

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3142:1995**

**AGUAS NATURALES,
INDUSTRIALES Y RESIDUALES.
DETERMINACIÓN DE ANIONES
POR CROMATOGRFÍA IÓNICA**



PDVSA





PRÓLOGO

La Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN), creada en 1958, es el organismo encargado de programar y coordinar las actividades de Normalización y Calidad en el país. Para llevar a cabo el trabajo de elaboración de normas, la COVENIN constituye Comités y Comisiones Técnicas de Normalización, donde participan organizaciones gubernamentales y no gubernamentales relacionadas con un área específica.

La presente norma fue elaborada por el Comité Técnico de Normalización CT4: Petróleo, Gas y sus Derivados, por el Subcomité Técnico SC5: Métodos de Ensayo a través del convenio de cooperación suscrito entre Petróleos de Venezuela, S.A. (PDVSA) y FONDONORMA, siendo aprobada por la COVENIN en su reunión N° 131 de fecha 08-02-95.

En la elaboración de esta norma participaron las siguientes entidades: UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, MINISTERIO DEL AMBIENTE, SIDOR, CORPOVEN,S.A., INTEVEP, S.A., LAGOVEN, S.A., MARAVEN, S.A., MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS, PETRÓLEOS DE VENEZUELA, S.A. (PDVSA).

Esta norma coincide en todas sus partes con la norma PDVSA 7157



**NORMA VENEZOLANA
AGUAS NATURALES, INDUSTRIALES Y
RESIDUALES. DETERMINACIÓN DE ANIONES POR
CROMATOGRAFÍA IÓNICA.**

**COVENIN
3142:1995**

1 OBJETO

1.1. Esta Norma Venezolana establece el método para la determinación secuencial de los iones fluoruro, cloruro, nitrito, orto-fosfato, fosfato, bromuro, nitrato y sulfato en aguas por la técnica de cromatografía iónica.

1.2. Este método es aplicable a aguas naturales, potables, residuales e industriales (enfriamiento y calderas).

1.3. Se pueden determinar concentraciones tan bajas como de 0,5 mg/L dependiendo de los aniones que se vayan a cuantificar, de la matriz de la muestra y de las condiciones instrumentales usadas.

1.4. El límite superior de este método depende de la concentración total del ion de interés y puede ser determinado experimentalmente de acuerdo al punto A.1 del anexo A. Estos límites pueden ser extendidos aplicando una dilución apropiada o reduciendo el volumen de inyección de la muestra.

1.5. Los intervalos de concentración para los cuales ha sido aplicado este método son los siguientes:

Fluoruro	0,5 a 10,0 mg/L.
Cloruro	0,5 a 10,0 mg/L.
Nitrito-N	1,0 a 10,0 mg/L.
Bromuro	1,0 a 10,0 mg/L.
Nitrato-N	1,0 a 10,0 mg/L.
Orto-Fosfato	1,0 a 10,0 mg/L.
Sulfato	1,0 a 10,0 mg/L.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquéllos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

COVENIN 2634-89 Aguas naturales, industriales y residuales. Definiciones.

COVENIN 2709-90 Aguas naturales, industriales y residuales. Procedimientos para el muestreo.

COVENIN 3009-93 Especificaciones de agua para reactivos.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta Norma Venezolana se aplican las siguientes definiciones:

3.1 **Columna separadora:** Es la columna de intercambio iónico utilizada para separar los iones de interés, de acuerdo a sus tiempos de retención característico.

3.2 **Columna protectora:** Colocada antes de la columna separadora, a fin de proteger a esta de partículas y especies que pueden ser retenidas irreversiblemente.

3.3 **Mecanismo de supresión químico:** Dispositivo que es colocado entre la columna separadora y el detector. Tienen como propósito inhibir la respuesta del detector a los constituyentes iónicos presentes en el eluyente.

3.4 **Eluyente:** Es la fase móvil iónica empleada para transportar la muestra a través del sistema.

3.5 **Resolución:** Es la capacidad de la columna para separar los constituyentes de la muestra bajo condiciones específicas de ensayo.

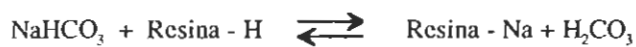
3.6 **Solución regenerante:** Es la solución que se pasa periódicamente a través del mecanismo de supresión químico con el fin de desplazar los iones del eluyente que se han acumulado en el mismo.

