



1. Objetivo

Establecer la metodología para la cuantificación de los aniones Fluoruro, Cloruro, Bromuro, Nitrato y Sulfato, por cromatografía iónica empleando como método de referencia el EPA 9056A v1 (2007).

2. Alcance

El instructivo inicia con la preparación de las muestras y la iniciación del cromatógrafo iónico y termina con la generación del reporte de resultados.

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 fuentes de agua superficial y agua lluvia.: 0.10– 50 mg F⁻ /L, 0.10– 50 mg Br⁻ /L. 0.10– 50 mg Cl⁻ /L, 0.023 – 11,3 mg N-NO₃⁻ /L, 0.10 – 50 mg SO₄⁻ /L.

3. Definiciones

Blanco de reactivos o Blanco de Método (MB o BK): Muestra de agua tipo reactivo que no contiene por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, contiene los mismos solventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico

Blanco de laboratorio fortificado (LBF): muestra de agua grado 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. Los LFB son los estándares de control de cada una de las técnicas analíticas. Esta solución la prepara el analista a partir de una solución patrón de mayor concentración o de un estándar puro. El estándar control se lee junto con el lote de muestras para verificar si la lectura instrumental de las muestras se puede considerar aceptable.

Duplicado de muestra: es otra alícuota de la misma muestra, tomada cuando la muestra ha sido homogenizada convenientemente. Seleccione aleatoriamente muestras de rutina para ser analizadas dos veces. Independientemente prepare y analice muestras duplicadas.



Muestra de Matriz fortificada de Laboratorio: (LMF): Es una muestra natural o real a la cual se le agrega una cantidad conocida de analito (s) de interés antes de la preparación de la muestra. Se utiliza para evaluar la recuperación del analito en una matriz de la muestra.

Método: Un método contiene todas las informaciones necesarias para el registro de datos, integración, evaluación de pico y cálculo de resultados. Puede considerarse como armazón del cromatograma, es decir, como cromatograma sin datos. Los métodos se memorizan como Archivos del método (*.mtw) en el directorio Methods. Cada sistema está enlazado a un método. Este método se llama método del proceso (Processing method) y se abre automáticamente al iniciar una nueva determinación

Supresor de ionización: El cromatógrafo iónico METROHM contiene la unidad de supresión de ionización denominada el Metrohm Suppressor Module (MSM). Este módulo sirve para bajar la conductividad de la solución de elución del sistema para que la conductividad de los analitos se incremente con respecto a la señal del eluyente en el que se encuentran inmersos. El módulo se compone de un total de 3 unidades de supresión que se utilizan por turnos (1) para la supresión, (2) se regeneran con solución de regeneración y (3) se lavan con agua ultrapura o eluyente suprimido. Para registrar cada cromatograma nuevo bajo condiciones similares, normalmente se trabaja con una unidad de supresión recién regenerada y limpiada.

CI: Cromatografía iónica.

CAL: Estándar de calibración

LDM: Limite de detección del Método.

MF: Solución de matriz fortificada

ND: No determinado

LBF: Blanco de laboratorio fortificado.

4. Documentos relacionados en el SGI

- M-S-LC-I051 Instructivo de aseguramiento de calidad analítica



- M-S-LC-I015 Instructivo de lavado de material de vidrio y plástico
- SLC-I010 Instructivo manejo cromatógrafo iónico METROHM COMPACT 930 IC
- M-S-LC-I004 Instructivo de toma y preservación de muestras sedimentos y agua para la red de monitoreo de calidad de IDEAM
- M-S-LC-F039 Formato solicitud de reactivos, vidriería y materiales.
- SLC-F064 Control de preparación de soluciones.
- SLC-F007 Control diario del manejo de equipos.
- SLC-F054 Captura de datos primarios

5. Descripción metodológica del tema a desarrollar

6.1 Aspectos de seguridad y salud en el trabajo

Al igual que toda labor llevada a cabo en un laboratorio químico, es necesario conocer las sustancias peligrosas con las que se puede tener contacto y los protocolos a seguir en caso de emergencia. Para la operación del COMPACT IC 930 empleado en la cuantificación de aniones, se requiere una solución 100 mM de H_2SO_4 que puede causar quemaduras leves o irritación. Por este motivo es necesario el uso de guantes de nitrilo y gafas de seguridad durante todo el procedimiento analítico.

Existen 4 componentes móviles considerados como de uso riesgoso para el operario del instrumento:

Tabla 1. Componentes móviles del cromatógrafo considerados de uso riesgoso.

Componente	Riesgo	Prevención
Contenedor de residuos peligrosos	Ambiental: Derrame Físico: Golpe. Químico/biológico: Irritación por contacto con remanentes de la solución de regeneración. Contaminación por contacto con restos de muestra.	Evite que el contenedor se llene más de un 90% de su capacidad. Emplee guantes de nitrilo y gafas de seguridad cada vez que cambie el contenedor de residuos.



