curva de calibración, incluyendo el límite. Los estándares de control estipulados son de 1mg Cl⁻, SO₄⁼ /L 6mg NO₃⁻/L y de 25mg Cl, NO₃-SO₄/L.; los estándares deben estar dentro de lo estipulado en la carta de control.
- Incluir matriz fortificada (LFM) por cada lote de 20 o menos muestras. Añadir una concentración que sea al menos 10 veces inferior o igual al punto medio de la curva de calibración. Para preparar una matriz fortificada (LFM), añada una concentración conocida de analito (idealmente de una segunda fuente) a una muestra de rutina seleccionada al azar, sin aumentar su volumen en más del 5%; Lo ideal sería que la nueva concentración este en o por debajo del punto medio de la curva de calibración, si es necesario, diluya la muestra para que la medición este dentro de la curva de calibración.

Calcular el porcentaje de recuperación y diferencia porcentual relativa, determine los límites de control en diferentes concentraciones. Asegúrese que los criterios de desempeño del método se satisfacen. Si los resultados de la matriz fortificada (LFM) están fuera de control, tome las medidas correctivas para rectificar el efecto de la matriz, vuelva a preparar el fortificado y verifique que el material este limpio y libre de contaminación; La recuperación debe estar **entre 75 y 125%**.

- Incluir como mínimo un duplicado de matriz fortificada (LFMD); si un analito rara vez se detecta en un tipo de matriz, utilice un duplicado de la matriz fortificada (LFM), Si el duplicado de la matriz fortificada está fuera de control, tome las medidas correctivas necesarias para rectificar el efecto de la matriz, vuelva a preparar y vuelva a analizar la muestra.
- Por cada lote de 20 muestras o menos analice por duplicado por lo menos 1 de las muestras. El porcentaje de la diferencia entre los duplicados no debe ser mayor al 10%, si la variación excede este límite, debe repetirse el análisis. Los duplicados evalúan la limpieza del material de vidrio, la replicabilidad del método.
- Por cada lote de 20 muestras o menos es necesario leer dos estándares, uno bajo y uno alto; si es un lote de más de 20 muestras se debe leer por cada 20 muestras un patrón (variando entre el alto y el bajo). Verifique los estándares de control, si el resultado analítico cae fuera de los límites de control normales, deben revisarse estándares de calibración, material de vidrio, reactivos y blancos; el análisis solo se puede reanudar cuando se corrija el problema.
- Registre los resultados de los estándares de control bajo y alto de cada uno de los aniones para la determinación de aniones por cromatografía iónica con 2 decimales, en la carta de control. Diligencie la carta de control colocando las iniciales del analista y la fecha de análisis, grafique el valor diario de la concentración de los estándares de control. Cuando los resultados se encuentren entre el límite de alarma y control, revise todo el procedimiento para determinar que ocurre. Si cualquier dato cae fuera de los límites de control debe ser reexaminado y si es necesario, se debe repetir el análisis de todo el grupo de muestras, no realice más análisis hasta verificar que sucede; comuníquelo la anomalía al líder de Físico –Química, revise e inicie nuevamente la marcha analítica cuando el líder lo autorice.

	INSTRUCTIVO DE ENSAYO.	Código: M-S-LC-I035
	DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) EN	Versión : 01
	AGUA POR CROMATOGRFÍA IÓNICA CON	Fecha: 14/12/2017
	SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL ELUYENTE. SM. 4110B.	Página: 9 de 15

8. DESARROLLO

8.1 Principio del método.

Se inyecta una muestra de agua en una corriente de eluyente y se pasa a través de una serie de intercambiadores de iones. Los aniones de interés se separan en función de sus afinidades relativas por un intercambiador de aniones de baja capacidad, fuertemente básico (Columnas de protección y analíticas). Los aniones separados se dirigen a través de un dispositivo supresor que proporciona la supresión continua de la conductividad del eluyente y mejora la respuesta del analito. En el supresor, los aniones separados se convierten en sus formas de ácido altamente conductoras, mientras que la conductividad del eluyente disminuye considerablemente. Los aniones separados en sus formas ácidas se miden por conductividad. Se identifican sobre la base del tiempo de retención en comparación con los estándares. La cuantificación es mediante la medición del área del pico o la altura del pico.

8.2 Toma y preservación de muestras.

Colecte la muestra en envase plástico y no le adicione ningún preservante. El tamaño mínimo de muestra es de 100 mL. Se puede tomar de la muestra recibida para DBO₅.

Debido a la utilización de nitratos, nitritos y fosfatos como nutrientes por algunas especies de bacterias, almacenar las muestras a 4 ° C y analizar en un plazo de 48h, las muestras que contiene algún tipo de desinfección; para analizar el nitrato pueden mantenerse hasta 14 d porque todo el nitrito ya se convertirá en nitrato. Almacene las muestras a analizar para sulfato a 4 °C y analice en un plazo de 28 d.

