

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA		
	INSTRUCTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS		
	Código: IN-GAA-194	Versión: 04	Fecha de aprobación: 03/08/2022

1. Objeto

Establecer el procedimiento que permitan determinar el contenido de sulfatos (SO_4^{2-}) en muestras de agua, empleando el método Turbidimétrico según el SM 4500-SO₄²⁻ E., asegurando la entrega oportuna de resultados confiables.

2. Alcance

La metodología relacionada en este instructivo aplica para la determinación de sulfatos en muestras de Aguas Residuales no Domésticas (ARnD), Aguas Residuales Domésticas (ARD), Aguas Subterráneas (Asub) y Aguas Superficiales (Asup); comprende el tratamiento de la muestra, preparación de la curva de calibración y la lectura por nefelometría para su posterior cuantificación.

3. Referencias Normativas

- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. STANDARD METHODS: For the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, American Public Health Association 800 I Street, NW. Washington D.C., 2017. ISBN 978-087553-287-5.
- Instructivo para determinar Sulfatos en aguas. Gestión de Tecnología de Negocio. Centro de Innovación y Tecnología. Departamento de Servicio Técnico de Laboratorio de Transporte y Transversales. Laboratorio de Aguas y Suelos. Instituto Colombiano de Petróleo.
- JCGM 200:2012, Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM) 3ª Edición en español 2012 Traducción de la 3ª edición del VIM 2008, con inclusión de pequeñas correcciones.

4. Definiciones

- **Mesurando: magnitud** que se desea medir.
- **Indicación: valor** proporcionado por un **instrumento** o **sistema de medida**.
- **Indicación de blanco:** indicación de fondo (Blanco) **indicación** obtenida a partir de un fenómeno, cuerpo o sustancia similar al que está en estudio, cuya **magnitud** de interés se supone no está presente o no contribuye a la indicación.
- **Calibración:** operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.
- **Blanco fortificado:** trazos gráficos de los resultados de las pruebas con relación al tiempo o secuencia de las mediciones, en donde se establecen límites estadísticos, que pueden ser preventivos, de peligro o de acción.
- **Material de referencia certificado:** material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una **medición** o en un examen de **propiedades cualitativas**.
- **Muestra fortificada:** porción adicional de una muestra a la cual se le adiciona una cantidad conocida del mesurando de interés, la cual es adicionada antes de la preparación de la muestra y se realiza para conocer la indicación.
- **NIST:** Instituto Nacional de Estándares y Tecnología.
- **ISO:** International Organization for Standardization

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-194	Versión: 04	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 2 de 6

- **SM:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

5. Condiciones generales

El ion sulfato es uno de los aniones más comunes en las aguas naturales; se encuentra en concentraciones que varía desde unos pocos hasta varios miles de mg/L.

El contenido de este ion es importante debido a que aguas con alto contenido de sulfatos tienden a formar incrustaciones en las calderas y en los intercambiadores de calor ya que tiene un efecto corrosivo (efecto que se manifiesta cuando el agua contiene bacterias sulfato-reductoras que convierten los sulfatos a ácido sulfhídrico) y propiedad purgante cuando los sulfatos están presentes como sulfatos de sodio y magnesio.

5.1 Método Turbidimétrico

El ion sulfato se precipita en un medio de ácido acético con cloruro de bario ($BaCl_2$) para formar cristales de sulfato de bario ($BaSO_4$) de tamaño uniforme. Se mide en NTU la suspensión de sulfato de bario en un turbidímetro y se determina la concentración de sulfatos por comparación de la lectura con una curva de calibración.

5.2 Interferencias

- La presencia de color o materia suspendida en grandes cantidades puede interferir, esta interferencia puede eliminarse por filtración. Si ambas interferencias son pequeñas en comparación con la concentración de sulfatos, se puede corregir corriendo blancos de muestra a los cuales no se le agrega cloruro de bario.
- La sílice en concentraciones superiores a 500 mg/L puede interferir, y en aguas que contengan grandes cantidades de materia orgánica no es posible precipitar el sulfato de bario satisfactoriamente.
- En aguas potables no hay presentes otros iones que como el sulfato formen compuestos insolubles con el bario bajo condiciones fuertemente ácidas.
- Hacer las determinaciones a temperatura ambiente, las variaciones por encima de un rango de $10^{\circ}C$, no causan error apreciable.