Componente	Riesgo	Prevención
Bomba peristáltica 1 (cromatógrafo iónico)	Físico: Aplastamiento Químico: Irritación por contacto con la solución de regeneración	Cada vez que requiera intervenir la bomba o su manguera verifique que se encuentra apagada. Emplee guantes de nitrilo y gafas de seguridad cada vez que cambie la manguera. Prepare una toalla absorbente para retirar cualquier remanente de la solución de regeneración cuando desconecte las mangueras.
Bomba peristáltica 2 (automuestrador)	Físico: Aplastamiento Químico/Biológico: contaminación con muestra.	Cada vez que requiera intervenir la bomba o sus mangueras verifique que se encuentra apagada.
Aguja de inyección	Físico: Perforación Daño: Ruptura de la aguja de inyección.	Cada vez que vaya a cambiar el recipiente especial (contenedor de agua de lavado) verifique que no haya una secuencia activa o una inyección en proceso.

Fuente: Metrohm, 2017.

- **Bomba peristáltica 1:** Ubicada en el cromatógrafo iónico es la bomba que impulsa la solución de regeneración del supresor de ionización H_2SO_4 .

6.2 Equipos, reactivos y materiales

6.2.1 Equipos:

- Cromatógrafo iónico Metrohm Compact IC 930

Consideraciones iniciales para la operación del cromatógrafo iónico:

Encienda el instrumento, encienda el computador, verifique que las mangueras están conectadas. Verifique que los reservorios tienen una cantidad suficiente de fase móvil y solución regeneradora. Empezar la estabilización. Debe haber un flujo continuo de fase móvil a través del sistema. Verifíquelo observando la salida a residuos que debe gotear a 3-5 gotas por segundo.



Para más información sobre el uso del instrumento y su software remítase al instructivo del instrumento Metrohm Compact IC 930.

6.2.2 Materiales:

- Balón aforado de 2 l
- Balón aforado de 1 l
- Balón aforado de 100 ml
- Balón aforado de 50 ml
- Balón aforado de 25 ml
- Vaso de precipitados de 600 ml
- Vaso de precipitados de 150 ml
- Vaso de precipitados de 50 ml
- Vaso de precipitados de 20 ml
- Pipeta aforada 10 ml
- Pipeta aforada 5 ml
- Pipeta aforada 2 ml
- Pipeta aforada 1 ml
- Espátula de acero inoxidable
- Agitador magnético
- Plancha de agitación
- Frasco lavador
- Membrana de filtración de 0,20 μm de tamaño de poro
- Columna Metrosep A Supp 5 – 100/4.0 (dimensiones: 100 mm x 4 mm, tamaño de partícula 5 μm)

6.2.3 Reactivos:

- **Solución de regeneración (Ácido sulfúrico 100Mm):** Colocar aproximadamente 400 ml de agua tipo I en un balón aforado de 1 l. Tomar 2,8 ml de ácido sulfúrico al 98% y llevarlo al balón de 1 l. Completar a volumen con agua tipo I. Homogeneizar por inversión manual.
- **Agua desionizada Tipo I:** <0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de resistividad
- **Solución eluente (1,7 mM NaHCO₃/1,8 mM Na₂CO₃):** Pesar 0,2856g de bicarbonato de sodio y 0,3816 g de carbonato de sodio en un vaso de precipitados de 150 ml y adicionar 80 ml de agua tipo I. Agregar agitador magnético y colocar sobre plancha de agitación. Agitar hasta disolución de

las sales y transferir cuantitativamente a un balón aforado de 2 l. Aforar con agua tipo I y homogeneizar por inversión manual.

- **Solución estándar de aniones mixta (1000 mg/l):** disuelva las sales de cada analito, referenciadas en la siguiente tabla en un volumen final 100 ml:

Tabla 2. Pretratamiento y preparación de las sales para las soluciones mixta

Anión	Sal	Pretratamiento sal	Peso (g)
Bromuro	Bromuro de sodio NaBr	Secar 6 h a 150°C	0,1288
Cloruro	Cloruro de sodio NaCl	Secar 1 h a 600°C	0,1648
Fluoruro	Fluoruro de sodio NaF	Ninguna	0,2210
Nitrato	Nitrato de sodio NaNO ₃	Secar a 105°C por 24h	0,1371
Nitrito*	Nitrito de sodio NaNO ₂	Desecador con H ₂ SO ₄ hasta peso constante	0,1433
Fosfato*	Fosfato ácido de sodio NaHPO ₄	Ninguna	0,1479

*Analitos identificados en el programa de separación cromatográfica pero excluidos del alcance del método.

Fuente: Propia 2024.

La preparación de esta solución se registra en el formato "Control de preparación de soluciones" SLC-F064.

Solución estándar de aniones CERTIPUR IC multielement: Fluoruro (100 mg/L), cloruro (250 mg/L), sulfato (500 mg/L), nitrato (500 mg/L) y fosfato (1000 mg/L).