8.3 Limpieza de vidriería y material de campo.

Remítase al instructivo de Lavado de material de vidrio. Utilice la vidriería a la que se le haya efectuado control de calidad y reserve esta vidriería únicamente para las determinaciones de cromatografía iónica. Para los tubos de plástico y jeringas las sales se deben retirar realizando lavados prolongados con agua de la llave, posteriormente agua tipo II y realizar varios enjuagues con agua ultra pura tipo I, colocar a secar en horno de secado.

8.4 Ejecución de la técnica.

8.4.1 Acondicionamiento del Equipo.

Equilibrio del sistema: Activar el cromatógrafo iónico; el ajuste deseado del detector es (usualmente 14 µS a 17 µS), y deje que el sistema llegue al equilibrio, acondicionándose durante 30 min o 60 min si se ha cambiado de eluyente. Una línea base estable indica condiciones de equilibrio. Siga las instrucciones del instructivo de manejo del cromatógrafo iónico Metrohm 761 Compact IC. Diligencie el formato de control diario de manejo del equipo; formato M-S-LC-F007.

Condiciones instrumentales:

- Columna de aniones METROSEP Anión Dual 2. (6.1006.100).
- Módulo Supresor Metrohm (MSM) está ya integrado en el Compact IC (2.761.0010).
- Volumen de inyección – 20 µL (La selección del bucle de muestras se rige por la columna de separación empleada Columnas de aniones con supresor, volumen de 20 µL).
- Conductividad Base – aprox 14 µS/cm.
- Eluyente 2 mmol/L NaHCO₃ / 1.3 mmol/L Na₂CO₃ en H₂O ultra pura.

- Flujo: 0.8 mL/min.
- Presión máxima del sistema 5.0 MPa.


8.4.2 Calibración.

- Saque los estándares mixtos de la nevera y permita que se aclimaten.
- Sirva tres blancos de agua ultra pura y coloque los estándares de calibración de menor nivel a mayor nivel, en los tubos plásticos del auto-muestreador previamente marcados con la identificación del estándar, verifique que no tengan burbujas que interfieran con el análisis de ser así retire las burbujas tapando el tubo con las tapas correspondientes y agitándolos o golpeándolos con una superficie para retirar las burbujas, ubíquelos en la posición indicada de la edición de la corrida. Tabla de muestras (Sample Queue). Usar tablas de muestras existentes. Seleccione la Sample Queue curva de calibración.

CURVA DE CALIBRACIÓN. SAMPLE QUEUE.			
IDENT	LEVEL	SAMPLE INF 1	SAMPLE INFO 2
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO 	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO 	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO 	Nombre del Analista
METODO4110B.IE.NIVEL1(0.20Cl, 0.10NO ₃ , 0.10SO ₄ mg/L).EQU761COMPACT813	1	CURVADECALIBRACIÓN MIX1(0.20mgCl-/L,0.10mgNO ₃ - /L,0.10mgSO ₄ -/L)	Nombre del Analista
METODO:4110B.IE.NIVEL2(0.5Cl,0.5NO ₃ ,2SO ₄ mg/L). EQU761COMPACT813	2	CURVA DE CALIBRACIÓN MIX2(0.50mg Cl-/L,0.50mgNO ₃ ⁻ /L,2.0mgSO ₄ /L)	Nombre del Analista
METODO:4110B.IE.NIVEL3(5Cl,2NO ₃ ,20SO ₄ mg/L). EQU761COMPACT813	3	CURVA DE CALIBRACIÓN MIX3(5.0mgCl-/L,2mgNO ₃ /L,20 mgSO ₄ /L)	Nombre del Analista
METODO:4110B.IE.NIVEL4(30Cl,0.5NO ₃ ,30SO ₄ mg/L). EQU761COMPACT813	4	CURVA DE CALIBRACIÓN MIX4(30mgCl-/L,5.0mgNO ₃ ⁻ /L,30mgSO ₄ /L)	Nombre del Analista
METODO:4110B.IE.NIVEL5(50Cl,10NO ₃ ,50SO ₄ mg/L). EQU761COMPACT813	5	CURVA DE CALIBRACIÓN MIX5(50mgCl-/L,10 mgNO ₃ /L,50 mgSO ₄ /L)	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQU761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO 	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQU761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO 	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQU761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO 	Nombre del Analista

Posición de la muestra en el auto-muestreador. Este valor no se transmite automáticamente al automuestreador. Cerciérese de que las posiciones aquí introducidas coinciden con las posiciones reales en el auto-muestreador. El volumen siempre se coloca 20 µL, la dilución en este caso que es una curva de calibración se coloca 1, en amount se coloca 1, en internet Standard amount 1, en los niveles de calibración se coloca el nivel al que corresponde el estándar.

