

UCH-FC  
Q. Ambiental  
E 776  
C. 1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“VERIFICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES EN AGUAS RESIDUALES”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

**Químico Ambiental**

Luis Ernesto Espinoza Liberona

Director de Seminario de Título: Ing. Qco. Aldo Arteaga Martínez  
Profesor Patrocinante: Dra. Isel Cortés Nodarse

Octubre de 2015  
Santiago – Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el candidato:

**LUIS ERNESTO ESPINOZA LIBERONA**

VERIFICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES EN AGUAS RESIDUALES

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

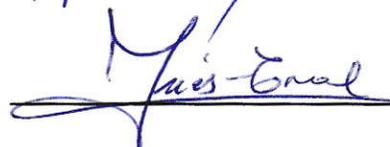
*Ing. Qco. Aldo Arteaga Martínez.*  
**Director Seminario de Título**

pp 

*Dra. Isel Cortés Nodarse*  
**Profesor Patrocinante**

pp 

*Prof. María Inés Toral*  
**Presidente**



*M.Cs. Sylvia Copaja*  
**Corrector**





Santiago de Chile, Octubre de 2015

## RESEÑA

Nací un 21 de julio de 1983 en la ciudad de Santiago, en el seno de una real y auténtica familia de clase media, no aquella inventada con fines propagandísticos. Realicé la enseñanza básica en un colegio cercano a mi casa, donde tuve un buen desempeño, gracias a esto tuve la posibilidad de ingresar a un prestigioso y reputado establecimiento educacional, el Instituto Nacional, impulsado principalmente por una profesora que vio en mí un potencial que aún no logro descubrir a cabalidad. Esto me llevo a conocer nuevas realidades y tener nuevas experiencias, lo que con el tiempo desemboco en mi ingreso a la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de Chile, donde, debido a resultados no satisfactorios, no logre terminar la carrera. Luego de un tiempo bajo a nebulosa y con el incondicional apoyo de mis padres busque una nueva oportunidad e ingrese a estudiar Química Ambiental en la misma Universidad. Con altibajos logre finalizar mis estudios, y ahora estoy a la espera de que se abran las puertas a nuevos desafíos y alcanzar un desarrollo pleno, lleno de bienestar.

## DEDICATORIA

*...A los que me quieren y creen en mí, especialmente a mis padres, hermana y Carolina.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A todas las personas con las que he compartido a lo largo de mi vida y han ayudado en mi desarrollo. En especial a toda mi extensa familia, abuelos, padres, hermana, tíos, primos y sobrinos. A Carolina por su gran apoyo y por el amor que me da. A la Universidad y sus buenos profesores. A ANAM y su buena gente, particularmente al área instrumental.

## **INDICE GENERAL**

|  |            |
|--|------------|
| RESEÑA.....  | iii        |
| DEDICATORIA.....   | iv         |
| AGRADECIMIENTOS.....   | v          |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....   | ix         |
| ÍNDICE DE TABLAS.....  | xi         |
| <b>RESUMEN.....</b>  | <b>xii</b> |
| <b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>  | <b>2</b>   |
| 1.1 Antecedentes Generales.....  | 2          |
| 1.1.1 El agua como recurso escaso.....   | 2          |
| 1.1.2 Contaminación de cuerpos de agua.....  | 3          |
| 1.1.3 Normativa Nacional sobre calidad del agua y el Medioambiente.....                  | 4          |
| 1.1.3.1 Organismos Estatales.....  | 5          |
| 1.1.4 Análisis Comparativo con la Normativa Internacional de protección de<br>aguas..... | 6          |
| 1.1.5 Aguas Residuales.....  | 9          |
| 1.1.6 Contaminación por Metales pesados.....   | 11         |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1.2     | Antecedentes Específicos. ....                                    | 15 |
| 1.2.1   | Normativas técnicas para el análisis de aguas en Chile. ....      | 15 |
| 1.2.2   | Métodos Espectroscópicos de análisis de metales en solución. .... | 18 |
| 1.2.4   | Atributos del método. ....  | 24 |
| 1.2.5   | Aseguramiento de Calidad. ....                                    | 25 |
| 1.3     | <b>OBJETIVOS</b> .....  | 28 |
| 1.3.1   | Objetivo General. ....  | 28 |
| 1.3.2   | Objetivos Específicos. ....                                       | 28 |
| II.     | <b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....                                 | 29 |
| 2.1     | Materiales. ....  | 29 |
| 2.1.1   | Equipos. ....   | 29 |
| 2.1.2   | Materiales de laboratorio. ....                                   | 29 |
| 2.1.3   | Reactivos y Soluciones. ....                                      | 29 |
| 2.1.4   | Software. ....  | 30 |
| 2.2     | Método. ....  | 31 |
| 2.2.1.  | Preparación de las muestras para análisis. ....                   | 31 |
| 2.2.1.1 | Soluciones. ....  | 31 |
| 2.2.1.2 | Homogeneización de las muestras en Microondas. ....               | 31 |
| 2.3     | Curva de calibración. ....  | 33 |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 2.4        | Operación del ICP-OES. ....   | 34        |
| <b>III</b> | <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>   | <b>37</b> |
| 3.1        | Calibración del equipo.....   | 37        |
| 3.2.       | Tratamiento Estadístico de datos. ....  | 44        |
| <b>IV</b>  | <b>CONCLUSIONES. ....</b>   | <b>54</b> |
| <b>V</b>   | <b>BIBLIOGRAFIA. ....</b>   | <b>56</b> |
| <b>VII</b> | <b>ANEXOS.....</b>  | <b>59</b> |
| 7.1        | Tabla Calibración por analito.....  | 59        |
| 7.2        | Tabla de Clasificación de metales de condición carcinogénica, según IARC..... | 63        |
| 7.3        | Normativa Chilena.....  | 65        |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 Normas de descargas a aguas en Chile (Comisión Chilena del Cobre). .....                                 | 5  |
| Figura 2. Dinámica de movimiento de metales en suelos. ....   | 13 |
| Figura 3. Componentes de instrumentos de espectroscopia óptica .....  | 19 |
| Figura 4. Diagrama de niveles de energía. ....  | 20 |
| Figura 5 Esquema de las partes para cada método. ....   | 21 |
| Figura 6 Espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplada (ICP-OES). ....                                 | 22 |
| Figura 7 Esquema de Espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplada (ICP-OES). ....                      | 22 |
| Figura 8 Concentración de la muestra es proporcional a la intensidad emitida a determinada longitud de onda. .... | 23 |
| Figura 9 Comparación entre los límites de detección para cada metodología. ....                                   | 23 |
| Figura 10 Esquema de funcionamiento del equipo microondas. ....   | 32 |
| Figura 11 Curva de calibración Aluminio. ....   | 37 |
| Figura 12 Curva de calibración Boro. ....   | 38 |
| Figura 13 Curva de calibración Cadmio. ....   | 38 |
| Figura 14 Curva de calibración Cromo. ....  | 39 |
| Figura 15 Curva de calibración Cobre. ....  | 39 |
| Figura 16 Curva de calibración Hierro. ....   | 40 |
| Figura 17 Curva de calibración Manganeso. ....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 18 Curva de calibración Molibdeno..... | 41 |
| Figura 19 Curva de calibración Níquel.....    | 41 |
| Figura 20 Curva de calibración Plomo.....     | 42 |
| Figura 21 Curva de calibración Estaño.....    | 42 |
| Figura 22 Curva de calibración Zinc.....      | 43 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1 Análisis comparativo normativa internacional para principales metales (Comisión Chilena del Cobre).....       | 8  |
| Tabla 2 Clasificación de metales de condición carcinogénica, según IARC.....  | 15 |
| Tabla 3. Requerimientos de calidad analítica para ensayos de metales en aguas residuales, Instructivo SISS 2012. .... | 25 |
| Tabla 4. Puntos de la curva de calibración.....   | 33 |
| Tabla 5. Rangos curva de calibración por analito.....   | 34 |
| Tabla 6. Condiciones de operatividad del instrumento ICP-OES. ....  | 35 |
| Tabla 7. Longitud de onda y visión para cada elemento. ....   | 35 |
| Tabla 8. Medición Límite de Detección Instrumental.....   | 44 |
| Tabla 9. Medición Límite de Detección del Método.....   | 45 |
| Tabla 10. Medición Precisión del método. ....   | 46 |
| Tabla 11. Medición de la Exactitud del Método.....  | 47 |
| Tabla 12. Resumen de resultados de la verificación de desempeño.....  | 48 |
| Tabla 13 Comparación límites de detección en µg/L (jyhoriba.com). ....  | 51 |
| Tabla 14. Comparación entre valores para parámetros obtenidos y los exigidos por el instructivo.....                  | 52 |

## RESUMEN.

Se optimizó un método analítico para la determinación de metales pesados por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la importancia del análisis de metales pesados se debe a que algunos de ellos pueden poseer propiedades carcinogénicas y/o mutagénicas, dependiendo de la concentración y el tiempo de exposición.

Este método fue aplicado a una matriz de agua residual. Las muestras fueron tratadas con digestión ácida acelerada mediante microondas, cuantificadas por el equipo ICP-OES y posteriormente los datos obtenidos fueron verificados según lo dispuesto en el instructivo de la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS) versión 2012.

El tratamiento estadístico indicado en dicho instructivo permitió determinar los siguientes atributos; límite de detección, precisión y exactitud de resultados. Para la determinación de estos parámetros analíticos se utilizó muestras y materiales de referencia, en concentraciones cercanas a los límites máximos permitidos por las correspondientes normas de calidad de aguas, en el caso de aguas residuales, DS-609, DS-90 o DS-46, en los parámetros y matrices que analiza el laboratorio. (Instructivo SISS, 2012).

Los límites de detección de método (LDM) fueron satisfactorios para 11 de los 12 metales analizados, ya que el Cadmio no cumplió con lo exigido por la SISS, la precisión como la exactitud resultaron dentro de los estipulados por el instructivo.

## **ABSTRACT.**

An analytical method for the determination of heavy metals was optimized by an optical emission spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-OES). The importance of the analysis of heavy metals is given because some of them may have carcinogenic and / or mutagenic properties, depending of his concentration and exposure time.

This method was applied to a matrix of residual water. The samples were treated with acid digestion accelerated by microwave, quantified by a ICP-OES equipment, and later the data was verified in accordance with the instructions of the Superintendence of Sanitary Services (SISS), 2012 version.

The statistical analysis indicated on the mentioned instructions, allowed to determine the following attributes; detection limit, precision and accuracy of results. For the determination of these analytical parameters, samples and reference materials were used in concentrations close to the maximum limits permitted by the relevant quality standards of water, in the case of wastewater, DS-609, DS-90 or DS-46 in the case of parameters and matrices analyzed by the laboratory.(Instructions SISS, 2012).

The method detection limits (LDM) were satisfactory for 11 of the 12 analyzed metals, as cadmium did not meet the requirements of the SISS. The precision and accuracy were within stipulated by the instructions of the SISS.

## I. INTRODUCCIÓN.

### 1.1 Antecedentes Generales.

#### 1.1.1 El agua como recurso escaso.

La Organización de Naciones Unidas (ONU) ha reconocido como un Derecho humano el acceso al agua y el saneamiento. El explosivo aumento de la población humana a nivel global, ha traído consigo un incremento de la demanda de agua dulce, situación que se ha vuelto más crítica debido al cambio climático, que exacerba las estaciones, muy secas en algunos lugares o muy lluviosas en otros. En algún momento la sobreexplotación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos podría provocar la escasez crónica de agua. (Anaya y col. 2007).

En nuestro país, el Código de Aguas de 1981 considera al agua como un bien nacional de uso público y a su vez un bien económico que se puede transar en el mercado. Se ha establecido dos tipos de derechos de aprovechamiento de agua: el uso consuntivo y el no consuntivo. El consuntivo referido al consumo de aguas que no pueden ser reutilizadas (por ej. agricultura, minería, industria y consumo humano) y el uso no consuntivo que se solicitan para usar el agua y luego devolverla al curso de origen en la misma cantidad y calidad (por ej. hidroelectricidad y piscicultura).

Bajo este régimen la Dirección General de Aguas (DGA), institución del Estado a cargo de la gestión del agua en Chile, concede a entidades privadas los derechos de aprovechamiento de uso de agua gratuitamente y a perpetuidad, situación única en el mundo, esto llevó a que en menos de una década grandes grupos económicos del sector eléctrico, minero y agrícola exportador concentraran la propiedad de los derechos de aprovechamiento del agua.

Chile basa su economía fundamentalmente en la exportación de materias, provenientes principalmente del sector minero, dulceacuícola y agroforestal, todos altamente demandantes de agua dulce. Sumado a que las prácticas asociadas a estas actividades productivas disminuyen la capacidad de los suelos de retener agua (por ejemplo las talas en plantaciones forestales y la agricultura intensiva) y son altamente contaminantes del agua en sus procesos (por ejemplo relaves mineros e industria de la celulosa).

La entidad encargada de supervisar las materias concernientes al sector sanitario, en nuestro país es la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS) la que tiene participación en el Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental y en el control y fiscalización de aguas residuales.