6.3 Limitaciones e interferencias

Algunas de las limitaciones e interferencias comunes de la cromatografía iónica en el análisis de aguas superficiales son las siguientes:

1. Interferencia de la matriz: La presencia de iones en la matriz de la muestra puede interferir en la separación y detección de los iones de interés. Esto puede afectar la precisión y sensibilidad de la cromatografía iónica.
2. Problemas de retención: Algunos iones pueden retenerse en la columna de intercambio iónico, lo que puede afectar la separación y la detección de otros iones.

3. Problemas de elución: La elución de algunos iones puede ser difícil debido a la competencia de otros iones que comparten la misma carga o el mismo sitio de intercambio iónico.
4. Efecto de la concentración: La concentración de los iones en la muestra puede afectar la resolución y la sensibilidad de la cromatografía iónica.
5. Contaminación cruzada: La contaminación cruzada entre las muestras puede afectar la precisión de los resultados de la cromatografía iónica.

Es importante tomar medidas adecuadas para minimizar el impacto de las interferencias y tener conocimiento sobre las que surjan de manera sistemática.

6.4 Control y aseguramiento de la calidad analítica

Según la EPA para fijar los objetivos de calidad de datos o en términos del laboratorio de calidad ambiental los criterios de control y aseguramiento de resultados se deben tener en cuenta los criterios de aceptación del proyecto para el cual se van emplear los resultados.

El laboratorio debe garantizar que existe plena confianza para la toma de decisiones enmarcadas en los criterios anteriores. Por este motivo a través de la confirmación de la metodología, se confirmaron límites de cuantificación de 0,10 mg/l para los siguientes aniones: sulfato, fluoruro, cloruro y bromuro. En el caso del anión nitrato debido a que se expresa como N-nitrato, el límite de cuantificación es de 0,023 mg N-NO₃⁻/l. A continuación, se muestran los cuadros con los resúmenes de los parámetros de confirmación por cada uno de los aniones.

Tabla 3. Parámetros de confirmación análisis de fluoruro

NOMBRE DEL METODO: ANIONES (F ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA			
FECHA DEL INFORME DE VERIFICACIÓN:			06/06/2023
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0.10	mg/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	20,8	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	7,59	%	Nivel de Concentración 2 mg/L
	5,98	%	Nivel de Concentración 20 mg/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	2,71	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	1,82	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	6,19	%	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	1.00 - 500	mg/L	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	93,4	%	Nivel de Concentración 2 mg/L
	102,4	%	Nivel de Concentración 20 mg/L (Agua lluvia)
	111,6	%	Nivel de Concentración 20 mg/L

Fuente: IDEAM. 2024

Tabla 4. Parámetros de confirmación análisis de cloruro

NOMBRE DEL METODO:	ANIONES (F ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA		
FECHA DEL INFORME DE VERIFICACIÓN:	06/06/2023		
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0.10	mg/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	34,61	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	5,11	%	Nivel de Concentración 2 mg/L
	5,30	%	Nivel de Concentración 20 mg/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	19,79	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	2,04	%	Nivel de Concentración 2 mg/L
	1,92	%	Nivel de Concentración 20 mg/L
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0,10 - 50	mg/L	Sin dilución de la muestra
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL METODO	1,0 - 500	mg/L	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	108	%	Nivel de Concentración 2 mg/L
	116	%	Nivel de Concentración 20 mg/L (Agua lluvia)
	102	%	Nivel de Concentración 20 mg/L

Fuente: IDEAM.2024

Tabla 5. Parámetros de confirmación análisis de bromuro

NOMBRE DEL METODO:	ANIONES (F ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA
--------------------	--



FECHA DEL INFORME DE VERIFICACIÓN:			06/06/2023
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0.10	mg/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	21,5	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	5,67	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	5,18	%	Nivel de Concentración 25 mg/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	0,50	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	3,12	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	0,77	%	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	1,0 - 500	mg/L	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	101	%	Nivel de Concentración 2 mg/L
	107	%	Nivel de Concentración 0,2 mg/L (Agua lluvia)
	103		Nivel de Concentración 20 mg/L

Fuente: IDEAM.2024

Tabla 6. Parámetros de confirmación análisis nitrato

NOMBRE DEL METODO:	ANIONES (F ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA		
FECHA DEL INFORME DE ESTANDARIZACIÓN:			06/06/2023
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0,023	mg/L N-NO ₃ ⁻	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	20,48	%	Nivel de Concentración 0.045 mg/L N-NO ₃ ⁻
	7,00	%	Nivel de Concentración 0.45 mg/L N-NO ₃ ⁻
	5,50	%	Nivel de Concentración 4.5 mg/L N-NO ₃ ⁻
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	2,57	%	Nivel de Concentración 0.045 mg/L N-NO ₃ ⁻
	0,85	%	Nivel de Concentración 0.45 mg/L N-NO ₃ ⁻
	1,91	%	Nivel de Concentración 4.5 mg/L N-NO ₃ ⁻
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0.023- 11	mg/L N-NO ₃ ⁻	Sin dilución de la muestra