- Corra tres o más blancos después de la calibración para asegurarse que el sistema quede limpio.
- Compruebe la validez de las curvas de calibración existentes diariamente con un estándar de calibración de rango medio, El estándar que se corre para la validez de la curva es el estándar de control alto. Los resultados deben estar dentro del 10% de la curva original en el rango medio. Recalibrar siempre que

	INSTRUCTIVO DE ENSAYO.	Código: M-S-LC-I035
	DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼) EN	Versión : 01
	AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA CON	Fecha: 14/12/2017
	SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL ELUYENTE. SM. 4110B.	Página: 11 de 15

se cambie la configuración del detector, eluyente o regenerante. Para minimizar el efecto de la "inmersión de agua"¹.

8.4.3 Lectura de muestras.

- Solicite las muestras mediante el formato AF0061.
- Deje aclimatar las muestras y filtre las solo en el momento del análisis, tome aproximadamente 10 mL a través de una jeringa, y coloque el micro-filtro de 0,45µm de poro y 13 mm o 17 mm de diámetro, filtre las muestras, depositándolas en los tubos plásticos del auto-muestreador previamente marcados con la identificación del estándar, verifique que no tengan burbujas que interfieran con el análisis de ser así retire las burbujas tapando el tubo con las tapas correspondientes y agitándolos o golpeándolos con una superficie para retirar las burbujas, ubíquelos en la posición indicada de la edición de la corrida. Tabla de muestras (Sample Queue). Usar tablas de muestras existentes. Seleccione la Sample Queue Muestras.
- Después de correr muestras con altas concentraciones de aniones pasar por lo menos un blanco. Los resultados de las lecturas son registrados por el equipo, a través de un reporte, este se imprime, Se firma y se entrega al líder de análisis fisicoquímico.

Medición y corrida de muestras:

- En la medición es necesario tener en cuenta la conductividad, esta permite determinar la dilución de la muestra y evita saturar la columna con concentraciones elevadas de analitos, para conductividades mayores a 200 µS/cm se recomienda diluir la muestra, y de esta manera proteger la columna.
- Para el análisis se debe leer inicialmente: un blanco o tres, para asegurar que la columna está limpia, en seguida los patrones para la construcción de la curva de calibración de ser necesario, de lo contrario se leen los estándares de control (blancos fortificados - LFB) :
Estándar mixto CONTROL BAJO. 1mg/L (Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄⁼)
Estándar mixto CONTROL ALTO. 25mg/L (Cl⁻, SO₄⁼) y 6 mg/L (NO₃⁻). Estándares para la verificación de la curva.
- Posteriormente se leen las muestras; por cada 20 muestras o menos se debe leer un blanco, estándares de control de baja y de alta (blancos fortificados LFB), y una muestra fortificada por duplicado para evaluar la recuperación.
- Si al leer una muestra esta experimenta un contenido de aniones superior al rango lineal es necesario realizar una dilución y pasar tres blancos para limpiar el sistema.


¹ La inmersión en agua se produce porque la conductividad del agua en la muestra es menor que la conductividad del eluyente (el eluyente se diluye con agua).