### **1.1.2 Contaminación de cuerpos de agua.**

Además de los fenómenos climáticos, todo lo anterior trae como consecuencia que cada día sea más difícil encontrar fuentes de agua libres de contaminación disponible para riego y consumo, ya que de acuerdo a UNESCO, aproximadamente dos millones de toneladas de descargas (residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas), son arrojadas diariamente a los cuerpos de agua.

Los cuerpos de agua naturales como los ríos, lagos, mares y estuarios poseen cierta capacidad de carga, ésta corresponde a la cantidad máxima de contaminantes que un ecosistema acuático puede tolerar sin perder la capacidad de recuperarse en un corto plazo para volver a un equilibrio ecológico. Esto se ve limitado entre otros por el volumen de los cuerpos de agua, la cantidad de bacterias y organismos que viven en las aguas y las cantidades de contaminantes que le son descargados.

Estos antecedentes indican que se hace imperioso mantener un estricto control sobre la calidad y el uso del agua que disponemos.

### **1.1.3 Normativa Nacional sobre calidad del agua y el Medioambiente.**

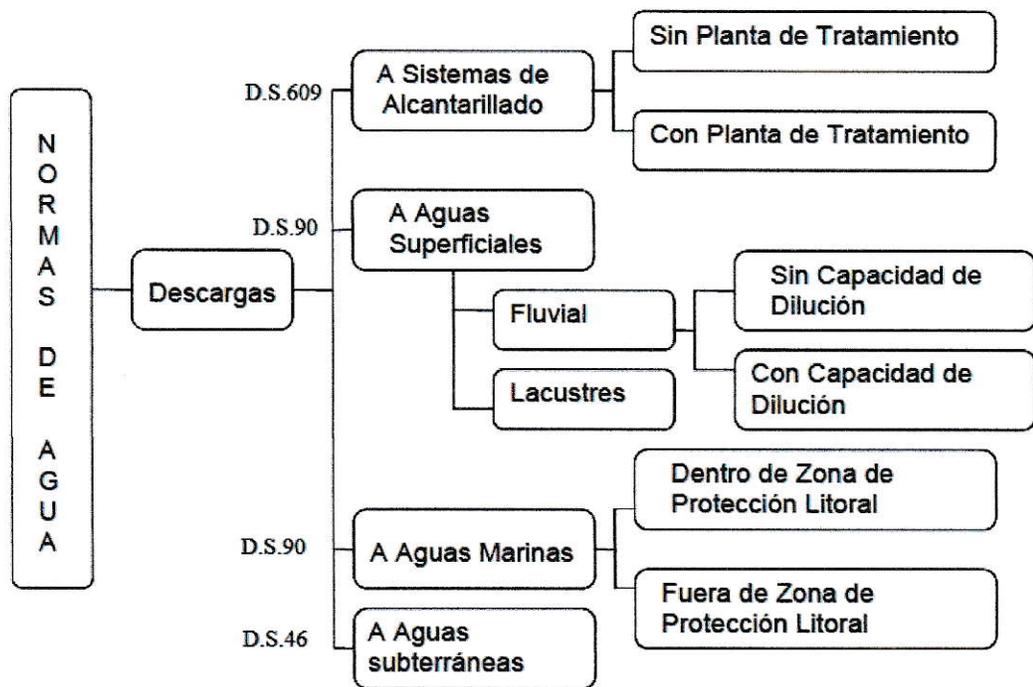
En Chile con la Ley N° 19.300 de Bases del Medio Ambiente y sus respectivos reglamentos, para los elementos aire, agua, suelo, residuos sólidos y líquidos, y sustancias químicas, se formalizó un importante trabajo para normar integradamente los diferentes componentes del medio ambiente.

Existen distintos tipos de normas ambientales:

- **Las normas primarias de calidad ambiental**, se aplican por igual en todo el país y establecen la cantidad máxima de contaminantes en el ambiente que pueden constituir un riesgo para la vida o salud de la población, sirven de referencia para planes de prevención y descontaminación.
- **Las normas secundarias de calidad ambiental**, tienen por objetivo prevenir la contaminación y sus efectos, o restablecer los niveles cuando éstos han sido sobrepasados. Se aplican a nivel local o nacional dependiendo del objetivo de protección que tenga la norma. Dependiendo del recurso que protegen pueden aplicarse a nivel nacional o local, protegen recursos naturales u otros, tales como cultivos, ecosistemas, especies de flora o fauna, monumentos nacionales o sitios con valor arqueológico. Establecen las cantidades máximas de sustancia cuya presencia puede constituir un riesgo para la protección o conservación del medio ambiente, o la preservación de la Naturaleza.
- **las normas de emisión**, establecen límites a los contaminantes emitidos al aire o al agua.

En relación, a estas últimas (Figura 1) se encuentran los decretos:

- D.S.60, Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado,
- D.S. 90, Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales
- D.S.46, Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas.



**Figura 1** Normas de descargas a aguas en Chile (Comisión Chilena del Cobre).

### 1.1.3.1 Organismos Estatales.

La entidad estatal encargada de las materias concernientes al sector sanitario, es la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS) organismo de carácter normativo y fiscalizador de las empresas concesionarias que prestan servicios de agua potable y

alcantarillado, a las emisiones residuos líquidos industriales (RILES) y los vertidos de las plantas de tratamiento de aguas servidas. Participa en el Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental y además atiende las denuncias o situaciones del ámbito ambiental originadas en el incumplimiento de la normativa de su competencia.

En casi dos décadas la cobertura en agua potable y alcantarillado, alcanzan a casi un 100% y a más de 96% respectivamente en Chile. En los últimos años, la transformación más importante e innovadora del sector, ha sido el saneamiento de las aguas servidas, materia en la que Chile exhibe estándares similares a los países más desarrollados, con una cobertura que alcanza 99,8 % a diciembre de 2012 (referida a las aguas servidas recolectadas).

#### **1.1.4 Análisis Comparativo con la Normativa Internacional de protección de aguas.**

En el Análisis Comparativo de la Normativa Internacional realizado por la Comisión Nacional del Cobre, Tabla 1, donde se revisaron las normas vigentes en Australia, Canadá y Estados Unidos, además de Banco Mundial, se observa que en los tres países existe un marco regulatorio general para la protección de las aguas, pero la descarga de Riles de la actividad minera se debe realizar con permisos especiales para cada operación.

Los valores señalados referentes a la normativa internacional, corresponden a los niveles de contaminantes establecidos en normas de emisión para efluentes mineros, exceptuando el caso de Australia, en que los valores presentados son aquellos recomendados por la "Guía para la Calidad de Aguas Dulces y Marinas en Australia y Nueva Zelanda" ya que no existen normas nacionales y éstas son usadas como pauta de control de calidad por la mayoría de los Estados.

En lo relativo a los valores límites establecidos para la descarga de sulfatos en efluentes mineros, éstos no están normados en Canadá, Estados Unidos ni en las guías del Banco Mundial.

En Australia, los valores límites para calidades de agua varían entre 400 mg/L (recreación y estética) y 1000 mg/L (ganadería), indicándose que valores superiores a 2000 mg/L pueden causar problemas crónicos o agudos de salud en los animales. Son valores similares a los establecidos en Chile en el D.S.90, donde varían entre 1000 mg/L para lagos y ríos sin capacidad de dilución y 2000 mg/L para ríos con capacidad de dilución.

- Para arsénico, la normativa chilena es muy similar a aquella de los otros países. El valor que establecen las guías del Banco Mundial se asimila a la norma Chilena para lagos.
- Para mercurio, la normativa chilena es muy similar a la de los otros países considerados en el estudio.
- Para el plomo se tiene que los límites máximos establecidos por la norma Chilena para los distintos cuerpos receptores son, en general, más estrictos que aquellos de los otros países, con la sola excepción de los ríos con capacidad de dilución.
- Para el cobre la situación es muy diferente ya que los valores límites establecidos por la normativa Chilena son muy superiores a los de las normas de los otros países, con la única excepción de la norma para descarga en lagos, donde se está en el rango de las otras normas internacionales.

**Tabla 1** Análisis comparativo normativa internacional para principales metales (Comisión Chilena del Cobre).

| Elemento                        | Chile                             | Australia  | Canadá                                | Estados Unidos  | Banco Mundial   |
|---------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------------|-----------------|-----------------|
| <b>Molibdeno</b>                | DS N° 90                          | Irrigación LTV: 0,01 mg/L                            | British Columbia: 0,5-5 mg/L          | No está normado | No está normado |
|                                 | Ríos SCD: 1 mg/L                  |  |                                       |                 |                 |
|                                 | Ríos CCD: 2,5 mg/L                | Irrigación STV: 0,05 mg/L                            |                                       |                 |                 |
|                                 | Lagos: 0,07 mg/L                  |  |                                       |                 |                 |
|                                 | Mar DZP: 0,1 mg/L                 | Ganadería: 0,15 mg/L                                 |                                       |                 |                 |
|                                 | Mar FZP: 0,5 mg/L                 |  |                                       |                 |                 |
|                                 | DS N° 80                          |  |                                       |                 |                 |
| Descarga Estero Carén: 1,6 mg/L |                                   |  |                                       |                 |                 |
| <b>Arsénico</b>                 | Ríos CCD: 1 mg/L                  | Aguas Dulces: 0,5 mg/L                               | Ontario: 0,5 mg/L<br>Quebec: 0,5 mg/L | 0,5 mg/L        | 0,1 m/L         |
|                                 | Ríos SCD: 0,5 mg/L                | Irrigación LTV: 0,1 mg/L<br>Irrigación STV: 2,0 mg/L | British Columbia: 0,1-1 mg/L          |                 |                 |
|                                 | Lagos: 0,1 mg/L                   | Ganadería: 0,5-5 mg/L                                | Saskatchewan: 0,5 mg/L                |                 |                 |
|                                 | Mar DZP: 0,2 mg/L                 | Recreación y Estética: 0,05 mg/L                     | Newfoundland: 0,5 mg/L                |                 |                 |
|                                 | Mar FZP: 0,5 mg/L                 | Acuicultura (dulce): 0,05 mg/L                       | MMER: 0,5 mg/L                        |                 |                 |
|                                 |                                   | Acuicultura (marinas): 0,03 mg/L                     |                                       |                 |                 |
|                                 | <b>Cobre</b>                      | Ríos SCD: 1 mg/L                                     | Aguas Dulces: 0,0025 mg/L             |                 |                 |
| Ríos CCD: 3 mg/L                |                                   | Aguas Marinas: 0,008 mg/L                            | British Columbia: 0,05-0,3 mg/L       |                 |                 |
|                                 |                                   | Irrigación LTV: 0,2 mg/L                             |                                       |                 |                 |
| Lagos: 0,1 mg/L                 |                                   | Irrigación STV: 5 mg/L                               | Saskatchewan: 0,3 mg/L                |                 |                 |
| Mar DZP: 1 mg/L                 |                                   | Ganadería: 0,4-5 mg/L                                | Newfoundland: 0,3 mg/L                |                 |                 |
| Mar FZP: 3 mg/L                 |                                   | Acuicultura (dulce): 0,005 mg/L                      | MMER: 0,3 mg/L                        |                 |                 |
|                                 | Acuicultura (marinas): 0,005 mg/L |  |                                       |                 |                 |
| <b>Mercurio</b>                 | Ríos SCD: 0,001 mg/L              | Aguas Dulces: 0,0054 mg/L                            | British Columbia: 0,005 mg/L          | 0,001 mg/L      | 0,01 mg/L       |

| Elemento                          | Chile                                   | Australia                             | Canadá                        | Estados Unidos | Banco Mundial |
|-----------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------|----------------|---------------|
|                                   | Ríos CCD: 0,01 mg/L                     | Aguas Marinas: 0,0014 mg/L            |                               |                |               |
|                                   |   | Irrigación LTV: 0,002 mg/L            |                               |                |               |
|                                   | Lagos: 0,005 mg/L                       | Irrigación STV: 0,002 mg/L            |                               |                |               |
|                                   |   | Ganadería: 0,002 mg/L                 |                               |                |               |
|                                   | Mar DZP: 0,005 mg/L                     | Acuicultura (dulce): 0,001 mg/L       |                               |                |               |
|                                   | Mar FZP: 0,02 mg/L                      | Acuicultura (marinas): 0,001 mg/L     |                               |                |               |
| Recreación y Estética: 0,001 mg/L |   |                                       |                               |                |               |
| <b>Plomo</b>                      | Ríos SCD: 0,05 mg/L                     | Aguas Dulces: 0,0094 mg/L             | Ontario: 0,2mg/L              | 0,3 mg/L       | 0,2 mg/L      |
|                                   |   | Aguas Marinas: 0,0012 mg/L            |                               |                |               |
|                                   | Ríos CCD: 0,5 mg/L                      | Irrigación LTV: 2 mg/L                | Quebec: 0,2 mg/L              |                |               |
|                                   |   | Irrigación STV: 5 mg/L                |                               |                |               |
|                                   | Lagos: 0,2 mg/L                         | Ganadería: 0,1 mg/L                   | British Columbia: 0,05-2 mg/L |                |               |
|                                   |   | Acuicultura (dulce): 0,001-0,007 mg/L | Saskatchewan: 0,2 mg/L        |                |               |
| Mar DZP: 0,2 mg/L                 | Acuicultura (marinas): 0,001-0,007 mg/L | Newfoundland: 0,2 mg/L                |                               |                |               |
| Mar FZP: 0,1 mg/L                 | Recreación y Estética: 0,05 mg/L        | MMER: 0,2 mg/L                        |                               |                |               |

### 1.1.5 Aguas Residuales.

Se considera agua residual a la originada con posterioridad de haber sido usada o producida en un proceso, éste puede estar ligado a instituciones públicas, actividades industriales, establecimientos comerciales y/o domicilios particulares. Están formadas por la combinación de los residuos líquidos o aguas portadoras de residuos a las que eventualmente pueden agregarse aguas subterráneas, superficiales y pluviales.