INTERVALO DE APLICACIÓN DEL METODO.	DE	0.23 - 110	mg/L N-NO ₃ ⁻	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %		101	%	Nivel de Concentración 4.5 mg/L N-NO ₃ ⁻
		113	%	Nivel de Concentración 0,045 mg/L (Agua lluvia) N-NO ₃ ⁻
		102	%	Nivel de Concentración 0.45 mg/L N-NO ₃ ⁻

Fuente: IDEAM.2024

Tabla 7. Parámetros de confirmación análisis de sulfato

NOMBRE DEL METODO: ANIONES (F ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ y SO ₄ ⁼) EN AGUA POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA			
FECHA DEL INFORME DE VERIFICACIÓN:			06/06/2023
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACION
LIMITE DE DETECCION	0.10	mg/L	Corresponde al límite de cuantificación.
PRECISION EN TÉRMINOS DE %CV	32.79	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	4.06	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	0.411	%	Nivel de Concentración 25 mg/L
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	28,6	%	Nivel de Concentración 0.20 mg/L
	7,20	%	Nivel de Concentración 1 mg/L
	5,69	%	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	1,0 - 500	mg/L	Con una dilución de 10 veces
RECUPERACION EXPRESADO COMO %	117	%	Nivel de Concentración 2 mg/L
	122	%	Nivel de Concentración 0,2 mg/L (Agua lluvia)
	116	%	Nivel de Concentración 20 mg/L

Fuente: IDEAM. 2024

Por lo anterior y tomando como referencia el procedimiento de planeación propuesto por la EPA para definir los criterios de calidad, se puede decir que: Después de identificar los usuarios finales de los datos, sus requisitos de aplicabilidad, sus objetivos y las necesidades de cuantificación los requisitos mínimos de control de calidad para la metodología de cuantificación de los aniones Fluoruro, Cloruro, Nitrato y Sulfato por cromatografía iónica empleando el IC 930 son:

Tabla 8. Controles de calidad para el análisis de aniones por CI



Control de calidad	Preparación	Criterio
Blanco de método (BK)	El blanco de la metodología consiste en agua tipo 1 $\leq 0,055$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ de resistividad. Bajo estas condiciones un blanco típicamente muestra concentraciones menores al límite de cuantificación. Se debe incluir un blanco por lote de análisis entre una (1) y veinte (20) muestras.	En el cromatograma del blanco se revisa que no exista una señal en los mismos tiempos de retención del analito o de los analitos que se van a cuantificar. En caso de que se presente alguna señal en uno de los tiempos de retención del analito, se verificará que la concentración sea menor al 10% del límite de cuantificación reportado.
Blanco de laboratorio fortificado (LBF)	Para preparar los blancos de laboratorio fortificado tener en cuenta la tabla 12 y tabla 13 de este instructivo. Se deben analizar los LBF por cada lote de análisis entre una (1) y veinte (20) muestras.	Los valores de recuperación deben estar entre un 80-120% del valor esperado. Si el blanco de laboratorio fortificado no cumple con este criterio, se debe preparar de nuevo el control de procedimiento y se analiza una vez. Si el resultado sigue siendo inaceptable se debe solucionar la causa raíz de la falla y se vuelven a preparar las muestras para análisis.
Verificación inicial de la calibración (ICV)	Preparar la solución de Verificación inicial de la calibración (ICV) de acuerdo con la información que se encuentra en las tablas 12 y 13 de este instructivo. Se debe analizar esta solución en cada día de trabajo y cada 10 muestras.	Los valores de recuperación deben estar entre un 90-110% del valor esperado. Si el ICV no cumple con este criterio, se deben analizar y determinar las causas. Luego se vuelve a correr la calibración en el equipo antes de correr las muestras para análisis.



Verificación continua de la calibración (CCV)	Preparar la solución de Verificación continua de la calibración de acuerdo con la información que se encuentra en las tablas 12 y 13 de este instructivo. Se debe analizar esta solución en cada día de trabajo y cada 10 muestras.	Los valores de recuperación deben estar entre un 90-110% del valor esperado. Si el CCV no cumple con este criterio, se debe parar el análisis. Se determinan las causas y se corre la calibración del equipo. Las muestras analizadas después del último CCV aceptado se deben analizar nuevamente.
Duplicado de muestra	Servir dos veces las muestras seleccionadas en los tubos de plástico por lote entre 1 y 20 muestras. Tenga en cuenta que para obtener resultados reproducibles es necesario garantizar la homogeneidad de la muestra. Para esto agite antes de servirla.	El criterio de aceptación de la metodología establece que el porcentaje relativo de diferencia (%RPD) debe ser menor del 15% para concentraciones iguales o mayores a la mitad del rango de trabajo (≥ 25 mg/l) y menor al 50% para valores cercanos al LCM de cada analito ($\sim 0,1$ mg/l). A continuación, se muestra cómo se calcula: $\%PRD = \frac{ M - MD }{(M + MD)/2} \times 100$ %PRD: Porcentaje relativo de diferencia M: Resultado de la muestra MD: Resultado del duplicado de la muestra.