4 RESUMEN DEL MÉTODO

Se inyecta una alícuota de la muestra filtrada en el cromatógrafo iónico. La muestra es empujada a través de las columnas de intercambio por el eluyente que es impulsado por la bomba de alta presión. Los iones se separan en función de su afinidad relativa con los puntos de intercambio de la resina. El flujo de líquido puede pasar directamente a un detector de conductividad eléctrica o a un mecanismo de supresión químico.

El mecanismo de supresión químico puede tratarse de una columna, fibra o membrana, basados en intercambiadores catiónicos. Ellos son continuamente regenerados por un flujo de ácido sulfúrico diluido.

Este mecanismo reduce el fondo de conductividad del eluyente a un nivel despreciable al sustituir los cationes del eluyente por iones hidrógeno obteniéndose un ácido débil a la salida del mecanismo supresor, como se ilustra con los siguientes ejemplos:



Los aniones separados en su forma ácida son detectados en una celda de conductividad eléctrica.

Los aniones se identifican en base a su tiempo de retención por comparación con patrones conocidos. La cuantificación se hace midiendo la altura o el área del pico del ión correspondiente y comparándola con una curva de calibración generada a partir de patrones de concentración conocida.

5 EQUIPOS

5.1 Cromatógrafo iónico: El cromatógrafo debe tener los componentes que se indican en la figura 1 y se describen a continuación:

5.1.1 Reservorio del eluyente y solución regenerante.

5.1.2 Bomba de flujo constante. Con capacidad de bombeo de 1 mL/min a 3 mL/min y presiones hasta 2000 psi.

5.1.3 Válvula de inyección. Con un lazo de inyección que acepta una cantidad exacta de la muestra. El lazo más comúnmente utilizado es de 100 μ l. Lazos de gran volumen usualmente originan ensanchamiento de los picos. Lazos con un volumen mayor a 1 mL conducen a sobrecarga de la columna y a respuestas no lineales.

5.1.4 Columna protectora. Columna de intercambio iónico, cuyo material es igual al de la columna separadora.

5.1.5 Columna separadora. Columna de intercambio aniónico capaz de separar los aniones desde el fluoruro hasta el sulfato, de manera similar a la separación mostrada en la figura 2.

5.1.6 Mecanismo de supresión químico. Si es necesario se puede usar fibra, membrana u otra columna. Los dispositivos de fibras o membranas basados en

intercambiadores catiónicos son regenerados continuamente mediante un flujo con ácido sulfúrico diluido. En caso de utilizar columnas supresoras deben regenerarse regularmente, ya que su capacidad se agota lentamente.

5.1.7 Detector. De conductividad eléctrica con compensador de temperatura, bajo volumen y capacidad para leer de 0 μ S/cm a 1000 μ S/cm en una escala lineal.

5.1.8 Registrador, integrador, computador. Compatible con la señal de salida del detector, capaz de registrar la respuesta del detector en función del tiempo, con la finalidad de medir área o altura de pico.

5.1.9 Tubería plástica o teflón (PTFE).

5.2 Balanza análtica.

5.3 Desecador

5.4 Horno

6 REACTIVOS Y MATERIALES

6.1 Pureza del agua. A menos que se indique lo contrario deberá utilizarse agua tipo II de acuerdo a las especificaciones de la Norma Venezolana COVENIN 3009. La vida de la columna puede ser prolongada pasando agua tipo II a través de un filtro de 0, μ m previo a su uso. La pureza del agua debe ser verificada usando este método de ensayo.

6.2 Bromuro de sodio (NaBr) grado analítico.

6.3 Cloruro de sodio (NaCl) grado analítico.

6.4 Fluoruro de sodio (NaF) grado analítico.

6.5 Nitrato de sodio (NaNO₃) grado analítico.

6.6 Nitrito de sodio (NaNO₂) grado analítico.

6.7 Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (d.r 1,84)

6.8 Fosfato ácido de potasio (KH₂PO₄) grado analítico.

6.9 Sulfato de sodio (Na₂SO₄) grado analítico.

6.10 Bicarbonato de sodio (NaHCO₃) grado analítico.

6.11 Carbonato de sodio (Na₂CO₃) grado analítico.

6.12 Soluciones patrones concentradas.

6.12.1 Solución patrón de bromuro. (1000 mg/L). Se seca bromuro de sodio por 6 h a 150 °C y se enfría en un desecador. Se disuelven en agua 1,2877 g de la sal seca y se diluye a 1 L con agua.