#### 1.1.5.1 Residuos Líquidos Industriales (RILes).

De los anteriores, los que representan un mayor riesgo potencial para el entorno, debido a la carga contaminante que contienen, son los denominados residuos industriales

líquidos (RiLes), que corresponden a aguas de desecho generadas en establecimientos industriales, éstas contienen diversas sustancias de origen natural o artificial, que pueden ser dañinas para el hombre, los animales y el ambiente. La composición de los Riles depende de la amplia gama de actividades productivas donde se originan.

Con el fin de crear una estandarización para regularlas, la organización de las Naciones Unidas (ONU) las ha clasificado según su producto o servicio prestado, mediante una estructura de códigos denominada Clasificación Industrial Internacional Uniforme (CIIU). En esta se presenta un conjunto de categorías donde los establecimientos industriales se ordenan según la actividad económica que realizan.

Cada país realiza por lo general una clasificación propia, basada en la establecida por la ONU, adaptada a su situación particular.

En Chile, existe el comité de nomenclaturas formado por el Instituto Nacional de Estadísticas, el Servicio de Impuestos Internos, el Servicio Nacional de Aduanas y el Banco Central, que opera desde octubre de 2002.

#### **1.1.5.2 Parámetros de control en RiLes.**

De acuerdo con la información disponible en el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, el año 2009 se registraron 766 ductos, de los cuales la mayoría descarga en ríos y esteros (RETC, 2010).

Los sectores industriales de mayor impacto en el país se encuentran relacionados con actividades mineras, químicas, petroleras, metalúrgicas, pesqueras y papeleras, pues las sustancias tóxicas presentes en sus vertidos son difícilmente biodegradables. De lo anterior se desprende que las regiones del país donde estas industrias son

predominantes, estarán expuestas mayormente a los contaminantes generados por cada una de ellas.

- **Minería** (predominantes en la zona norte). En RILes de la minería según el código CIUU los parámetros a controlar son: pH, temperatura, sólidos suspendidos y sedimentables, arsénico, cadmio, cianuro, cobre, cromo, cromo IV, mercurio, níquel, fósforo, sulfato, sulfuro, zinc y manganeso.
- **Ganadería** (Zona centro-sur). Para RILes derivados de actividades ganaderas, debe controlarse: pH, temperatura, sólidos suspendidos y sedimentables, aceites y grasas, DBO<sub>5</sub>, fósforo, amoníaco y poder espumógeno.
- **Celulosa** (Zona Sur). En la industria de la celulosa debe controlarse: pH, temperatura, sólidos suspendidos y sedimentables, aceites y grasas, hidrocarburos, DBO<sub>5</sub>, cadmio, cobre, cromo, cromo IV, fósforo, mercurio, níquel, amoníaco, plomo, sulfato y zinc.
- **Piscicultura y Pesca**. Está presente latitudinalmente en el país y se requiere controlar: pH, temperatura, sólidos suspendidos y sedimentables, aceites y grasas, DBO<sub>5</sub>, amoníaco y poder espumógeno.

#### **1.1.6 Contaminación por Metales pesados.**

No existe una definición totalmente aceptada para metal pesado, siendo aun tema de discusión. Algunas definiciones se basan en su densidad en estado elemental, donde se considera que metal pesado es aquel con una densidad igual o superior a 5 g/cm<sup>3</sup>, otras en cuanto a su número atómico superior a 20, excluyendo a metales alcalinos y alcalinos térreos.

Sin embargo, estas definiciones no son útiles respecto al estudio de los efectos toxicológicos que algunos metales tienen sobre el ambiente y los seres vivos, así es

que otra definición de metal pesado que se ha adoptado es "grupo de metales o metaloides asociados con contaminación y toxicidad potencial" (Cornelis y Nordberg, 2007).

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre, su presencia es inferior al 0,1%, pueden ser liberados al ambiente por fuentes de origen natural, por procesos de meteorización de rocas madres y actividades volcánicas o por fuentes antropogénicas.

Entre las fuentes más relevantes se encuentran: la extracción de minerales, el uso de agroquímicos para combatir plagas y fertilizar el suelo, la fabricación de plásticos, anticorrosivos, alimentos, baterías, soldaduras, pigmentos, curtiembres, producción de acero, entre otras.

Luego de ser liberados pueden llegar a convertirse en contaminantes en el aire, agua superficial y subterránea, otros tipos de ambientes acuáticos y en el suelo. En este último pueden quedar retenidos, ya sea disueltos o fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación, desde donde pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas.

También pueden pasar a la atmósfera por volatilización, además de moverse a las aguas superficiales o subterráneas como se esquematiza en la siguiente figura 2 (adaptado de Calvo Anta, 1996).

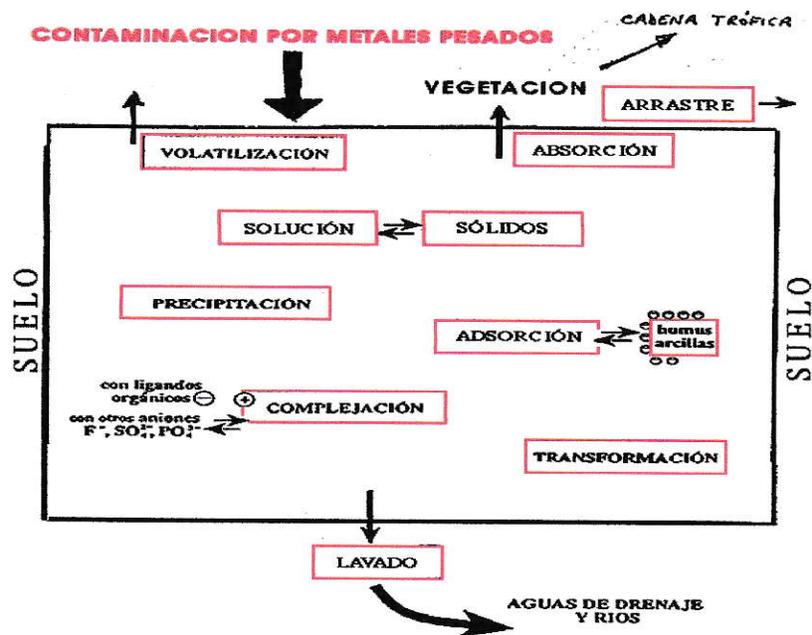


Figura 2. Dinámica de movimiento de metales en suelos.

#### 1.1.6.1. Riesgos sanitarios de los metales pesados.

La contaminación por metales pesados tiene particularidades específicas que la hace altamente peligrosa, en comparación con otros contaminantes de tipo químico, esto es:

- **Toxicidad:** a determinadas concentraciones pueden provocar la muerte por envenenamiento de algunas especies que habitan el medio. Las dosis letales varían según las especies, el estadio de desarrollo de los individuos y las presencia de agentes quelantes que contribuyen a aumentar su solubilidad
- **Persistencia:** no son biodegradables por lo que permanecen en el medioambiente durante largos períodos de tiempo, pasando sucesivamente de un componente a otro.

- **Bioacumulación en distintos organismos:** se conoce que algunos organismos (plantas, algas, peces, mariscos) son acumuladores de metales pesados, y a partir de su ingestión estos contaminantes podrían incorporarse a las redes tróficas.

Los efectos sobre la salud humana dependen de la naturaleza del compuesto, la ruta, la dosis y el tiempo de exposición. Las vías de exposición pueden ser por la inhalación de humos o aire contaminado, ingesta de alimentos y/o agua contaminada, consumo de medicamentos, o por contacto directo con la piel.

Siendo la ingesta de agua una de las más importantes rutas de exposición debido a la creciente contaminación de acuíferos.

#### **1.1.6.2. Metales pesados prioritarios en toxicidad.**

Para la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), los metales tóxicos considerados como contaminantes prioritarios son: arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo.

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) del mismo país considera entre las sustancias más peligrosas al plomo, mercurio, arsénico y cadmio.

La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) clasifica las sustancias de acuerdo a su condición carcinogénica. En el grupo 1 (Carcinógeno para Humanos); en el grupo 2A (Probable Carcinógeno para Humanos); 2B (Posiblemente Carcinógeno para Humanos); 3 (No clasificable como cancerígeno para humanos); 4 (Probablemente no Cancerígeno para humanos). Su clasificación y efectos en la salud se presentan en Anexo 8.2.

**Tabla 2** Clasificación de metales de condición carcinogénica, según IARC.

| <b>Metal</b>    | <b>N° IARC</b> |
|-----------------|----------------|
| <b>Aluminio</b> | 1              |
| <b>Cadmio</b>   | 1              |
| <b>Cromo</b>    | 1* y 3**       |
| <b>Hierro</b>   | 1              |
| <b>Níquel</b>   | 1              |
| <b>Plomo</b>    | 2A             |

\*Para Cromo VI

\*\*Para Cromo metálico y III

## **1.2 Antecedentes Específicos.**

### **1.2.1 Normativas técnicas para el análisis de aguas en Chile.**

El año 2000, la Superintendencia y el Instituto Nacional de Normalización (INN) firmaron un Convenio para la Acreditación de Laboratorios que realizan análisis de aguas, fusionando los sistemas de acreditación de ambas instituciones, considerando las exigencias establecidas por la SISS, en el marco del Sistema Nacional de Acreditación implementado por el INN.

Donde quedó establecido que los laboratorios que realicen análisis de agua potable y/o aguas residuales, que deseen contar con el reconocimiento de la SISS, deberán obtener la Acreditación como Laboratorio de Ensayo, otorgada por el INN, para lo cual deberán cumplir con los siguientes requisitos:

- Instructivo "Requisitos para un Laboratorio de Aguas", elaborado por la Superintendencia, que indica los requisitos exigidos a los que deseen ser acreditados, para analizar todos o parte de los parámetros considerados en la normativa vigente de agua potable y aguas residuales.

- Guía ISO/IEC 25: "Requisitos Generales para la Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración". Es una guía genérica de referencia para laboratorios que realizan actividades de ensayo o calibración que pretenden demostrar que: operan un sistema de gestión de calidad eficaz y en continua mejora, son técnicamente competentes y son capaces de producir resultados confiables.
- INN - R401: Reglamento para la Acreditación de Organismos de Certificación y Laboratorios, éste establece el procedimiento y los requisitos del INN para la acreditación de organismos de evaluación de la conformidad, como: laboratorios de ensayo y calibración, organismos de inspección, organismos de certificación de productos, de sistemas de calidad, de sistemas de gestión ambiental, entre otros.

El año 2012 con el objeto de perfeccionar el convenio SISS-INN y lograr que la información sea útil para los fines del control de calidad de las aguas en todo el territorio nacional, la SISS definió establecer nuevos lineamientos respecto de la competencia técnica de los laboratorios de aguas, introduciendo herramientas que se orientan a asegurar la calidad y reproducibilidad de los resultados analíticos, las cuales son complementarias a las dadas por la norma NCh-ISO 17025 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración".

Esta nueva versión del instructivo se aplica a las empresas sanitarias y establecimientos industriales, para efectos de reconocer como información válida, los resultados que indican las leyes, reglamentos e instrucciones SISS relativas al agua potable, fuentes de captación y aguas residuales.

Los requisitos señalados deben ser cumplidos por los laboratorios de las empresas y por laboratorios externos que les presten servicios.

Los resultados de los análisis físicos-químicos y/o microbiológicos practicados con el propósito de verificar el cumplimiento de: Norma NCh 409: Calidad de las fuentes de agua potable de los servicios públicos sanitarios, Normas de emisión DS-609, DS-90 y DS-46, deberán ceñirse a las exigencias de aseguramiento de calidad de resultados emitidos por laboratorios, establecidas en este instructivo.

Los registros y todos los antecedentes de respaldo, deberán estar disponibles en los Laboratorios de Aguas, durante un periodo mínimo de dos años.

#### **1.2.1.1 Exigencias técnicas**

Dentro de las exigencias de tipo técnico, complementarias a los requisitos establecidos por la norma NCh-ISO 17025, se encuentra:

- selección de métodos de ensayo.
- verificación de desempeño de métodos de ensayo.
- criterios para aceptar la verificación de desempeño.

Los laboratorios de Aguas, solo pueden utilizar para los análisis de los distintos tipos de aguas, los métodos oficiales dispuestos por la legislación vigente, todos ellos en sus versiones actualizadas.

En el caso de aguas residuales, no es aceptable bajo ninguna circunstancia, reemplazar un método oficial o parte de él, por otro equivalente.