Matriz fortificada de Laboratorio	Para preparar las matrices fortificadas (MF), tenga en cuenta las tablas 12 y 13. Se debe hacer al menos una fortificación por cada lote de análisis entre 1 y 20 muestras.	La muestra fortificada es una muestra a la que se le adiciona una cantidad conocida de los analitos de interés. Debe usarse en cada lote de muestras con características comparables. $\%R = \frac{MF - M}{F} \times 100$ <p>%R: porcentaje de recuperación M: Resultado de la muestra. MF Resultado de la muestra fortificada F: Cantidad de analitos adicionada.</p> El porcentaje de recuperación deber estar entre 80-120% del valor esperado.
--	---	---

Fuente: IDEAM. 2024

6.5 Desarrollo

6.5.1 Principio del método.

La cromatografía iónica es una técnica mediante la cual una muestra acuosa es inyectada en una solución móvil que la arrastra a una columna de intercambio iónico. A medida que la muestra viaja a través de la columna, los analitos son retenidos temporalmente en la columna (fase estacionaria), vía fuerzas electrostáticas. Los analitos separados son identificados por comparación con una referencia a medida que van saliendo en un tiempo definido (tiempo de retención) de la columna de separación. La detección y cuantificación de estos compuestos se hace empleando un detector de conductividad.

Las condiciones del método cromatográfico son las que se reportan en la siguiente tabla:

Tabla 9. Condiciones de corrida del método cromatográfico

Variable	Especificación
Flujo fase móvil	1 ml/min
Volumen de muestra	10 ml
Volumen de inyección	20 µl
Tiempo de corrida	15 min
Columna cromatográfica	Metrosep A Supp 5-100/4.0
Fase móvil	Solución eluente (1,7 mM NaHCO ₃ / 1.8 mM Na ₂ CO ₃)

Fuente: IDEAM. 2024

Los tiempos de retención para cada uno de los aniones se presentan en la siguiente tabla de acuerdo con los resultados de la confirmación:

Tabla 10. Tiempos de retención para los aniones

Anión	Tiempo de retención (min)
Fluoruro	2,2 – 2,8
Cloruro	3,1 – 4,1
Bromuro	4,7 – 5,7
Nitrato	5,4 – 6,6
Sulfato	11,0 – 13,00

Fuente: IDEAM. 2024

6.5.2 Toma y preservación de muestras:

Para tomar y preservar de forma efectiva una muestra de agua superficial para el análisis de aniones se debe tener en cuenta lo que se describe en el "M-S-LC-I004 Instructivo de toma y preservación de muestras de sedimentos y agua superficial para la red de monitoreo de calidad del IDEAM. El tiempo y las condiciones de preservación de la muestra para los analitos se listan en la tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de la toma y preservación de muestras

Analito	Tipo de muestra	Volumen mínimo	Preservación	Tiempo de almacenamiento	Recipiente de almacenamiento
Cloruro	Acuosa	50 ml	≤6°C	28 días	PTFE, plástico, vidrio
Fluoruro	Acuosa	300 ml	≤6°C	28 días	PTFE, plástico



Nitrato	Acuosa	1000 ml	$\leq 6^{\circ}\text{C}$	48 horas	PTFE, plástico, vidrio
Sulfato	Acuosa	50 ml	$\leq 6^{\circ}\text{C}$	28 días	PTFE, plástico, vidrio
Bromuro	Acuosa	50 ml	$\leq 6^{\circ}\text{C}$	28 días.	PTFE, plástico, vidrio

Fuente: IDEAM. 2024

*Limpieza de vidriería y material de campo.

El rol del blanco es fundamental para controlar el desempeño del método. Por esta razón se debe retirar cualquier potencial interferencia del material empleado ya sea en la toma de la muestra y su almacenamiento como durante el proceso de cuantificación. El instructivo desarrollado por el laboratorio para la limpieza del material empleado en fosfatos (lavado con jabón libre de fosfatos seguido de una purga con agua desionizada) es adecuado para eliminar la mayoría de las interferencias. Las instrucciones de lavado del material se encuentran en el Instructivo de Lavado de material de vidrio y plástico M-S-LC-I015.

6.5.3 Ejecución de la técnica:

La mayoría de las fallas del sistema son de carácter hidrodinámico. Por eso, el periodo de iniciación del instrumento es vital para garantizar que se alcanzó una estabilización del flujo de la fase móvil y que el supresor de conductividad funciona adecuadamente. Verifique siempre que hay suficiente fase móvil y solución de restauración del sistema MSM antes de iniciar la estabilización del sistema.