6.12.2 Solución patrón de cloruro. (1000 mg/L). Se seca cloruro de sodio por 6 h a 600 °C y se enfría en un desecador. Se disuelven en agua 1,6484 g de la sal seca y se diluye a 1 L con agua.

6.12.3 Solución patrón de fluoruro. (1000 mg/L). Se disuelven en agua 2,2101 g de fluoruro de sodio y se diluye a 1 L con agua. Se conserva en frasco plástico.

6.12.4 Solución patrón de nitrato. (1000 mg/L). Se seca nitrato de sodio a 105 °C por 48 h. Se disuelven en agua 1,3708 g de la sal seca y se diluye a 1 L con agua.

6.12.5 Solución patrón de nitrito. (1000 mg/L). Se seca nitrito de sodio en un desecador conteniendo ácido sulfúrico concentrado. Se disuelven en agua 1,4997 g de la sal seca y se diluye a 1 L con agua. Se conserva en un a botella de vidrio esterilizada. Se refrigera (véase la nota 1).

NOTA 1 - El nitrito es un ión fácilmente oxidable, especialmente en presencia de humedad, por lo que se recomienda usar soluciones recién preparadas. Los recipientes para conservar las soluciones de nitrito se esterilizan por calentamiento durante 1 h a 170 °C en un horno de aire.

6.12.6 Solución patrón de fosfato. (1000 mg/L). Se disuelven en agua 1,4329 g de fosfato ácido de potasio y se diluye a 1 L con agua.

6.12.7 Solución patrón de sulfato. (1000 mg/L). Se seca sulfato de sodio por 1 h a 105 °C y se enfría en un desecador. Se disuelven 1,4786 g de la sal seca en agua y se diluye a 1 L con agua.

6.13 Patrones de calibración para aniones. Para construir la curva de calibración se deben utilizar un mínimo de tres patrones y un blanco. Patrones multi-anión se pueden preparar a partir de soluciones concentradas de los aniones de interés. Estos patrones deben ser preparados en el momento del análisis. Para la calibración la concentración de los tres patrones dependerá de los niveles esperados en la muestra. La tabla 1 puede servir de guía para la preparación de ellos.

6.14 Solución de eluyente. Se disuelven 0,4032 g de bicarbonato de sodio (2,4 mM) y 0,3652 g de carbonato de sodio (2,2 mM) en 2 L de agua tipo II.

Otros eluyentes pueden también conducir a una resolución aceptable. En caso de utilizarse otros eluyentes diferentes a

la mezcla bicarbonato-carbonato, puede cambiar el orden de elución de los aniones a los indicados en la figura 2.

NOTA 2 - La mezcla bicarbonato-carbonato es un medio favorable para el crecimiento de algas. No deberá mantenerse por períodos mayores a un mes.

6.15 Solución regenerante. (25 mM H₂SO₄) Si el sistema utiliza un mecanismo de supresión químico de fibra o membrana, se regenera con una solución de ácido sulfúrico preparada por dilución de 3 mL de ácido sulfúrico concentrado en 4 L de agua.

6.16 Jeringas plásticas. De capacidad 3 mL.

NOTA 3 - Muchas de las jeringas plásticas desechables son rotuladas como "estériles". Esto no implica obligatoriamente que están libres de aniones, por lo tanto este tipo de jeringas deben ser lavadas primero con agua tipo II, luego con la muestra o el patrón, antes de ser utilizadas, a objeto de minimizar la contaminación.

7 MUESTREO

7.1 Se toma la muestra según el procedimiento indicado en la Norma Venezolana COVENIN 2709 y se conserva según lo indicado en la tabla 2.

7.2 Si la muestra contiene partículas, se pasa a través de un filtro de 0,22 µm antes del análisis, para evitar ensuciar u obstruir las columnas.

7.3 Se analizan las muestras tan pronto como sea posible después de su recolección. Para la determinación de los iones nitratos, nitritos o fosfatos, preservar las muestras a 4 °C.

8 INTERFERENCIAS

8.1 Cloruro y nitrito son interferentes potenciales debido a que el tiempo de elución de ellos es bastante cercano. Si ambos iones han de ser cuantificados se recomienda que ninguno de ellos esté presente en una relación mayor o igual de 1:10.