Los métodos oficiales vigentes, están descritos en los siguientes documentos, todos en sus versiones actualizadas, los cuales son aplicables a Aguas Servidas y Riles:

- Serie de Normas NCh 2313 Aguas Residuales- métodos de análisis.
- Standard Methods for the examination of water and wastewater última edición, cuando no existe metodología chilena oficial para un determinado parámetro.

Se exige que para todos los métodos de ensayo, se realice una verificación de desempeño experimental, bajo las condiciones propias de cada laboratorio respecto de: condiciones ambientales, analistas titulares y de reemplazo, equipos con los que cuenta el laboratorio, reactivos y materiales, involucrados en el desarrollo de un determinado método, la cual debe disponerse como parte de su implementación en el laboratorio, considerando el aporte de todos estos factores en forma grupal. Debiendo estar disponible para su evaluación y fiscalización.

### **1.2.2 Métodos Espectroscópicos de análisis de metales en solución.**

Los metales pueden determinarse en agua adecuadamente por métodos instrumentales o colorimétricos. Sin embargo existe mayor aceptación por los primeros, debido a que son rápidos y los efectos matrices pueden ser más controlados con menos procesos de tratamiento antes de la determinación.

Los métodos espectrofotométricos más ampliamente usados son los relacionados con la radiación electromagnética, que puede tomar varias formas, de las cuales las más reconocibles son la luz y el calor radiante, mientras que las menos reconocibles son los rayos gamma y los rayos x, las radiaciones UV, de microondas y de radiofrecuencia.

Para identificar y cuantificar los elementos presentes en la materia puede utilizarse:

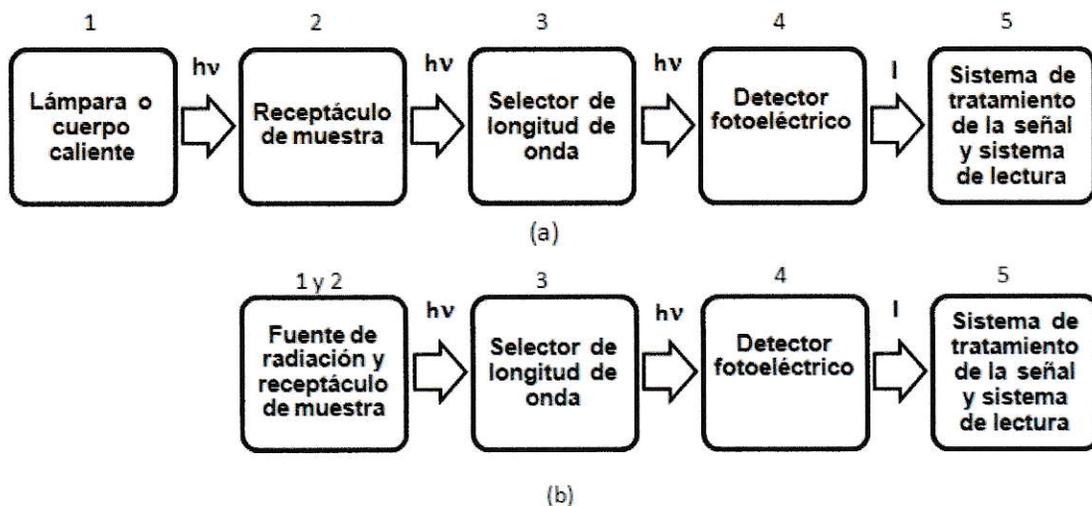
- **Espectrometría óptica.** Los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de la atomización. De esa forma se mide la absorción UV-Visible, la emisión o la fluorescencia.
- **Espectrometría de masas.** Las muestras son atomizadas y se convierten en iones positivos, generalmente con una sola carga, y se separan en función de su relación masa-carga.

- **Espectrometría de rayos X.** No es necesario atomizar ya que los espectros de rayos X son independientes de cómo se encuentren dichos elementos combinados químicamente en una muestra, se miden directamente desde el espectro de la muestra.

### 1.2.2.1 Métodos ópticos.

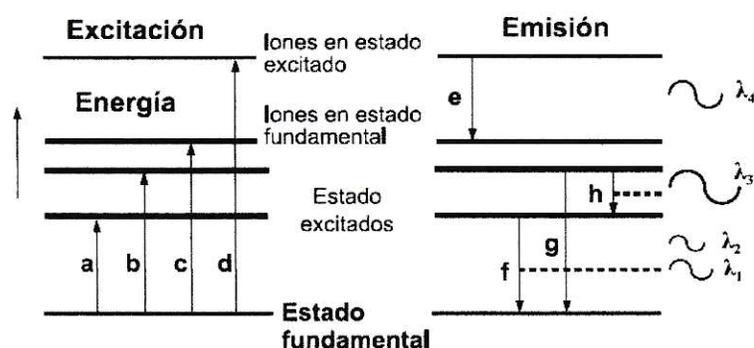
Los métodos espectroscópicos ópticos se fundamentan en seis fenómenos: absorción, fluorescencia, fosforescencia, dispersión, emisión y quimioluminiscencia. Para medir cada fenómeno la mayoría de los componentes básicos de los instrumentos son muy parecidos, independientes de si se aplican a la región ultravioleta, visible o infrarroja del espectro.

Los instrumentos característicos incluyen cinco componentes: una fuente estable de energía radiante, un contenedor de muestra, un selector de longitud de onda, un detector de radiación que convierta la energía en una señal, generalmente eléctrica y un sistema de procesamiento y lectura de dicha señal (Fig. 3).



**Figura 3.** Componentes de instrumentos de espectroscopia óptica  
(a) de absorción atómica, (b) de emisión y quimioluminiscencia.

Las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menos energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones y la radiación emitida se caracteriza por medio de un espectro de emisión, éste se puede dividir en **espectro de líneas** (serie picos agudos y bien definidos originados por excitación de átomos individuales), **de bandas** (varios grupos de líneas estrechamente espaciados no resueltos de moléculas pequeñas o radicales) y **continuo** (correspondiente al ruido de fondo).

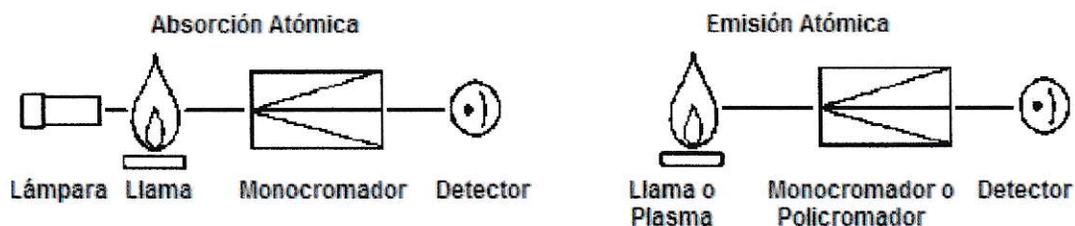


**Figura 4.** Diagrama de niveles de energía.

Diagrama de niveles de energía que representa las transiciones energéticas, donde a, b representan excitación; c, ionización; d, ionización/ excitación; e, emisión de un ion; f,g,h, emisiones atómicas.

### 1.2.3 Cuantificación de metales.

En el caso de la cuantificación de metales ésta puede llevarse a cabo por espectroscopía de absorción atómica y por espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). En la Figura 5 se presenta un esquema comparativo de las bases de ambos métodos de análisis.



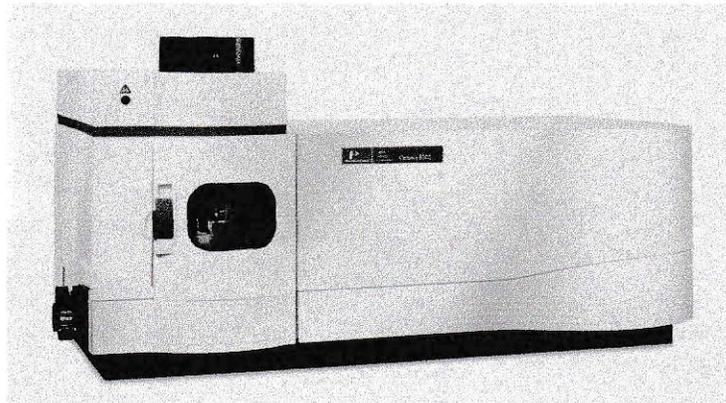
**Figura 5** Esquema de las partes para cada método.

### 1.2.3.1 Espectroscopía de absorción atómica por llama.

Se basa en el paso de un haz de luz a través de una llama a un monocromador y a un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Debido a que cada metal tiene su longitud de onda característica a la cual absorbe, se usan lámparas compuestas del elemento que se está midiendo; esto hace el método relativamente libre de interferencias espectrales. Donde la cantidad de energía absorbida en la llama es proporcional a la concentración del elemento en la muestra sobre un limitado rango de concentración.

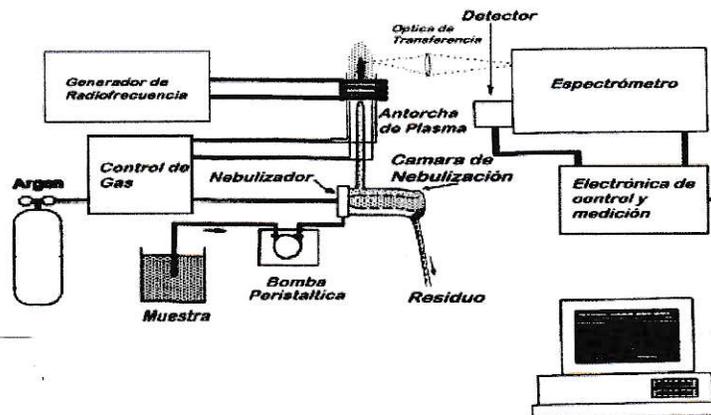
### 1.2.3.2 Espectroscopía de emisión atómica inductivamente acoplada (ICP-OES).

Se basa en la cuantificación de la radiación emitida por distintos analitos presentes en una muestra introducida en una fuente ICP. La Fig.6 muestra un instrumento ICP-OES y la Fig. 7 un esquema con los componentes internos.



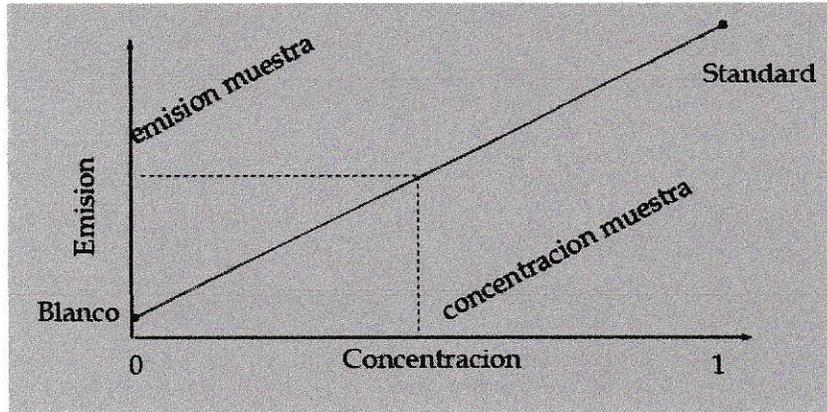
**Figura 6** Espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplada (ICP-OES).

Básicamente el método consiste en introducir una muestra líquida, la cual es convertida en aerosol y dirigida para pasar a través del plasma, que proporciona energía a los iones metálicos llevándolos a estados excitados. Luego, los iones tienden a recuperar su estado fundamental emitiendo radiación con una longitud de onda que es característica del elemento que la compone (UHU, 2012).



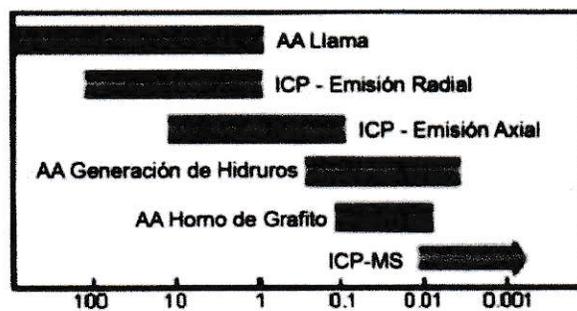
**Figura 7** Esquema de Espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplada (ICP-OES).

La radiación es analizada con un sistema óptico y fotodiodos. La intensidad de la energía emitida es proporcional a la cantidad de metal en la muestra (Fig. 8).



**Figura 8** Concentración de la muestra es proporcional a la intensidad emitida a determinada longitud de onda.

Esta técnica, a diferencia de la anterior, permite la determinación simultánea de varios elementos, ya que se establecen las diferentes longitudes de ondas de lectura para los distintos metales presentes. Esto genera menores tiempos en la determinación de mayor cantidad de metales, sumado a esta ventaja se encuentran los menores límites de detección. (Fig. 9)



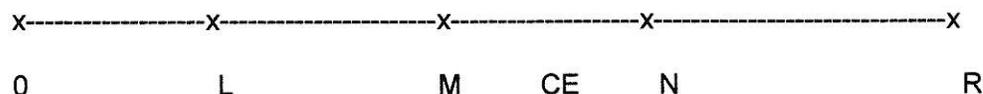
**Figura 9** Comparación entre los límites de detección para cada metodología.