5.3 Muestreo, preservación y almacenamiento

- Tomar muestras representativas siguiendo las instrucciones establecidas en el *Instructivo para el monitoreo de agua superficial, subterránea, residual no doméstica y residual doméstica - IN-GAA-126*; información adicional relativa a toma y preservación de muestras consultar el SM 1060 Colección y preservación de muestras.
- Las muestras se recolectan en recipiente de vidrio o plástico, y el muestreo puede ser puntual o compuesto.
- El análisis se debe iniciar tan pronto como sea posible, o refrigerar las muestras a $\leq 6^{\circ}C$ ya que, en presencia de materia orgánica, ciertas bacterias pueden reducir el SO_4^{2-} a S^{2-} . El tiempo máximo de almacenamiento es de 28 días.
- Antes del análisis llevar las muestras a temperatura ambiente.
- Los resultados más confiables se obtienen con muestras frescas.

5.4 Materiales, equipos y reactivos

5.4.1 Materiales

- Vasos de Precipitado de 100 mL.
- Balones aforados de 50 mL, 100 mL, 250 mL, 1000 mL.
- Pipetas volumétricas de diferentes volúmenes.
- Barras magnéticas.
- Espátula.
- Equipo de filtración al vacío.
- Membranas de filtración de $0.45 \mu m$.

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA		
	INSTRUCTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS		
	Código: IN-GAA-194	Versión: 04	Fecha de aprobación: 03/08/2022

- Cronómetro.
- Transfer pipetas.

5.4.2 Equipos

- Turbidímetro Hach TL2300 (ver *Instructivo de operación turbidímetro HACH TL2300 - IN-GAA-51*).
- Agitador Magnético
- Celdas de Vidrio de trayectoria de haz de luz de 30 cm
- Bomba de vacío
- Plancha de Agitación
- Horno de secado

5.4.3 Reactivos

- **Agua microfiltrada:** filtrar agua destilada tipo II empleando una membrana de 0.45 μm (en caso de no tener utilice una membrana de 0.2 μm), esta agua es usada para preparar todas las soluciones con el fin de evitar interferencias por turbidez.
- **Solución de referencia trazable al NIST de 1000 mg de SO_4^{2-} /L** ó Solución patrón de 1000 mg SO_4^{2-} /L (disolver 1.479g de Na_2SO_4 anhidro seco a 105°C en agua tipo II micro filtrada y diluir a 1 L).
- **Solución de referencia de 100 mg SO_4^{2-} /L:** preparar por dilución de la solución de 1000 mg SO_4^{2-} /L. (tomar 10 mL de la solución de 1000 mg/L y llevar a volumen con agua micro filtrada en un balón de 100 mL.
- **Solución blanco fortificado de 20 mg SO_4^{2-} /L:** tomar 1 mL de la solución de referencia de 1000 mg SO_4^{2-} /L y lleve a volumen con agua micro filtrada en un balón de 50 mL.
- **Solución Buffer A:** disolver 30 gramos de cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5g de acetato de Sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1g de nitrato de Potasio (KNO_3) y 20 mL de ácido acético (CH_3COOH 99%) en 500 mL de agua micro filtrada y llevar a volumen en un balón de 1000mL.
- **Solución Buffer B:** (requerida cuando la concentración de sulfatos en las muestras es inferior a 10mg/L). Medir 30g de cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5g de acetato de Sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1g de nitrato de Potasio KNO_3 , 0.111g de sulfato de sodio Na_2SO_4 y 20mL de ácido acético CH_3COOH al 99%, diluir todo en 500 mL de agua micro filtrada y llevar a volumen en un balón de 1000mL.
- **Cloruro de Bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):** secar el reactivo a 105°C por dos horas, luego pasar los cristales de cloruro de bario por una malla # 20 o 30 en caso de no contar con la malla macerar los cristales hasta obtener un polvo fino y homogéneo.

Nota 1: Los volúmenes de las soluciones pueden cambiar, en este caso la cantidad de reactivo usado para prepararlos debe ser proporcional al volumen.

6. Desarrollo

A continuación, se presentan las actividades para desarrollar el análisis de sulfatos en matrices acuosas.

6.1 Curva de Calibración

A partir de la solución de 1000 mg SO_4^{2-} /L: preparar 250 mL de los patrones 5 mg SO_4^{2-} /L., 10 SO_4^{2-} /L y 15mg SO_4^{2-} /L, aforar con agua micro filtrada y tomar 50mL. Ver Tabla N°1.