8.2 Al igual que en otros tipos de cromatografía, si uno de los componentes de la muestra está presente a niveles muy altos, puede provocar interferencia al enmascarar el pico de interés, debido a la presencia de una señal muy intensa del interferente en el cromatograma. Este tipo de interferencia normalmente es minimizada por dilución de la muestra (véase punto A.1 del anexo A). Sin embargo, se debe tener precauciones de no diluir el analito por debajo del límite de detección.

8.3 El agua utilizada para diluir las muestras ocasiona una depresión o pico negativo al comienzo del cromatograma, debido a que la conductividad del agua es menor en relación al eluyente. Esta depresión generalmente se presenta antes de la señal del ión fluoruro, de allí que cualquier pico de interés que eluya cerca de esta depresión, debe ser suficientemente resuelto para garantizar la cuantificación.

Algunas técnicas sugeridas para eliminar esta depresión se describen en el punto A.2 del anexo A.

8.4 La determinación de fluoruros puede verse afectada por la señal negativa del agua de la muestra, por iones de ácidos orgánicos (formiato, acetato, propionato u otros) que puedan estar presentes en la muestra y por iones carbonatos provenientes del eluyente. Esta última interferencia puede ser minimizada por dilución del eluyente hasta que se obtenga la separación entre el fluoruro y el carbonato. Esto puede implicar un aumento en los tiempos de retención, particularmente para el ión sulfato.

9 PROCEDIMIENTO

9.1 Calibración.

9.1.1 **Determinación de los tiempos de retención.** El tiempo de retención de cada anión se determina inyectando una solución patrón que contenga sólo el anión de interés y registrando el tiempo requerido para que aparezca un pico en el cromatograma. Los tiempos de retención varían con las condiciones instrumentales y la temperatura, así como por la concentración de los iones presentes y por la composición del eluyente usado. También pueden variar de una columna a otra. En la figura 2 se muestra un ejemplo de orden de elución. Este cromatograma se obtuvo bajo las condiciones instrumentales indicadas en la tabla 3.

9.1.2 Para definir los tiempos de retención se preparan patrones individuales como se indica en la tabla 4 y se analiza cada patrón de acuerdo al punto 9.2. Se anota el tiempo en minutos para cada pico que aparece en el cromatograma.

NOTA 4 - Algunos analistas han encontrado grandes desplazamientos en el tiempo de retención para el ión nitrato, asociado con cambios en la concentración de este ión. Si esto ocurre deben tomarse precauciones para asegurar la integración del pico correcto.

9.1.3 La calibración del instrumento se realiza inyectando blanco y patrones en el intervalo de concentración que se muestra en la tabla 1 para cada ión.

Dichos intervalos se presentan a modo de indicación general. A juicio del analista se harán las modificaciones necesarias a objeto de que el intervalo de calibración utilizado corresponda con la concentración de los iones de interés en la muestra.

9.1.4 Se construye la curva de calibración relacionando el área o la altura del pico cromatográfico, con la concentración del ión correspondiente del patrón inyectado.

9.2 Técnica de ensayo.

9.2.1 Se acondiciona el instrumento como lo indique el fabricante.

9.2.2 El ajuste del rango del detector normalmente varía entre 1 μ S/cm a 30 μ S/cm. Este ajuste se hará dependiendo de la concentración de los aniones en la muestra.

9.2.3 Se equilibra el sistema bombeando eluyente a través de las columnas hasta tener una línea de base estable. Por medio de los controles correspondientes se procura reducir al máximo la señal producida por el eluyente en el detector. Se inyectan el blanco, los patrones y muestras a través de la válvula de inyección, obteniendo un cromatograma en cada caso. Las muestras serán diluidas cuando así se requiera para ajustar la señal de interés al intervalo de calibración utilizado.

Un cromatograma típico se muestra en la figura 2. En la tabla 3 se indican las condiciones instrumentales utilizadas para obtener esta separación.

10 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

A partir de la curva de calibración obtenida se relaciona el área o la altura del pico del ión de interés y se calcula la concentración del ión en la muestra inyectada, expresando el resultado en mg/L. Si la muestra se diluye, se debe corregir el valor obtenido por el factor de dilución correspondiente como se indica a continuación:

$$\text{Concentración del anión, mg/L} = A \times F$$

donde:

A es la concentración leída de la curva de calibración, mg/L.

F es el factor de dilución.