#### 1.2.4 Atributos del método.

Para los métodos físico-químicos los atributos a verificar son: límite de detección/ límite de cuantificación, precisión y exactitud de resultados.

Las experiencias de verificación de desempeño de métodos, se deben practicar con muestras y materiales de referencia, en concentraciones cercanas a los límites máximos permitidos por las respectivas normas de calidad de aguas: NCh-409, DS-609, DS-90 o DS-46, en los parámetros y matrices que analiza el laboratorio.

Como concentraciones experimentales cercanas a los límites normados, se entiende el rango de valores comprendidos entre M y N de acuerdo al siguiente esquema:



Donde:

L=LDM o LQM propio del laboratorio, según corresponda al tipo de método.

N=Valor normado para la matriz AP o AR (límite más estricto).

R= Límite superior del Rango de Trabajo del método.

$M = (N-L)/2$ .

CE= Concentraciones experimentales a utilizar en la verificación de desempeño.

En el caso que LDM sea igual a N, la CE a considerar deberá ser igual a N.

El resultado de cada uno de los atributos calculados: límite de detección o límite de cuantificación, precisión y exactitud, deben cumplir los requerimientos mínimos de desempeño analítico exigidos para cada método de ensayo, que se encuentran en la siguiente Tabla 3.

**Tabla 3.** Requerimientos de calidad analítica para ensayos de metales en aguas residuales, Instructivo SISS 2012.

| Métodos de análisis  |    | LDM (mg/L) | Precisión mínima (%) | Exactitud mínima (%) |
|--|----|------------|----------------------|----------------------|
| NCh 2313/10: Determinación de metales pesados por método espectrofotometría de absorción atómica con llama       | Mn | 0,1        | 90                   | 90-110               |
|  | Ni | 0,03       | 90                   | 90-110               |
|  | Zn | 0,1        | 90                   | 90-110               |
|  | Cr | 0,05       | 90                   | 90-110               |
|  | Cd | 0,002      | 90                   | 90-110               |
|  | Pb | 0,03       | 90                   | 90-110               |
|  | Fe | 0,1        | 90                   | 90-110               |
|  | Cu | 0,03       | 90                   | 90-110               |
| NCh 2313/25: Determinación de metales pesados por método espectroscopia de plasma inductivamente acoplado (ICP). | Al | 0,1        | 90                   | 90-110               |
|  | B  | 0,05       | 90                   | 90-110               |
|  | Sn | 0,05       | 90                   | 90-110               |
| NCh 2313/13: Determinación de Molibdeno por método espectrofotometría de absorción atómica con llama.            | Mo | 0,03       | 90                   | 90-110               |

De no cumplirse los requerimientos mínimos en cualquiera de las matrices, se deberá investigar las causas y solucionarlas para mejorar el proceso analítico, y repetir las experiencias hasta obtener resultados satisfactorios.

### 1.2.5 Aseguramiento de Calidad.

En el caso de los análisis de calidad de aguas, en forma adicional a la verificación de desempeño de los métodos de ensayo, se requiere evidenciar conformidad para las actividades de control y aseguramiento de calidad.

Para ello cada laboratorio que realice análisis físico-químicos debe definir la constitución

de su set de análisis, de acuerdo a su realidad y carga de trabajo.

No debe estar constituido por más de 15 muestras destinadas al análisis del mismo parámetro, analizado en una misma condición física y temporal. Controlando la calidad analítica de los resultados mediante los controles que a continuación se indican:

- **Ensayo de blanco reactivo:** analizar por cada set un “blanco reactivo” de agua para análisis grado reactivo, como control de la calidad de los reactivos, grado de limpieza del material y ausencia de contaminación del proceso.
- **Ensayo en duplicado:** Efectuar un control de precisión por cada set de análisis, mediante el ensayo en duplicado de una de las muestras, elegida al azar.
- **Ensayo de estándar:** efectuar un control de exactitud por cada set de análisis, mediante el ensayo de un estándar de concentración conocida, cercana a los límites máximos normados. Si un cierto parámetro posee más de un límite normado, el estándar control deberá ser de una concentración cercana al valor más restrictivo de las normas correspondientes.
- **Ensayo de muestra fortificado o “spike”:** las muestras pueden presentar elementos o compuestos que causan interferencia en el método analítico, el efecto matriz, éste puede ser controlado mediante el análisis de una “muestra fortificada” o “spike” que consiste en agregar una concentración conocida del analito a determinar.

#### **Validez de los resultados.**

Para efectos de aprobación, son validos los resultados que hayan cumplido las siguientes disposiciones:

- a) **Ensayo de blanco reactivo.** El análisis no debe acusar presencia del parámetro que se está determinando, en una concentración superior al límite de detección (LDM) o cuantificación del método (LQM).
- b) **Ensayo en duplicado.**

$$\text{Precisión de duplicados (\%)} = 100 - \frac{(d1-d2)}{\text{LQM}} \times 100$$

$$(d1+d2)/2$$

Donde:

d1: resultado del análisis para la muestra.

d2: resultado del análisis duplicado de la muestra.

**c) Ensayo estándar.**

$$\text{Recuperación de estándar (\%)} = \frac{C_{\text{exp st}}}{C_{\text{teo st}}} \times 100$$

Donde:

C<sub>exp st</sub>: concentración experimental del estándar.

C<sub>exp teo</sub>: concentración teórica del estándar.

**d) Ensayo de “muestra fortificada” o “spike”.**

$$\% \text{ recuperación} = \frac{(C_f - C_{sf})}{C_{ag}} \times 100$$

Donde:

C<sub>f</sub>: concentración del analito medido en la muestra fortificada.

C<sub>sf</sub>: concentración del analito medido en la muestra sin fortificar.

C<sub>ag</sub>: concentración del analito agregada.

Si los requisitos anteriores no se cumplen, se deben rechazar los resultados del set de muestras, repetir los análisis y sus controles.

### **1.3 Objetivos del Seminario.**

#### **1.3.1 Objetivo General.**

Determinar si el análisis de metales en aguas residuales realizados con un espectrómetro ICP-OES entrega parámetros analíticos que cumplen satisfactoriamente los requerimientos normativos dados por el manual de método de la SISS.

#### **1.3.2 Objetivos Específicos.**

- Obtener parámetros analíticos de la metodología seleccionada para el análisis de metales en aguas residuales mediante ICP-OES.
- Establecer si el proceso de digestión acelerada, vía microondas, de muestras reales es eficiente en términos de la eliminación de interferentes orgánicos.
- Determinar si existen diferencias significativas en la sensibilidad del método para la detección y cuantificación de los diferentes metales analizados.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS.

### 2.1 Materiales.

#### 2.1.1 Equipos.

- Espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente Perkin Elmer Optima 8300 DV.
- Horno Microondas CEM MARS XPRESS.
- Compresor de aire Skand DynAir DA7001.

#### 2.1.2 Materiales de laboratorio.

- Argón 99.996% pureza.
- Nitrógeno 99.999% pureza.
- Vasos de teflón de 75 mL.
- Cubiertas de Kevlar.
- Tuercas de venteo.
- Contratapas para vasos X-PRESS.
- Pipetas graduadas y micropipetas.
- Tubos graduados de 50 mL.

#### 2.1.3 Reactivos y Soluciones.

- Agua grado reactivo, clase 1.
- Ácido Clorhídrico 37% p.a. (MERCK).
- Ácido Nítrico 65% p.a. (MERCK).
- Material de referencia certificado (Inorganic Ventures).

- Acytma 82, (20% HCl, V/V) que contiene [15 mg/L] de Zn; [8 mg/L] de Al, Fe; [2,5 mg/L] de B, Mn, Ni; [2 mg/L] de Mo; [1,5 mg/L] de Cu; [0,8 mg/L] de As; [0,4 mg/L] de Pb; [0,25 mg/L] de Cd; [0,08 mg/L] de Se; [0,01 mg/L] de Hg.
- Acytma 83, (20% HCl, V/V) que contiene [0,8 mg/L] de Al, Cu, Fe, Zn; [0,6 mg/L] de B; [0,25 mg/L] de Mn; [0,15 mg/L] de Pb; [0,08 mg/L] de Ni; [0,05 mg/L] de Mo; [0,04 mg/L] de As; [0,01 mg/L] de Cd, Se, [0,001 mg/L] de Hg.
- Acytma 85, (20% HCl, V/V) que contiene [100 mg/L] de Mg; [2,4 mg/L] de Zn; [1,6 mg/L] de Cu; [0,25 mg/L] de Fe; [0,08 mg/L] de Mn; [0,04 mg/L] de Cr<sup>+3</sup>, Pb; [0,01 mg/L] de As, Cd, Se; [0,001 mg/L] de Hg.
- Acytma 86, (20% HCl, V/V) que contiene [8 mg/L] de Al, Cr<sup>+3</sup>; [4 mg/L] de Zn; [3 mg/L] de B, Mn, Ni; [2,5 mg/L] de Cu; [0,8 mg/L] de Pb; [0,4 mg/L] de As, Cd; [0,015 mg/L] de Hg.
- Soluciones patrón multielemento (Inorganic Ventures).
- Acytma 25, (5% HNO<sub>3</sub>, 2% HF V/V) que contiene [1000 µg/mL] de B, Mo, Sb, Sn, Ti.
- Acytma 26, (10% HNO<sub>3</sub>, V/V) que contiene [1000 µg/mL] de Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr<sup>+3</sup>, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, TI, U, V, Zn.
- IV-Stock-2, (2% HNO<sub>3</sub> V/V) que contiene [10000 µg/mL] de Ca, K, Mg, Na.

#### **2.1.4 Software.**

- Software para la adquisición y procesamiento de datos WinLab.
- Microsoft office Excel 2007.

## **2.2 Método.**

### **2.2.1. Preparación de las muestras para análisis.**

#### **2.2.1.1 Soluciones.**

- a) Blancos, se toman 50 mL de agua de grado reactivo 1, se traspasan a tubos de teflón, se agregan 3 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de HCl.
- b) Blancos Fortificados, se toman 50 mL de agua de grado reactivo 1, se traspasan a tubos de teflón, se agregan 3 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de HCl, además 50 µL de reactivo Acytma 25, 50 µL de reactivo Acytma 26 y 250 µL de reactivo STOCK IV.
- c) Muestra Real, esta muestra es obtenida de la mezcla de varias muestras reales que llegan al laboratorio para ser analizadas, se toman igualmente 50 mL, se traspasan a tubos de teflón y se agregan 3 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de HCl.
- d) Muestra Real Fortificada, de la misma mezcla del punto anterior son tomados 50 mL, se agregan 3 mL de HNO<sub>3</sub> y 2 mL de HCl, además 50 µL de reactivo Acytma 25, 50 µL de reactivo Acytma 26 y 250 µL de reactivo STOCK IV.

#### **2.2.1.2 Homogeneización de las muestras en Microondas.**

Este proceso de digestión acelerada mediante microondas está diseñado para digerir la materia orgánica presente en las diferentes matrices de agua a ser examinadas. Las microondas en combinación con los ácidos, logran que el punto de ebullición de la muestra se alcance de manera rápida. Con esta acción se reduce la presencia de interferentes y los iones metálicos quedan en solución para su posterior análisis.

El procedimiento es el siguiente:

- Todas las muestras se homogenizan previamente al traspaso a los tubos de teflón. En caso de muestras con alta carga orgánica esperar 10 minutos, posteriormente introducir la contratapa en el vaso y tapar de modo que quede totalmente cerrado.
- Introducir las muestras dentro de los recubrimientos de KEVLAR éstos a su vez en el plato giratorio verificando que su base coincida con el centro del motor ubicado dentro del Sistema Digestor.
- En la pantalla del equipo se da inicio y además se enciende el sistema de extracción de vapores ácidos.
- Al seleccionar el método se asocia de manera automática la rampa de temperatura, tiempo vs potencia, que se aplicara a la matriz de trabajo.

| Method       | NPDES XP-QR-6       |      |          |          |      |          |         |
|--------------|---------------------|------|----------|----------|------|----------|---------|
| ControlStyle | Ramp To Temperature |      |          |          |      |          |         |
| VesselType   | XPRESS              |      |          |          |      |          |         |
| Stage        | PwrLevel            | Pwr% | RampTime | Pressure | Temp | HoldTime | Stirrer |
| 1            | 1600                | 100  | 43:00    | 0        | 160  | 05:00    | Off     |
| 2            | 1600                | 100  | 10:00    | 0        | 170  | 02:00    | Off     |

**Figura 10 o Tabla??** Esquema de funcionamiento del equipo microondas.

- Una vez terminado el proceso, se deja enfriar a temperatura ambiente. Después se traspasa a envases de 60 mL quedando disponibles para realizar las determinaciones.

### 2.3 Curva de calibración.

Se realizó una curva de calibración de 7 puntos agregando los volúmenes de reactivos indicados en la Tabla 4, aforando a 50 mL con agua grado reactivo clase 1.