Tabla N° 1: Soluciones de la curva de calibración

Volumen (mL) de Solución de 1000 mg/L en 250mL	Concentración mg SO_4^{2-} /L
---	---

0.0	0.00
1.25	5.00
2.50	10.0
3.75	15.0

- A partir de la solución de 1000 mg SO₄²⁻ /L: preparar 50mL de solución de los patrones de concentración de 20 mg SO₄²⁻ /L al 40 mg SO₄²⁻ /L, aforar al volumen con agua micro filtrada. Ver Tabla N° 2.

Tabla N° 2: Soluciones de la curva de calibración

Volumen (mL) de Solución de 1000 mg/L en 50mL	Concentración mg SO ₄ ²⁻ /L
1.00	20.0
1.25	25.0
1.50	30.0
1.75	35.0
2.00	40.0

- Transferir 50 mL de cada solución a un vaso precipitado de 100 mL, adicionar 10 mL de solución **Buffer A** y mezclar con agitador magnético usando una barra recubierta de teflón de 3 cm, vierta la solución en la celda, mida la turbidez y una vez tome la lectura devuelva la muestra al vaso deprecipitado.
- Continuar la agitación y agregar 0.8 - 0.6 gramos de cloruro de Bario, seguir agitando por 60 ± 2 segundos a velocidad constante.
- Después de que el periodo de agitación haya finalizado dejar la muestra en reposo por 5 ± 0.5 minutos mida la turbidez.
- Aceptar un coeficiente de correlación de la curva de calibración ≥ 0.995.

Nota 2: la velocidad exacta de agitación no es crítica, pero manténgala constante para cada serie de muestras y patrones. Ajústela para evitar salpicaduras.

6.2 Tratamiento de las muestras

- Si la muestra presenta interferencia por color o turbidez, filtrar usando membrana de filtración de 0.45 µm.
- Transferir 50 mL de la muestra a vasos de precipitados de 100 mL, y adicionar 10 mL de **solución Buffer A**, mezclar con agitador magnético con una barra recubierta de teflón de 3 cm de longitud. Vierta la solución en la celda, mida la turbidez y una vez tome la lectura devuelva la muestra al vaso de precipitado.
- Continuar la agitación y agregar 0.8 - 0.6 gramos de cloruro de Bario. Registrar el tiempo inmediatamente y agitar durante 60 ± 2 segundos a velocidad constante.
- Después de que el periodo de agitación haya finalizado, deje la muestra en reposo por 5 ± 0.5 minutos, luego vierta la solución en la celda y mida la turbidez.
- Si la concentración en la muestra es mayor al rango de la curva (40.0 mg SO₄²⁻/L), realizar dilución usando agua micro filtrada.
- Si la concentración de sulfatos es menor a 10 mg SO₄²⁻/L, analizar nuevamente la muestra, pero adicionando **solución Buffer B**, y analizar un blanco de muestra al cual se le ha adicionado buffer B. Para el cálculo de la concentración: restar a la concentración de la muestra, y la concentración de sulfatos del Blanco.
- Se recomienda chequear la estabilidad de la curva de calibración, analizando un patrón de control o solución de referencia de concentración conocida, durante la corrida de las muestras (blanco fortificado).

Nota 3: para la corrección por turbidez o color correr blancos a los que no se le adicione cloruro de bario y realizar el cálculo respectivo.

6.3 Cálculos

Para calcular la concentración de sulfatos en las muestras realice el siguiente procedimiento:

- **Sí se usa el Buffer A:** la concentración de sulfato se determina directamente de la curva de calibración.

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA		
	INSTRUCTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS		
	Código: IN-GAA-194	Versión: 04	Fecha de aprobación: 03/08/2022

- **Sí se usa el Buffer B:**

$$mg SO_4^{-2}/L = CM - CB$$

CM = Concentración de la muestra en $mg SO_4^{-2}/L$

CB = Concentración del blanco en $mg SO_4^{-2}/L$

- **Corrección para muestras con color y turbidez**

Si la muestra fue analizada empleando **buffer A**, realizar una lectura de las muestras antes de adicionar la solución de $BaCl_2$ y una después de adicionar el $BaCl_2$ y realizar el siguiente cálculo:

- Si la muestra fue analizada empleando **buffer A**.

$$NTU \text{ de la muestra} = NTU_2 - NTU_1$$

NTU: Unidades Nefelométricas de Turbiedad

NTU₁: NTU de la muestra antes de agregar $BaCl_2$.

NTU₂: NTU de la muestra después de agregar $BaCl_2$.