A continuación, se muestran problemas comunes y su solución. Está tabla es una versión resumida con los problemas típicos encontrados en la operación del IC 930. Para una descripción más detallada véase el capítulo 6 del Manual 930 IC compat IC Flex.

Preparación de curva de calibración y controles de calidad:

Para preparar todos los patrones de la metodología se emplea como base el patrón mixto preparado a partir de las sales de cada anión, como se muestra en la sección 6.2.3 de este documento.

Tabla 12 Preparación de soluciones de calibración y blanco de laboratorio fortificado usando patrón mixto.

Patrón	Concentración (mg/l)	Volumen patrón (ml)	Concentración Patrón (mg/l)	Volumen final (ml)	Aforado
Patrón 1	1000	NA	NA	100	Agua tipo I
Patrón 2	100	10	1000	100	Agua tipo I
CAL1	0,10	10	1	100	Agua tipo I
CAL2	0,50	5	10	100	Agua tipo I
CAL3	1,0	10	10	100	Agua tipo I
CAL4	5,0	5	100	100	Agua tipo I
CAL5	10	10	100	100	Agua tipo I
CAL6	50	5	1000	100	Agua tipo I
CVI _{Nitrato}	3	3	100	100	Agua tipo I
CVI _{Sulfato}	8	4	50	100	Agua tipo I
CVI _{Cloruro}	8	4	50	100	Agua tipo I
CCV _{Nitrato}	2,0	10	10	50	Agua tipo I
CCV _{Sulfato}	20	2	1000	100	Agua tipo I
CCV _{Cloruro}	2,0	10	10	50	Agua tipo I
QC _{Sulfato}	2,0	10	10	50	Agua tipo I
QC _{Nitrato}	20	2	1000	100	Agua tipo I
QC _{Cloruro}	20	2	1000	100	Agua tipo I
MF	ND + 20	0,500	1000	25	Muestra
MF-D	ND + 20	0,500	1000	25	Muestra

Fuente: IDEAM. 2024

Cabe anotar que cuando se prepara la solución de Verificación de la calibración inicial (ICV) se debe tener el cuidado que la sustancia con la que se prepara esta solución sea diferente al estándar con el que se prepara las soluciones de calibración. Por esto si las soluciones de la curva de calibración se realizan usando la información de la tabla 12 entonces el ICV se prepara como se describe en la tabla 13, y viceversa si las soluciones de calibración se realizan usando la información de la tabla 13 entonces el ICV se prepara usando la tabla 12.

En caso de usar la solución estándar de aniones CERTIPUR IC multielement (ver sección 6.2.3) se deben realizar las diluciones de acuerdo como se relaciona en la siguiente tabla:

Tabla 13 Preparación de soluciones de calibración y blanco de laboratorio fortificado usando solución CERTIPUR IC multielement.

Patrón	Concentración (mg/l)	Volumen patrón (ml)	Concentración Patrón (mg/l)	Volumen final (ml)	Aforado
CAL1	0,10	2	5	100	Agua tipo I
CAL2	0,50	5	10	100	Agua tipo I
CAL3	1,0	10	10	100	Agua tipo I
CAL4	5,0	1	500	100	Agua tipo I
CAL5	10	2	500	100	Agua tipo I
CAL6	50	10	500	100	Agua tipo I
ICV _{Nitrato}	3	6	50	100	Agua tipo I
ICV _{Sulfato}	8	4	50	100	Agua tipo I
ICV _{cloruro}	8	4	50	100	Agua tipo I
CCV _{Nitrato}	2,0	2	50	50	Agua tipo I
CCV _{Sulfato}	20	2	500	50	Agua tipo I
CCV _{Cloruro}	20	2	500	50	Agua tipo I
QC _{Sulfato}	2,0	2	50	50	Agua tipo I
QC _{Nitrato}	20	2	500	50	Agua tipo I
QC _{Cloruro}	20	2	500	50	Agua tipo I
MF	ND + 20	1	500	25	Muestra
MFD	ND + 20	1	500	25	Muestra

Fuente: IDEAM. 2024

Nota: La curva de calibración que se corra y guarde en el cromatógrafo iónico tiene vigencia de 28 días. La verificación de la vigencia de la calibración se asegura corriendo una solución de Verificación Inicial de la Calibración (CVI) cuando se corren las soluciones de la curva de calibración y analizando una solución de Verificación Continua de la Calibración (CCV) cada vez que se corran análisis en el equipo.

Acondicionamiento del instrumento y preparación de las muestras para el ensayo:

- Antes de iniciar la operación del equipo se deben seguir las recomendaciones del Instructivo manejo del cromatógrafo iónico METROHM COMPACT IC 930 SLC-I010.
- El primer paso cuando se inicializa el equipo es comenzar la estabilización del cromatógrafo bajo las condiciones del ensayo. Para estabilizar el cromatógrafo se siguen las instrucciones que se encuentran en el instructivo de manejo del cromatógrafo. La estabilización del equipo puede tomar entre 25 minutos y 35 minutos. Para corroborar que el equipo se haya estabilizado se revisa que la medida de conductividad de línea base esté estable y su valor



se encuentre entre 0,80 y 1,20 $\mu\text{S}/\text{cm}$, adicionalmente se revisa que la temperatura de la columna cromatográfica haya alcanzado 30° C.