**Tabla 4.** Puntos de la curva de calibración.

|          | <b>Acytma25 (µL)</b> | <b>Acytma26 (µL)</b> | <b>IV-STOCK (µL)</b> | <b>HNO<sub>3</sub> (mL)</b> | <b>H<sub>2</sub>O (mL)</b> |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| <b>0</b> | -                    | -                    | -                    | <b>0,50</b>                 | <b>49,50</b>               |
| <b>1</b> | <b>*25</b>           | <b>*25</b>           | -                    | <b>0,50</b>                 | <b>49,45</b>               |
| <b>2</b> | <b>*50</b>           | <b>*50</b>           | -                    | <b>0,50</b>                 | <b>49,40</b>               |
| <b>3</b> | <b>*100</b>          | <b>*100</b>          | -                    | <b>0,50</b>                 | <b>49,30</b>               |
| <b>4</b> | <b>25</b>            | <b>25</b>            | <b>100</b>           | <b>0,50</b>                 | <b>49,35</b>               |
| <b>5</b> | <b>50</b>            | <b>50</b>            | <b>250</b>           | <b>0,50</b>                 | <b>49,20</b>               |
| <b>6</b> | <b>100</b>           | <b>100</b>           | <b>500</b>           | <b>0,50</b>                 | <b>48,80</b>               |
| <b>7</b> | <b>150</b>           | <b>150</b>           | <b>1000</b>          | <b>0,50</b>                 | <b>48,20</b>               |

\* obtenidos de una solución intermedia de concentración 100 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabla 5.** Rangos curva de calibración por analito.

| <b>Estándar</b>  | <b>1</b>      | <b>2</b>      | <b>3</b>      | <b>4</b>      | <b>5</b>      | <b>6</b>      | <b>7</b>      |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>Analito</b>   | <b>(mg/L)</b> |
| <b>Aluminio</b>  | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Boro</b>      | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Cadmio</b>    | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Cromo</b>     | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Cobre</b>     | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Hierro</b>    | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Manganeso</b> | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Molibdeno</b> | 0,05          | 0,10          | 0,20          | 0,50          | 1,00          | -             | -             |
| <b>Níquel</b>    | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Plomo</b>     | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Estaño</b>    | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |
| <b>Zinc</b>      | -             | -             | -             | 0,50          | 1,00          | 2,00          | 3,00          |

#### **2.4 Operación del ICP-OES.**

Antes de utilizar el equipo se debe comprobar la presión de argón y nitrógeno, ajustar las mangueras, sobre la bomba peristáltica, que trasladaran las muestras a ser analizadas, verificar que el recirculante se encuentre en los parámetros operativos (Tabla 6).

**Tabla 6.** Condiciones de operatividad del instrumento ICP-OES.

|                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| Plasma          | 8 - 16 L/min      |
| Gas auxiliar    | 0,2 L/min         |
| Gas Nebulizador | 0,7 – 0,8 L/min   |
| Power RF        | 1400 – 1450 Watts |
| Plasma View     | Radial - Axial    |

**Tabla 7.** Longitud de onda y visión para cada elemento.

| Analito   | $\lambda$ utilizada (nm) | Visión |
|-----------|--------------------------|--------|
| Aluminio  | 308,22                   | radial |
| Boro      | 249,68                   | radial |
| Cadmio    | 228,80                   | axial  |
| Cobre     | 324,75                   | radial |
| Cromo     | 267,72                   | axial  |
| Estaño    | 189,93                   | axial  |
| Hierro    | 273,96                   | axial  |
| Manganeso | 257,61                   | radial |
| Molibdeno | 202,03                   | axial  |
| Níquel    | 231,60                   | Radial |
| Plomo     | 220,35                   | axial  |
| Zinc      | 206,20                   | axial  |

## **2.5 Determinación de concentraciones de elementos metálicos.**

La medición de la concentración de los elementos se realizó por espectroscopia de emisión atómica mediante la inyección de las muestras a un plasma de argón acoplado inductivamente. Para ello, se seleccionó el método en el computador, estableciendo una ubicación para guardar resultados. Se situaron las muestras digeridas en los sitios asignados, se encendió el extractor, el plasma y el chiller, dejando un tiempo aproximado de 15 minutos para estabilización. Cada muestra fue aspirada mediante una bomba peristáltica.

Para la calibración se realiza un ajuste lineal donde el coeficiente de regresión no debe ser inferior a 0,995.

El instrumento permite seleccionar la longitud de onda, y la visión a través de la cual el analito será cuantificado, de forma axial (más sensible) o radial (menos sensible) respecto, de la visión del plasma considerada para la cuantificación.

Posteriormente, los resultados fueron visualizados en el software controlador del instrumento (WinLab) que entrega los datos asociados a una muestra tales como identificación del analito, concentración longitud de onda entre otros, luego mediante una función fueron exportados y analizados en el software Excel.

### III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Calibración del equipo.

Los resultados de las curvas de calibración obtenidas para Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn y Zn, con su respectivo coeficiente de correlación, se presentan en las siguientes Figuras:

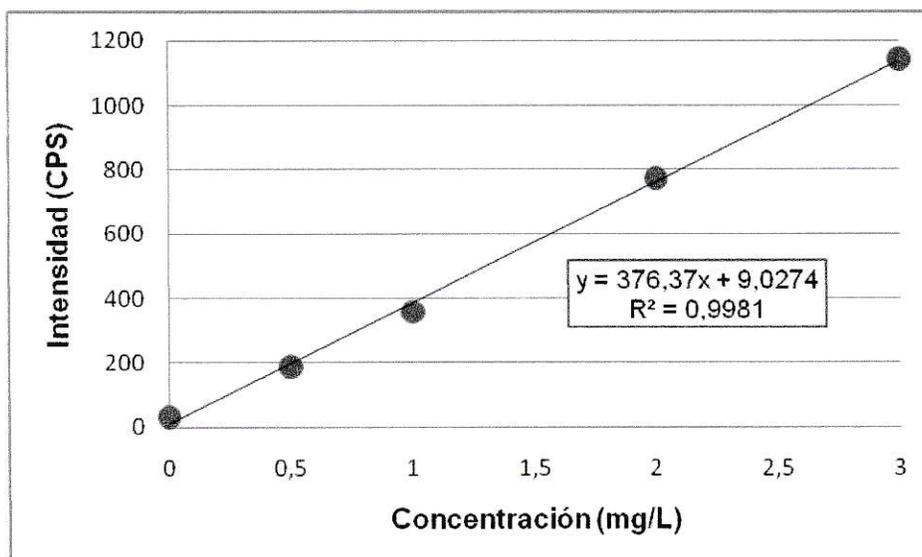


Figura 11 Curva de calibración Aluminio.



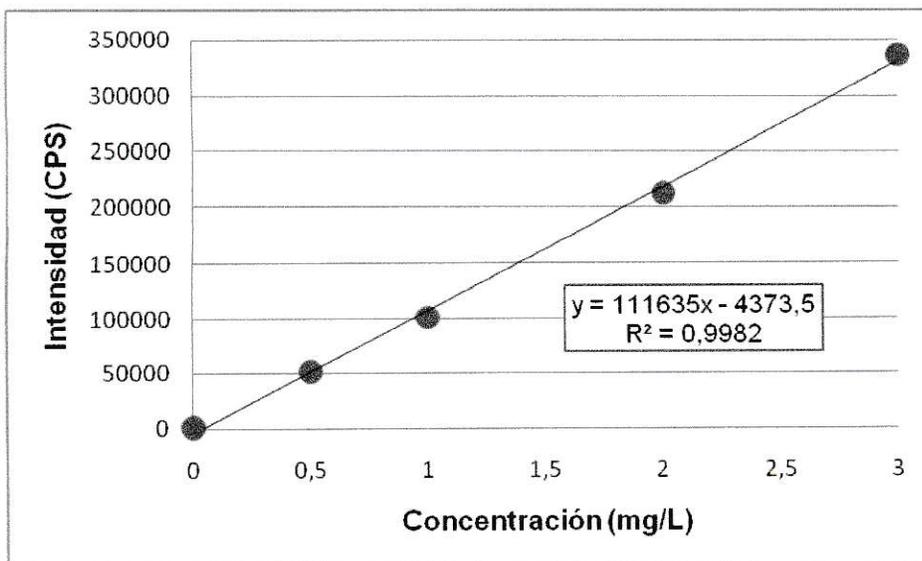


Figura 12 Curva de calibración Boro.

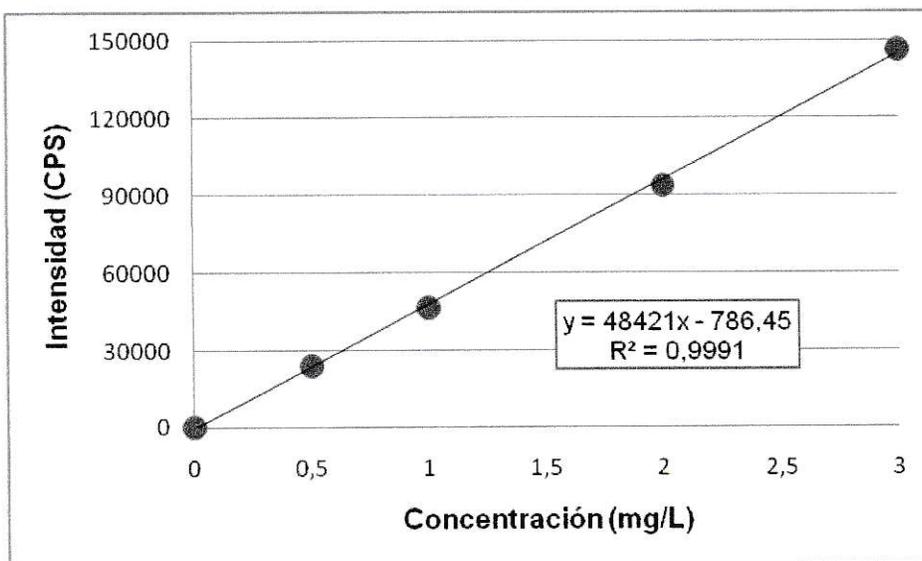
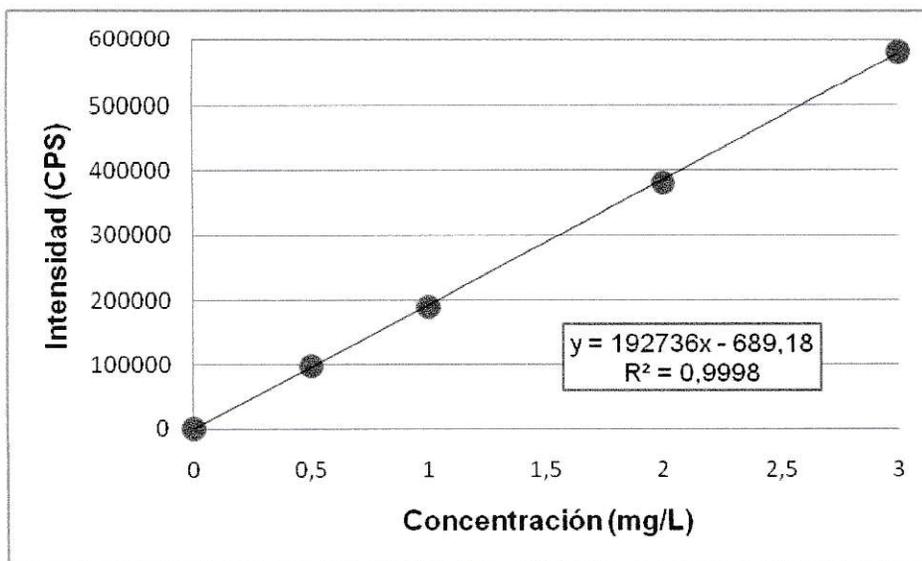
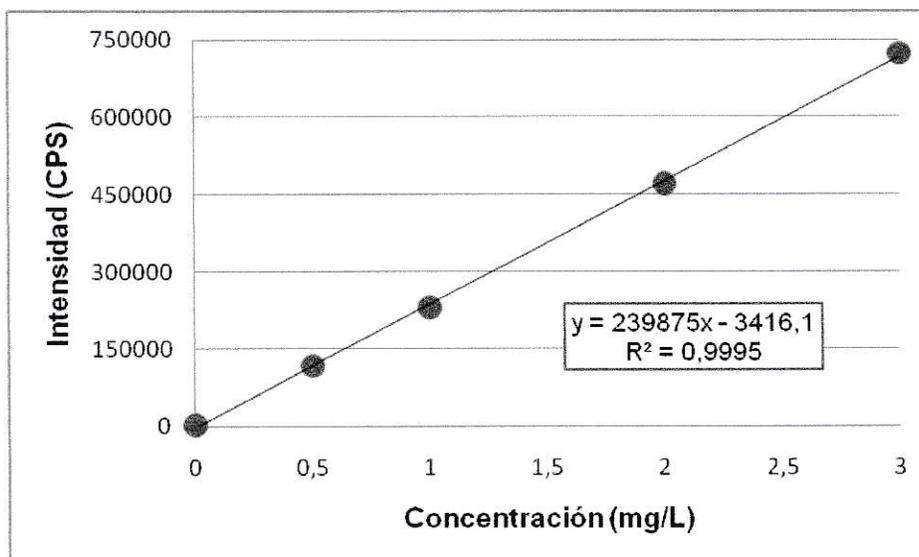


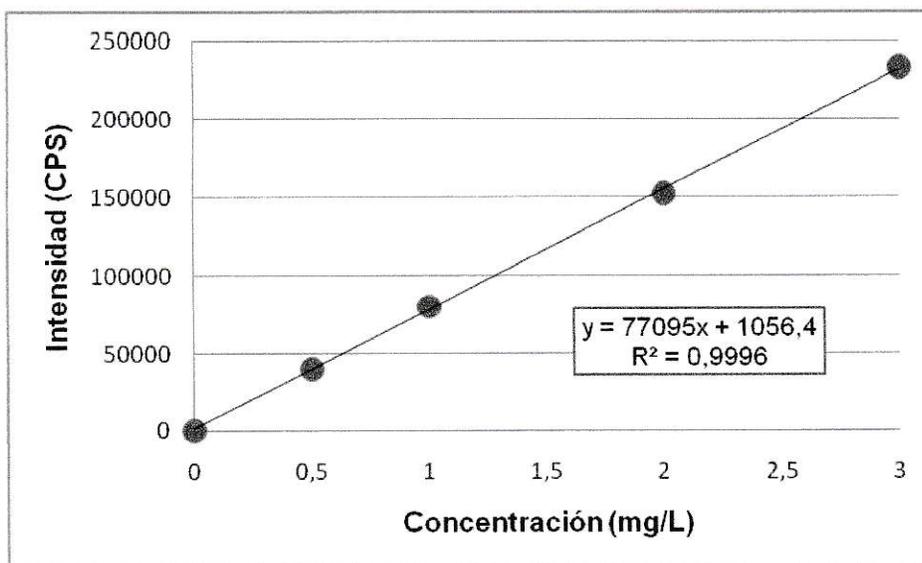
Figura 13 Curva de calibración Cadmio.