Y por interpolación en la curva determinar la concentración de la muestra.

Si la concentración de la muestra es mayor al rango de la curva, realizar dilución y multiplicar la concentración por el factor de dilución así:

$$mg SO_4^{-2}/L = \text{Concentración (mg } SO_4^{-2} \text{ -/L)} \times FD$$

Dónde: FD: Factor de Dilución

- Si la muestra fue analizada empleando **buffer B**.

Restar la concentración del blanco a la concentración de la muestra.

$$mg SO_4^{-2}/L = (\text{Concentración de muestra}) - (\text{Concentración del Blanco})$$

6.4 Controles de calidad

Para garantizar la calidad de los resultados emitidos, los controles de calidad establecidos para el método de ensayo son los siguientes:

- **Blanco de reactivos (blanco del método – Indicación de blanco):** analizar en cada set de 20 muestras (o menos) un blanco de agua destilada o tipo II, el cual debe tener todos los reactivos que normalmente están en contacto con la muestra durante todo el procedimiento analítico.
- **Blanco Fortificado:** analizar una solución de referencia de concentración conocida, en cada set de 20 muestras (o menos) cuyo valor corresponda al punto medio de la curva de calibración (o menos), preparada de la misma fuente de referencia usada para la curva de calibración, y procesarla con todos los pasos de preparación y análisis de las muestras, con la finalidad de evaluar el rendimiento del método y la recuperación del mensurando en la matriz blanco.
- **Matriz fortificada y duplicado de matriz fortificada:** fortificar una muestra de agua superficial, subterránea o residual (doméstica o industrial) con una cantidad conocida de sulfatos, con la finalidad de evaluar la recuperación del mensurando en una muestra real y separar el efecto matriz del desempeño del laboratorio. El duplicado se prepara de una segunda porción de muestra. Incluir una muestra fortificada y su duplicado en el lote de muestras a analizar en la semana. Evaluar los resultados como porcentaje de recuperación; el duplicado de la matriz fortificada evalúa la precisión y exactitud del método.
- **Verificación de la MCC:** con cada lote de muestras analizar una muestra preparada con la concentración del Mínimo Nivel de Reporte (MRL). El criterio de aceptación del MRL es del $\pm 50\%$ de error.

Al imprimir este documento se convierte en copia no controlada del SIG y su uso es responsabilidad directa del usuario

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFATOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-194	Versión: 04	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 6 de 6

- **Verificación anual de la MCC:** analizar por una solución preparada con la concentración de la MCC anualmente.

Registrar los datos obtenidos en la bitácora del análisis. Evaluar estos controles según lo estipulado en el *Instructivo general para el Aseguramiento de la Validez de los Resultados - IN-GAA-133*.

6.5 Incertidumbre

La estimación de la incertidumbre para el análisis de sulfatos método Turbidimétrico fue desarrollada de acuerdo al *Instructivo general para la Estimación de incertidumbre - IN-GAA-91*.

6.6 Reporte de resultados

Una vez realizados los cálculos y la revisión, para asegurar la calidad y confidencialidad de los mismos, el valor obtenido debe ser reportado teniendo en cuenta el *Instructivo general Manejo de cifras significativas IN-GAA-88*.

7. Flujograma

No aplica

8. Documentos de referencia

- Bitácora del análisis
- Bitácora de equipos
- Formato de Excel
- Instructivo de operación turbidímetro HACH TL2300 - IN-GAA-51
- Instructivo para el monitoreo de agua superficial, subterránea, residual no doméstica y residual doméstica - IN-GAA-126.
- Instructivo general manejo de cifras significativas - IN-GAA-88.
- Instructivo general para el Aseguramiento de la Validez de los Resultados IN-GAA-133.
- Instructivo general para la Estimación de incertidumbre - IN-GAA-91.

9. Listado de anexos

No aplica.

10. Historial de cambios

Versión	Fecha	Cambios	Elaboró / Modificó	Revisó	Aprobó
01	12/08/2021	Documento nuevo.	Joan Patiño <i>Responsable Unidad</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>
02	07/09/2021	Se adicionó medición del Buffer A para el cálculo.	Joan Patiño <i>Responsable Unidad</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>
03	18/03/2022	Se adicionó medición del Buffer A para la curva de calibración.	Joan Patiño <i>Responsable Unidad</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>
04	03/08/2022	Se ajustó la nomenclatura del blanco fortificado	Juan Arévalo <i>Analista lab.</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>