- Para crear la secuencia de análisis en el cromatógrafo iónico seguir las instrucciones que se encuentran en el Instructivo manejo del cromatógrafo iónico METROHM COMPACT IC 930 SLC-I010. Tener en cuenta que se deben inyectar primero las soluciones de calibración, seguido por un blanco de laboratorio y luego la solución de verificación inicial de la calibración, seguidos por los blancos de laboratorio fortificados como se indica en las tablas 12 y 13 del presente instructivo. Se prefiere inyectar una muestra con agua tipo 1 cuando termina la última solución de calibración para limpiar el sistema de inyección antes del blanco del laboratorio. Posterior a los blancos de laboratorio fortificados, se inyectan los duplicados de muestra seguido por las matrices fortificadas con lo cual se completan los controles de calidad del laboratorio para este ensayo. Entonces se pueden programar las muestras para analizar en la tabla de secuencias del equipo.
- Nota: Después de preparar una solución de calibración esta puede ser almacenado a temperatura ambiente hasta que se agote (no más de 1 mes).
- Las muestras se filtran primero a través de prefiltro de fibra de vidrio y luego a través de una membrana de 0,45 μm de tamaño de poro. Las muestras filtradas se sirven en tubos plásticos de 15 mL y se colocan en el automuestreador en la posición programada de la tabla de secuencia.
 - Nota: En este punto es necesario verificar lo siguiente: El sistema cromatográfico tiene suficiente fase móvil y solución regeneradora para ejecutar todas las corridas. El contenedor del agua de lavado está lleno. El sistema de ultrafiltración no tiene fugas ni obstrucciones. Para verificar que la fase móvil es suficiente se puede hacer uso de la siguiente ecuación:
 - $$\text{Volumen}_{\text{Fase móvil}} = \# \text{inyecciones} * \text{Flujo} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) * 22 \text{ min}$$
donde el flujo del método es 1 mL/min y 22 minutos es el tiempo que demora cada inyección.
- Iniciar la secuencia de análisis.
- Al terminar la secuencia, el instrumento para por completo. Verifique las mangueras de las bombas peristálticas por posibles deformaciones o daños.
- Calcular los resultados obtenidos para los controles y cada una de las muestras según se describe en el Instructivo manejo del cromatógrafo iónico METROHM COMPACT IC 930 SLC-I010. En caso de requerir el reporte en Nitrógeno como nitrato, remitirse al numeral 6 de este procedimiento.
- Diligenciar los valores obtenidos en las cartas control de los siguientes formatos: Carta de control de exactitud EPA SLC-F100 , Carta de control de precisión-duplicados SLC-F056, Carta de control porcentaje de recuperación



y duplicados SLC-F057. Verificar que se cumplen con los criterios de aceptación según se encuentran definidos en la tabla 8.

- Revisar que los valores obtenidos para los analitos se encuentren dentro del rango de trabajo. En caso de sobrepasar el límite superior realizar la dilución de la muestra apropiada con agua tipo I para asegurar que el resultado se encuentre dentro del rango establecido por el método y que se definen en las tablas 3, 4, 5 y 6.
- Seguir el instructivo del instrumento del equipo para generar los informes generales y específicos de cada corrida.

6.6 Documentos relacionados

- Informe de confirmación determinación de aniones por cromatografía iónica, Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental-IDEAM, 2018.
- Página del IDEAM <http://sgi.ideam.gov.co/que-es-el-sistema/mision-y-vision>
- Ministerio de la Protección social Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Resolución número 2115 – 22 Junio de 2015
- Método EPA 9056a <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9056a.pdf>
- Metrohm, 8.930.8020ES/2017-07-31 930 IC Flex Oven/SeS/PP/Deg
- EPA capítulo 1 https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-10/documents/chap1_1.pdf
- EPA capítulo 6 https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-06/documents/chapter_four_update_vi_12-11-2018.pdf
- Reporte de resultados individual emitido por el instrumento
- Reporte general de resultados emitido por el instrumento