11 INFORME

El informe deberá contener como mínimo lo siguiente:

- 11.1 Fecha de realización del ensayo.
- 11.2 Identificación del analista.
- 11.3 Realizado de acuerdo con la Norma Venezolana COVENIN 3142.
- 11.4 Identificación de la muestra.
- 11.5 Resultados parciales y/o finales.

12 PRECISIÓN

La precisión de este método no ha sido determinada.

13 TIEMPO DE ANÁLISIS

- 13.1 El tiempo requerido para la ejecución de un análisis es de 4,0 h.
- 13.2 Las horas-hombres requeridas para la ejecución de un análisis son 2,5.

BIBLIOGRAFIA

ASTM D 4327- 91 *Standard Test Method for Anions in Water by Ion Chromatography*; Annual Book for ASTM Standards. Vol. 11.01, 1993.

Tabla 1 - Preparación de soluciones patrones para la calibración

Anión	Intervalo Alto (mg/L)	Intervalo Medio (mg/L)	Intervalo Bajo (mg/L)
F ⁻	10	1,0	0,5
Cl ⁻	10	1,0	0,5
NO ₂ ⁻	10	2,0	1,0
PO ₄ ⁻³	10	5,0	1,0
Br ⁻	10	5,0	1,0
NO ₃ ⁻	10	5,0	1,0
SO ₄ ⁻²	10	5,0	1

NOTA - Estos valores se presentan solo como referencia. Se deben adecuar a las condiciones analíticas específicas de trabajo tales como: sensibilidad del detector, volumen de inyección, concentración del ión esperado.

Tabla 2 - Condiciones de conservación y preservación de muestras de agua

Ión	Recipiente	Conservación o Preservación	Tiempo Máximo de Estabilidad
F ⁻	P	No requiere	28 días
Cl ⁻	P, V	No requiere	-
NO ₂ ⁻	P, V	Analizar tan pronto como sea posible, o refrigerar a -20 °C	Ninguno
Br ⁻	P, V	No requiere	28 días
NO ₃ ⁻	P, V	Analizar tan pronto como sea posible, o refrigerar a -20 °C	48 horas
SO ₄ ⁻²	P, V	Refrigerar	28 días
PO ₄ ⁻³	V	Para fosfatos disueltos se filtra inmediatamente, refrigerar	48 horas

NOTAS:
P : Plástico (polietileno o equivalente).
V : Vidrio.

Tabla 3 - Condiciones cromatográficas para la separación de los aniones mostrada en la figura 2.

Volúmen de inyección	100 μ L
Supresor químico	AMM5-1
Solución regenerante	25 Mm H_2SO_4
Flujo solución regerante	2,0 ml/min
Columna separadora	HPIC AS4
Eluyente	2,2 mM Na_2CO_3 -2,4 mM $NaHCO_3$
Flujo del Eluyente	1,5 mL/min
Presión	870 psi
Detector	Conductividad Eléctirca
Sensibilidad del detector	10 μ S

Tabla 4 - Preparación de las soluciones patrones para la determinación de los tiempos de retención

Solución Concentrada (1000 mg/L)	Volumen de solución concentrada por cada 1L de agua (mg/L)	Concentración de anión (mg/L)
F ⁻	4	4
Cl ⁻	4	4
NO ₂ ⁻	10	10
PO ₄ ⁻³	50	50
Br ⁻	10	10
NO ₃ ⁻	30	30
SO ₄ ⁻²	50	50

ANEXO A

A.1 DETERMINACION DEL INTERVALO DE CONCENTRACION DE IONES PARA EL METODO DE ENSAYO

El intervalo superior de concentración de iones de esta prueba por volumen inyectado, varía dependiendo del tipo de muestra y está limitado por la capacidad de la columna separadora. Si la fuerza iónica de la muestra a ser analizada sobrepasa la capacidad de la columna, los iones de interés no serán separados como se indica en la figura 2. Por otra parte, los tiempos de retención serán menores a medida que la fuerza iónica de la muestra aumenta. El límite superior del método de ensayo para los iones de interés en la matriz de la muestra, puede ser determinado por el procedimiento siguiente:

El procedimiento está definido para columnas comercialmente disponibles.