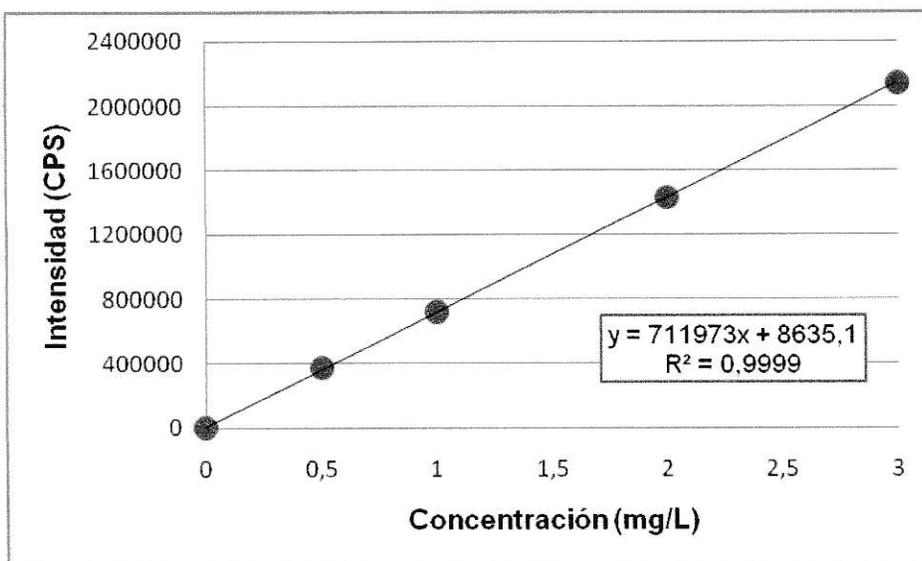
**Figura 14** Curva de calibración Cromo.



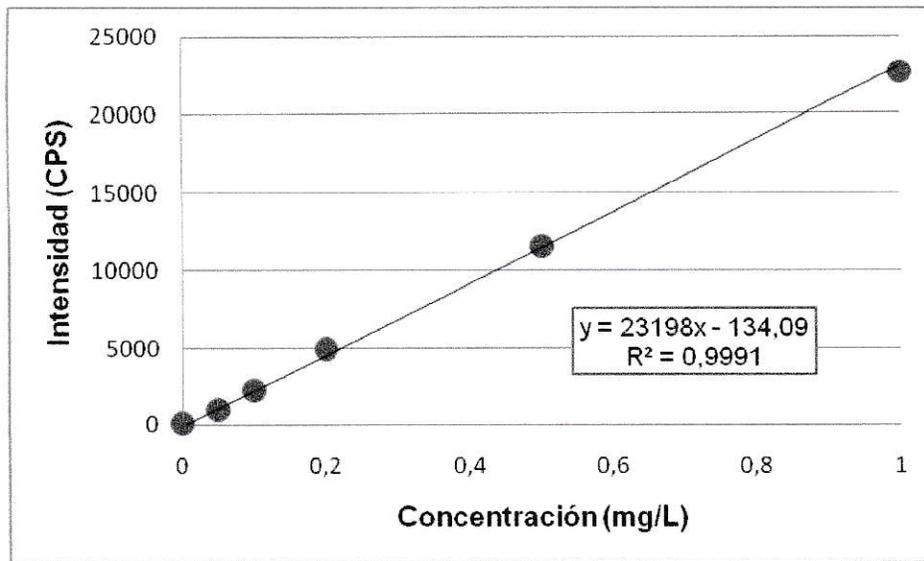
**Figura 15** Curva de calibración Cobre.



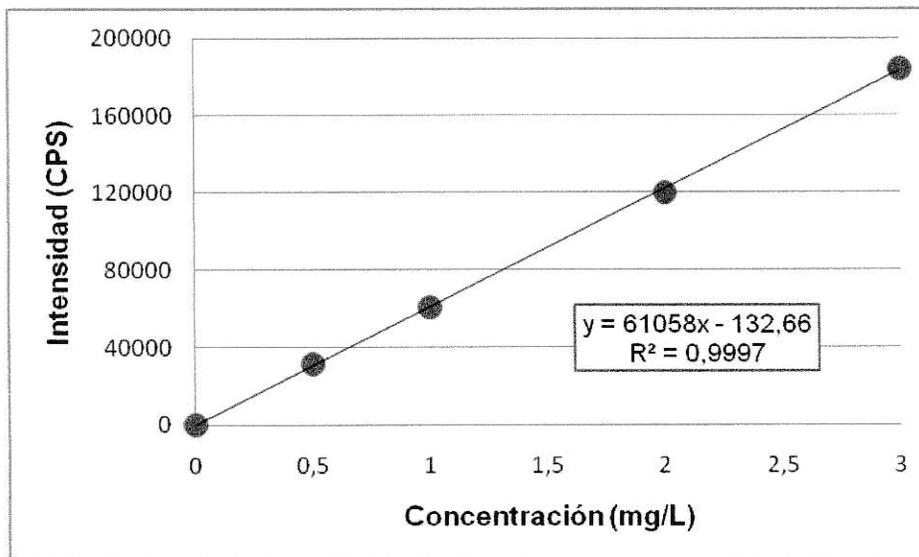
**Figura 16** Curva de calibración Hierro.



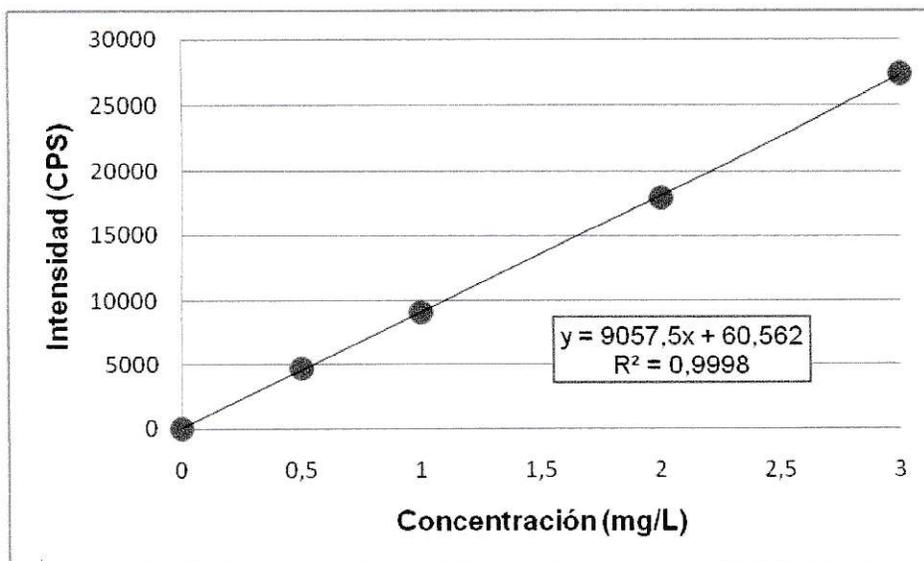
**Figura 17** Curva de calibración Manganeso.



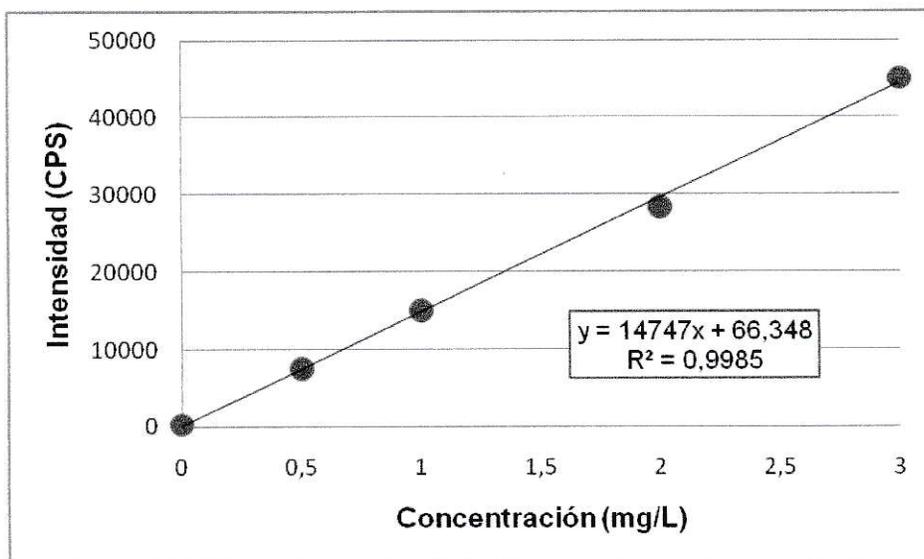
**Figura 18** Curva de calibración Molibdeno.



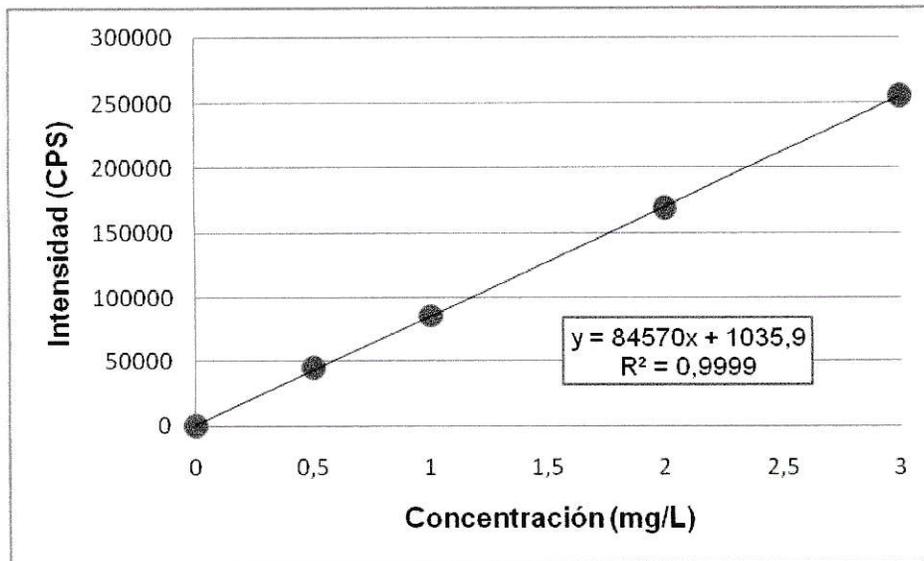
**Figura 19** Curva de calibración Níquel.



**Figura 20** Curva de calibración Plomo.



**Figura 21** Curva de calibración Estaño.



**Figura 22** Curva de calibración Zinc.

### 3.2. Tratamiento Estadístico de datos.

Para la determinación de los atributos requeridos se realizarán cálculos como el siguiente ejemplo para el caso del Aluminio:

#### a. Límite de Detección Instrumental(LDI) = 3 x SD

Donde SD corresponde a la desviación estándar de blancos de agua grado reactivo sin fortificar.

**Tabla 8.** Medición Límite de Detección Instrumental.

| Nº de medición | Concentración obtenida |
|----------------|------------------------|
| 1              | 0,022                  |
| 2              | 0,018                  |
| 3              | 0,017                  |
| 4              | 0,018                  |
| 5              | 0,018                  |
| 6              | 0,022                  |
| 7              | 0,020                  |
| SD             | 0,00212                |

$$\text{LDI} = 3 \times 0,00212 = 0,006$$

#### b. Límite de Detección del Método(LDM) = t x SD

Donde SD corresponde a la desviación estándar de blancos de agua grado reactivo fortificados y t al estadígrafo de Student (n-1 grados de libertad, 99% de confianza y 1

cola), en este caso es el valor 3,14.