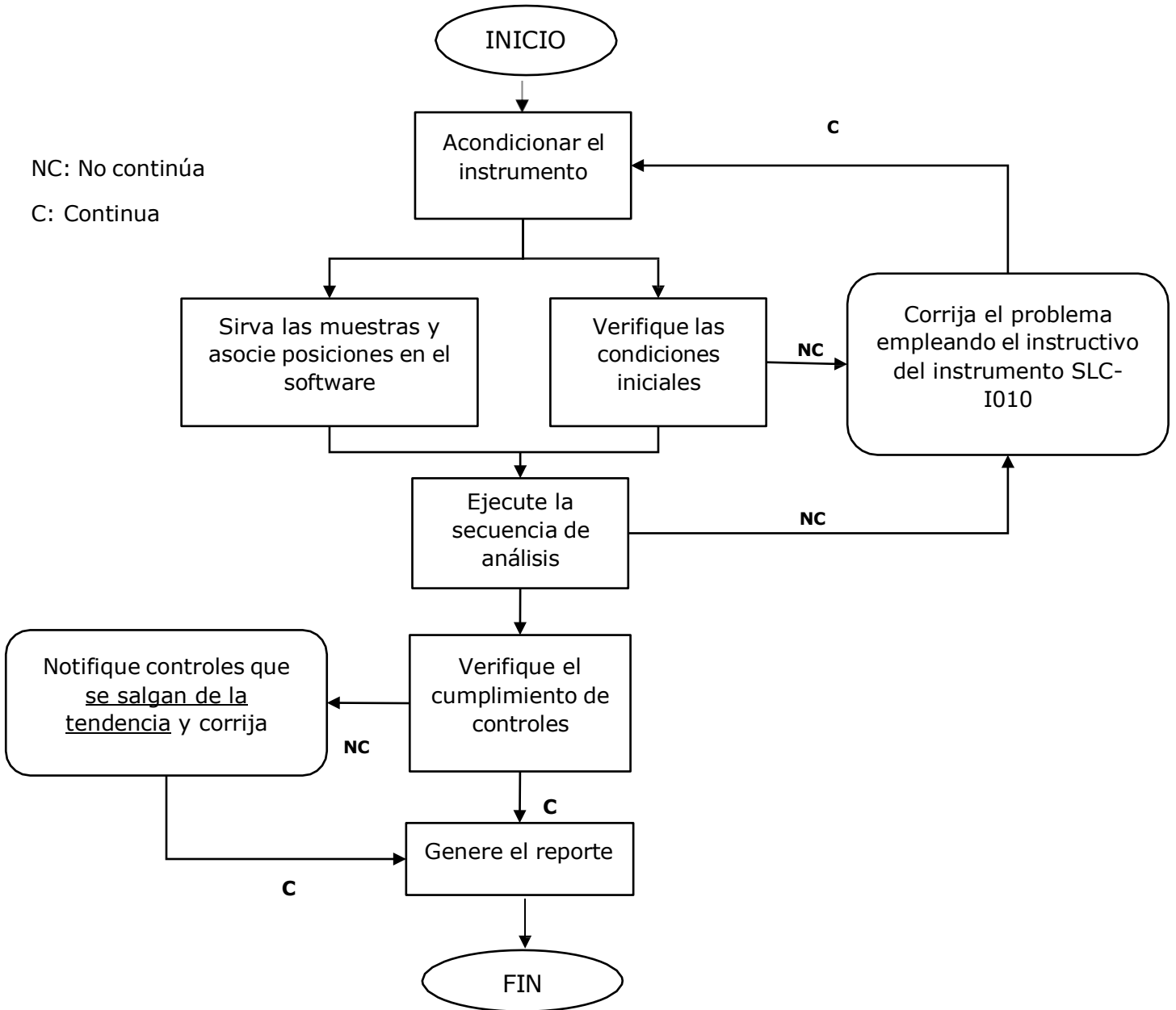
6.7 Cálculos y resultados

Para el reporte de resultados de Nitrato en miligramos de nitrógeno:

$$mg N - NO_3 = \frac{mg NO_3}{4,427}$$

6.8 DIAGRAMA

El siguiente diagrama de flujo permite ver la generalidad del instructivo. procedimiento.





6. Control de cambios

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN
01	07/07/2017	Creación del documento
02	21/10/2020	Nueva versión producto de la actualización de la documentación del Sistema Integrado de Gestión.
03	30/10/2023	Modificación del método de referencia antes SM 4110B, a EPA 9056 ^a y cambio de equipo a cromatógrafo iónico Metrohm 930 IC.
04	09/10/2024	Se actualiza el instructivo a la nueva plantilla para instructivos del IDEAM. Se armonizan las definiciones a texto con las del Instructivo de Aseguramiento de Calidad Analítica. Se incluye el uso del estándar para cromatografía iónica CERTIPUR multielement. Se ajustan los criterios de aceptación de los controles de calidad de acuerdo con la norma EPA 9056 A. Se incluyen las condiciones cromatográficas del método. Se amplía el texto del numeral 6.5.3 para detallar la ejecución de la técnica. Se incluyen los controles de calibración ICV y CCV.
05	03/07/2025	Se actualiza el Formato de acuerdo con el memorando enviado por la OAP memorando 20251100097283 lineamientos para la actualización documental en el marco de la implementación del aplicativo suite visión. El código pasa de M-S-LC-I035 a SLC-I035.