A.1.1 Se desvía el eluyente hacia el sistema de supresión química (sin incluir la columna separadora) e inyectar 100 μ L de una solución de cloruro de sodio de concentración 5,8 mg/L (0,01 meq). Esto representa el 10 % de la capacidad de la columna separadora, la cual es de 0,1 meq. Se anota la conductividad

A.1.2 Se inyecta 100 μ l de la muestra problema (sin pasar sobre la columna separadora). Se anota la conductividad.

A.1.3 Si la conductividad anotada en A.1.2 es menor o igual a la conductividad registrada en A.1.1, entonces la capacidad de la columna separadora no ha sido excedida.

A.1.4 Si la conductividad anotada en A.1.2 es mayor a la conductividad del cloruro de sodio anotada en A.1.1, entonces la muestra debe ser diluída antes de inyectarla sobre el cromatógrafo iónico.

A.2 TECNICA PARA ELIMINAR LA SEÑAL NEGATIVA DEL AGUA.

A.2.1 Un método para eliminar la señal negativa del agua consiste en la introducción de concentraciones de carbonato y bicarbonato en la muestra, cercanas a las del eluyente utilizados en el análisis. El ajuste de la señal del fondo que origina la muestra se realiza de dos modos diferentes:

A.2.1.1 En caso de ser necesario la dilución de la muestra, esta deberá realizarse con el eluyente

A.2.1.2 Añada el equivalente de 1 mL del eluyente concentrado (la concentración debe ser 100 veces mayor que la de uso común en el análisis) por cada 100 mL de muestra.

A.2.2 Los patrones de calibración deben ser preparados como se indica en el punto A.2.1.2. Es importante preparar un blanco utilizando el agua tipo II y el eluyente (100:1) para compensar cualquier impureza aniónica presente.