MUESTRAS SAMPLE QUEUE			
IDENT	LEVEL	SAMPLE INF 1	SAMPLE INFO 2
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO I	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO I	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO I	Nombre del Analista
EBMETODO4110B.IE.EB(1Cl,1NO3,1SO4 mg/L).EQUIPO761COMPACT813	0	ESTÁNDAR DE BAJA(1mgCl-/L, 1mgNO ₃ -/L, 1mgSO ₄ -/L)	Nombre del Analista
EAMETODO:4110B.IE.EA(25Cl,6NO3,25SO4mg/L).EQUIPO761COMPACT813	0	ESTÁNDAR DE ALTA (25mg Cl-/L, 6 mgNO ₃ /L, 25 mgSO ₄ /L)	Nombre del Analista
25880METODO:4110B.IE.RGO(0,20-50mg/LCl,0,10-10mg/LNO3,0,10-50mg/L SO4).EQU761COMPACT813	0	25880 DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS SUPERFICIALES.	Nombre del Analista
25880DMETODO:4110B.IE.RGO(0,20-50mg/LCl,0,10-10mg/LNO3,0,10-50mg/L SO4).EQU761COMPACT813	0	25880D DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS SUPERFICIALES.	Nombre del Analista
25881METODO:4110B.IE.RGO(0,20-50mg/LCl,0,10-10mg/LNO3,0,10-50mg/L SO4).EQU761COMPACT813	0	25881 DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS SUPERFICIALES.	Nombre del Analista
25882METODO:4110B.IE.RGO(0,20-50mg/LCl,0,10-10mg/LNO3,0,10-50mg/L SO4).EQU761COMPACT813	0	25882 DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS SUPERFICIALES.	Nombre del Analista
25880FMETODO:4110B.IE.RGO(0,20-50mg/LCl,0,10-10mg/LNO3,0,10-50mg/L SO4).EQU761COMPACT813	0	25882 F DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS SUPERFICIALES.	Nombre del Analista
25880DFMETODO:4110B.IE.RGO(0,20-50mg/LCl,0,10-10mg/LNO3,0,10-50mg/L SO4).EQU761COMPACT813	0	25882 DF DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS SUPERFICIALES.	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO I	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO I	Nombre del Analista
BK METODO:4110B.IE.EQUIPO761 COMPACT 813	0	BLANCO AGUA ULTRA PURA TIPO I	Nombre del Analista
Posición de la muestra en el automuestreador. Este valor no se transmite automáticamente al automuestreador. Cerciórese de que las posiciones aquí introducidas coinciden con las posiciones reales en el automuestreador. El volumen siempre se coloca 20 µL, la dilución en este caso depende del rango de trabajo de cada analito, se debe tener en cuenta la conductividad, en amount se coloca 1, en internat Standard amount 1, en los niveles de calibración se coloca cero porque son muestras y No es una calibración.			

Una vez finalizada la marcha analítica, Registre los valores de los controles analíticos en las cartas de control, y diligencie el formato recepción de muestras y control de análisis M-S-LC-F002, deposite los residuos en la caneca correspondiente, solicite el lavado de material, diligenciando el formato de solicitud M-S-LC-F003.

8.5 Cálculos y resultados

Recuperación Matriz fortificada (LFM):

 <p>IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales</p>	INSTRUCTIVO DE ENSAYO. DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼) EN AGUA POR CROMATOGRFÍA IÓNICA CON SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL ELUYENTE. SM. 4110B.	Código: M-S-LC-I035
		Versión : 01
		Fecha: 14/12/2017
		Página: 13 de 15

$$\frac{(Cs \times f) - C}{S} \times 100 = \% \text{ Recuperación LFM O LFMD}$$

Cs = concentración de LFM o LFMD determinada experimentalmente,
C= Concentración de la muestra antes del aumento, y
S = Concentración adicionada.

La recuperación debe estar entre 75 y 125%.

El reporte del cálculo de la concentración de cada anión en mg/L con referencia a la curva de calibración es generado por el software del cromatógrafo. Alternativamente, cuando la respuesta se muestra como lineal, utilice la siguiente ecuación:

$$C = H \times RF \times D$$

C = mg anión/L,
H = área del pico,
RF = Factor de respuesta = Concentración de estándar / área de estándar.
D = Factor de dilución.

Reporte los resultados con 2 cifras decimales.

Una vez finalizado el análisis de resultados coloque el registro en la AZ de Cadena de control y vigilancia de formatos correspondiente al análisis, la cual es custodiada por el Líder Físicoquímico.


Una vez el registro de los resultados cuentan con las dos revisiones: Líder físico-Químico y calidad, el Analista deberá realizar la digitación en la base de datos del IDEAM.

9. DIAGRAMA

Ver anexo 1.

10. DOCUMENTOS DE REFERENCIA Y BIBLIOGRAFÍA

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 4110 B. 22ed., New York, 2012. Capitulo 4110B.
- Instructivo Lavado material de vidrio.
- Disposición final de residuos.
- Manual de Higiene, Salud Ocupacional y Seguridad en el Laboratorio.
- Manual aseguramiento de calidad.

 <p>IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales</p>	INSTRUCTIVO DE ENSAYO. DETERMINACIÓN DE ANIONES (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼) EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA CON SUPRESIÓN QUÍMICA DE LA CONDUCTIVIDAD DEL ELUYENTE. SM. 4110B.	Código: M-S-LC-I035
		Versión : 01
		Fecha: 14/12/2017
		Página: 14 de 15

- verificación y auditoria de datos analíticos
- Lineamientos de control de calidad analítica.

11. HISTORIAL DE CAMBIOS

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN
01	14/12/2017	Creación del documento con base a la nueva estructura del SGI.

ELABORO: Luz Adriana Ruiz Araujo Contratista Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental	REVISÓ: Carlos Martín Velásquez Ramírez Contratista Líder Técnico Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental	APROBO: Nelson Omar Vargas Martínez Subdirector de Hidrología
--	---	---

ANEXO 1. Diagrama