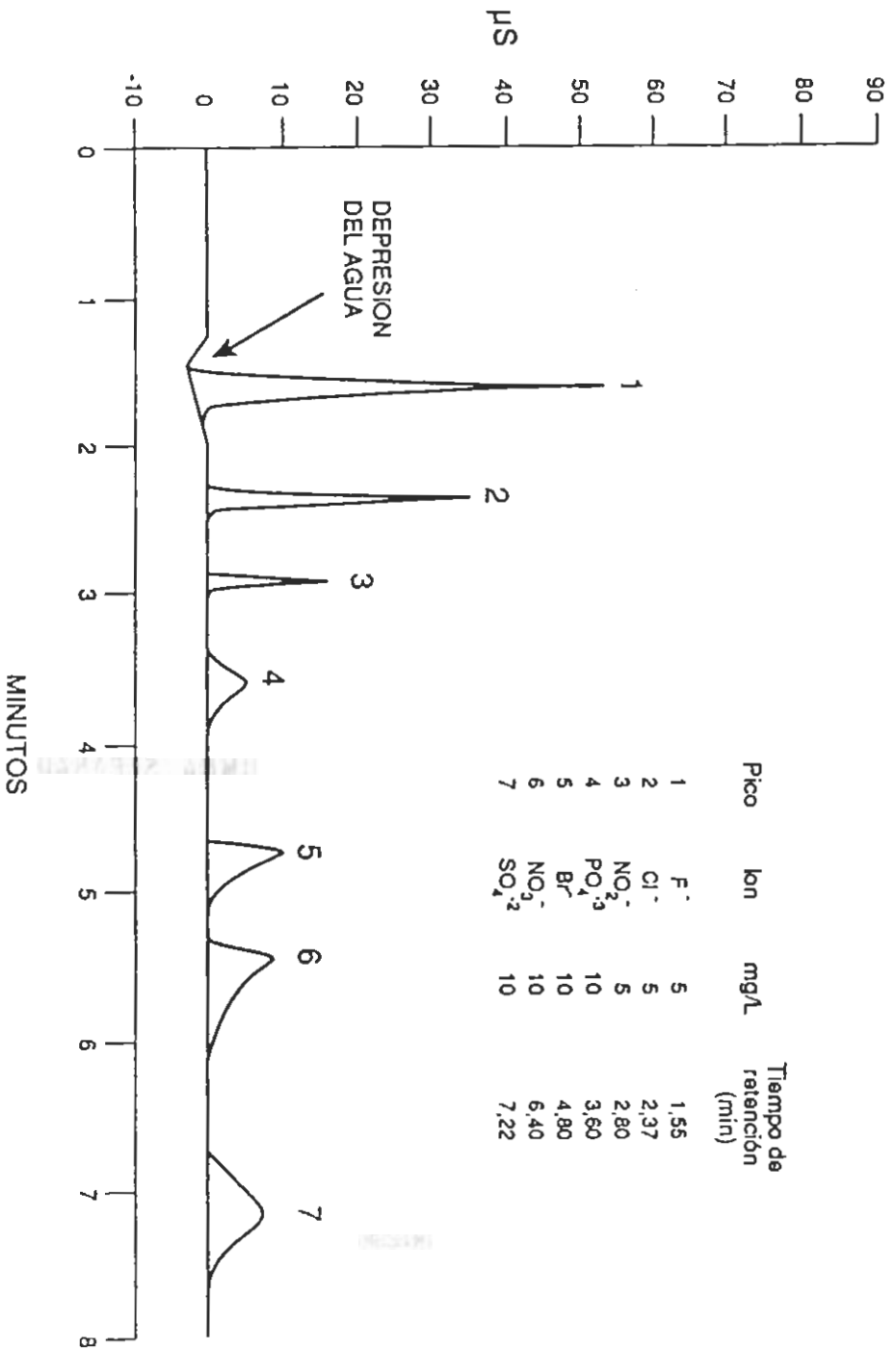


Fig. 2 CROMATOGRAMA TIPICO DE UNA MUESTRA

DIRECCION DEL FLUJO DE LIQUIDO

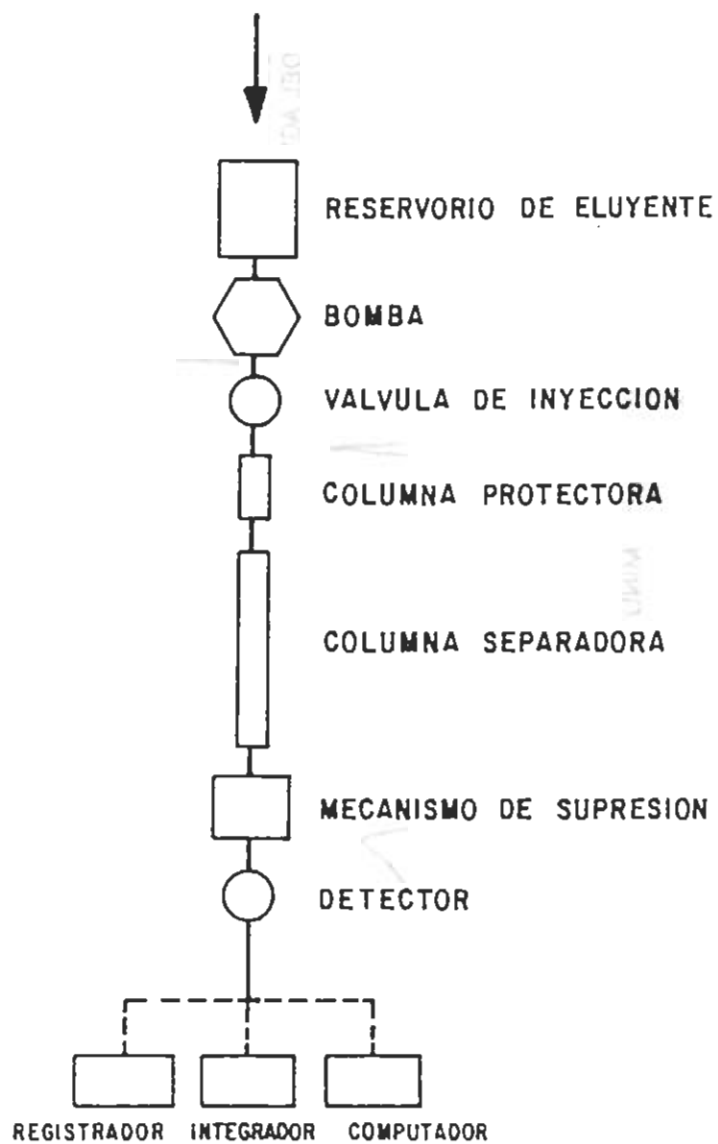


FIG. 1. ESQUEMA DE UN CROMATOGRFAO IONICO.

COVENIN
3142:1995

CATEGORÍA
C

COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS

publicación de:



I.C.S: 13.060.40

I.S.B.N: 980-06-1448-6

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS

Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Agua natural, agua residual, agua industrial, anión, cromatografía iónica.