**Tabla 9.** Medición Límite de Detección del Método.

| <b>N° de medición</b> | <b>Concentración obtenida</b> |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1                     | 0,047                         |
| 2                     | 0,047                         |
| 3                     | 0,048                         |
| 4                     | 0,050                         |
| 5                     | 0,047                         |
| 6                     | 0,055                         |
| 7                     | 0,048                         |
| SD                    | 0,0028                        |
| Promedio              | 0,049                         |

$$\text{LDM} = 3,14 \times 0,0028 = 0,009$$

**c. Límite de Cuantificación del Método (LCM) = 10 x SD**

$$\text{LCM} = 10 \times 0,0028 = 0,028$$

**d. Razón de conformidad (R) = Promedio/ LDM**

$$R = 5,6$$

e. **Precisión de Método.**

**Tabla 10.** Medición Precisión del método.

| <b>N° de medición</b> | <b>Concentración obtenida</b> |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1                     | 0,937                         |
| 2                     | 0,940                         |
| 3                     | 0,951                         |
| 4                     | 0,934                         |
| 5                     | 0,937                         |
| 6                     | 0,941                         |
| 7                     | 0,922                         |
| 8                     | 0,907                         |
| 9                     | 0,909                         |
| 10                    | 0,948                         |
| 11                    | 0,908                         |
| 12                    | 0,895                         |
| DS                    | 0,018                         |
| Promedio              | 0,927                         |

$$\%RSD = DS / \text{Promedio}$$

Donde SD corresponde a la desviación estándar de muestras reales fortificadas y su Promedio

$$\%RSD = 2$$

Precisión = 98%

f. Exactitud de método

Tabla 11. Medición de la Exactitud del Método.

| N° de medición | Concentración obtenida |
|----------------|------------------------|
| 1              | 8,25                   |
| 2              | 7,67                   |
| 3              | 8,18                   |
| 4              | 7,32                   |
| 5              | 8,24                   |
| 6              | 7,50                   |
| 7              | 8,18                   |
| 8              | 7,57                   |
| 9              | 8,10                   |
| 10             | 8,23                   |
| 11             | 8,01                   |
| 12             | 8,03                   |
| Promedio       | 7,94                   |

$$\%R = \frac{\text{Concentración obtenida de estándar} \times 100}{\text{Concentración teórica de estándar}}$$

$$\%R = \frac{7,94}{8,00} \times 100 = 99\%$$

En la siguiente Tabla 12, se presenta un resumen de los resultados experimentales obtenidos en la verificación de desempeño del método utilizado.

**Tabla 12.** Resumen de resultados de la verificación de desempeño.

| <b>Analito</b> | <b>LDI<br/>(mg/L)</b> | <b>LDM<br/>(mg/L)</b> | <b>Razón de<br/>conformidad</b> | <b>LQM<br/>(mg/L)</b> | <b>Precisión<br/>%</b> | <b>Exactitud<br/>% R</b> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| Aluminio       | 0,006                 | 0,009                 | 5,6                             | 0,028                 | 98                     | 99                       |
| Boro           | 0,004                 | 0,008                 | 4,2                             | 0,028                 | 98                     | 91                       |
| Cadmio         | 0,001                 | 0,009                 | 5,9                             | 0,031                 | 99                     | 106                      |
| Cromo          | 0,001                 | 0,006                 | 4,7                             | 0,020                 | 98                     | 110                      |
| Cobre          | 0,003                 | 0,013                 | 6,6                             | 0,047                 | 99                     | 92                       |
| Hierro         | 0,001                 | 0,003                 | 5,5                             | 0,011                 | 98                     | 108                      |
| Manganeso      | 0,000                 | 0,006                 | 9,7                             | 0,021                 | 99                     | 106                      |
| Molibdeno      | 0,000                 | 0,007                 | 6,7                             | 0,025                 | 99                     | 97                       |
| Níquel         | 0,000                 | 0,006                 | 8,3                             | 0,021                 | 99                     | 102                      |
| Plomo          | 0,006                 | 0,007                 | 7,5                             | 0,026                 | 99                     | 106                      |
| Estaño         | 0,000                 | 0,007                 | 6,6                             | 0,026                 | 98                     | 98                       |
| Zinc           | 0,002                 | 0,009                 | 5,1                             | 0,032                 | 96                     | 98                       |



Al comparar los valores obtenidos experimentalmente y los requeridos por las SISS, es posible observar que para todos los metales se cumple con la precisión mínima exigida que corresponde a un 90%. En cuanto a la exactitud la cual debe estar entre un 90-110%, todos cumplen con lo exigido.

Solo Boro y Cromo se hallan cercanos a los extremos permitidos. En cuanto a los valores obtenidos para los límites de detección de los 12 metales analizados mediante esta metodología, para 11 de ellos los valores son más bajos que los pedidos por lo que pueden considerarse muy satisfactorios, por ejemplo para Zinc el instructivo pide un valor de LDM de 0,1 mg/L y mediante la metodología empleada se logró llegar a 0,009 mg/L, sin embargo para el Cd el valor de LDM no cumple con los mínimos pedidos por la SISS, 0,009 versus 0,002.

Existen distintos métodos de digestión, los cuales tienen como función disminuir las interferencias producidas por la materia orgánica además de dejar los elementos de interés en solución para su posterior análisis. Como regla general el  $\text{HNO}_3$  es usado para muestras limpias o con escasa presencia de materia orgánica, la digestión que se realiza con una mezcla de  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  es adecuada cuando la muestra tiene materia orgánica fácilmente oxidable, la digestión realizada con  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  o  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  es necesaria cuando la muestra tiene materia orgánica difícil de oxidar, en casos de cantidades extremas de materia orgánica puede emplearse la calcinación de la muestra, lo que se denomina vía seca. También es importante tener en consideración el volumen de ácido agregado, ya que la presencia de metales en ellos podría incrementar las concentraciones en las muestras, por esto no debiesen exceder el 10% de volumen de la muestra. En esta experiencia las muestras presentaron baja

carga orgánica por lo que fueron digeridas bajo la mezcla de  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ . Esta digestión puede considerarse adecuada ya que se logro realizar las determinaciones sin producir interferencias en el equipo.

En la literatura existen comparaciones entre las distintas técnicas, espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la absorción atómica a la llama (AAS) y la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS). Entre las ventajas de los dos primeros se hallan la cantidad de metales que se pueden analizar sobre 75 para ICP-OES e ICP-MS, mientras que para AAS aproximadamente 68 y 50 para GF-AAS. En cuanto a los límites de detección están próximos a las partes por trillón (ppt) para muchos metales por ICP- MS y para algunos metales por GF-AAS, partes por billón (ppb) para ICP-OES y en el rango de las partes por millón (ppm) para AAS. La gran diferencia se encuentra en sus respectivos costos tanto de adquisición como de operación, siendo muy altos para ICP-MS, altos para ICP-OES, medios para GF-AAS y bajos para AAS. Si bien cada laboratorio decide que técnica usar de acuerdo a sus necesidades y presupuesto disponible, las ventajas comparativas del ICP-OES, radican en la gran cantidad de metales pesados que se pueden determinar en forma simultánea y la velocidad con la que se pueden medir.

**Tabla 13** Comparación límites de detección en µg/L (jyhoriba.com).

| Elemento | ICP-MS | ICP-OES | Flame-AAS | GF-AAS |
|----------|--------|---------|-----------|--------|
| Al       | <0,010 | <0,5    | <50       | <0,5   |
| Cd       | <0,010 | <0,5    | <5        | <0,03  |
| Cr       | <0,005 | <1      | <10       | <0,15  |
| Cu       | <0,010 | <1      | <5        | <0,5   |
| Mn       | <0,005 | <0,1    | <5        | <0,06  |
| Ni       | <0,005 | <1      | <20       | <0,5   |
| Pb       | <0,005 | <5      | <20       | <0.5   |
| Zn       | <0,02  | <0,5    | <2        | <0,01  |

**Tabla 14.** Comparación entre valores para parámetros obtenidos y los exigidos por el instructivo.

| <b>Analito</b> | <b>LDM obtenidos (mg/L)</b> | <b>LDM exigidos (mg/L)</b> | <b>Precisión obtenida %</b> | <b>Precisión mínima exigida %</b> | <b>Exactitud obtenida %R</b> | <b>Exactitud exigida % R</b> |
|----------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Al</b>      | 0,009                       | 0,1                        | 98                          | 90                                | 99                           | 90-110                       |
| <b>B</b>       | 0,008                       | 0,05                       | 98                          | 90                                | 91                           | 90-110                       |
| <b>Cd</b>      | 0,009                       | 0,002                      | 99                          | 90                                | 106                          | 90-110                       |
| <b>Cr</b>      | 0,006                       | 0,05                       | 98                          | 90                                | 110                          | 90-110                       |
| <b>Cu</b>      | 0,013                       | 0,03                       | 99                          | 90                                | 92                           | 90-110                       |
| <b>Fe</b>      | 0,003                       | 0,1                        | 98                          | 90                                | 108                          | 90-110                       |
| <b>Mn</b>      | 0,006                       | 0,1                        | 99                          | 90                                | 106                          | 90-110                       |
| <b>Mo</b>      | 0,007                       | 0,03                       | 99                          | 90                                | 97                           | 90-110                       |
| <b>Ni</b>      | 0,006                       | 0,03                       | 99                          | 90                                | 102                          | 90-110                       |
| <b>Pb</b>      | 0,007                       | 0,03                       | 99                          | 90                                | 106                          | 90-110                       |
| <b>Sn</b>      | 0,007                       | 0,05                       | 98                          | 90                                | 98                           | 90-110                       |
| <b>Zn</b>      | 0,009                       | 0,1                        | 96                          | 90                                | 98                           | 90-110                       |

En la tabla anterior es posible apreciar un resumen de los parámetros exigidos por el instructivo SISS en conjunto con los obtenidos experimentalmente, pudiéndose notar que en lo que respecta a los límites de detección del método (LDM) se obtuvieron valores por debajo de lo exigido, salvo para el Cd. Para la precisión los valores obtenidos son muy próximos al 100% y la exactitud se halla en el rango exigido.

Las cuantificaciones pueden mejorar significativamente dependiendo de la visión utilizada para la determinación, la Axial, donde la observación es en línea al plasma formado, es más sensible que Radial, donde la observación es perpendicular al plasma formado, aproximadamente en 10 veces.

Durante el desarrollo de metodología para la determinación de metales pesados mediante este instrumento, se intentó disminuir el flujo de gas Argón, a los niveles ofrecidos por el fabricante como innovación para esta nueva versión, tendiente a aminorar con ello los gastos en este fundamental insumo que corresponde a uno de los principales costos en el desarrollo de este tipo de ensayo, pero lamentablemente al disminuir el flujo desde 16 L/min usado habitualmente en versiones anteriores a 8 L/min, existió una inestabilidad en la formación del plasma. No obstante se logró realizar mediciones satisfactorias con un flujo de 12 L/min lo que de igual manera significa un importante ahorro económico.

#### IV CONCLUSIONES.

- Se ha desarrollado y validado la metodología de determinación de metales pesados por espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado, para muestras de aguas residuales, como lo indica la SISS.
- Según el Instructivo SISS de Requisitos para Laboratorios de Aguas, 2° Versión 2012, los límites de detección obtenidos con la metodología fueron satisfactorios para 11 de los 12 metales pesados analizados, solo para Cd obtuvo valores bajo lo requerido.
- La precisión resultó satisfactoria para la totalidad de los metales pesados considerados, con valores sobre el 90% mínimo requerido.
- Los rangos de exactitud fueron satisfactorios para los 12 metales pesados analizados.
- La supuesta mejora en consumo de gas argón no resultó ser tal, dado que el plasma formado no presentaba la estabilidad necesaria para realizar mediciones.
- La digestión acelerada mediante microondas resultó a la luz de los resultados satisfactoria ya que no se presentaron interferencias relevantes en la determinación de los metales pesados.

- Esta técnica resulta bastante atractiva para la determinación de metales pesados, dada la cantidad y velocidad con que ellos pueden ser medidos siendo altamente estable y eficiente.
  
- Se consiguió realizar determinaciones de metales pesados con un menor flujo de argón, 12 L/min, que constituye una mejora económica relevante.

## V BIBLIOGRAFIA.

- Agualite, Contaminantes del agua potable, Metales Pesados, [en línea] <https://agualite.wordpress.com/2013/12/04/contaminantes-del-agua-potable/>.
- Anaya, M. y Martínez, J.M. (2007). Manual de captación de agua de lluvia para áreas rurales: sistemas de captación y aprovechamiento del agua de lluvia para uso doméstico y consumo humano en América Latina y el Caribe. México, Instituto de Enseñanza e Investigación en Ciencias Agrícolas..
- Barcelo, J. y Poschenrieder, Ch., (1989) Estrés vegetal inducido por metales pesados. *Investigación y Ciencia* 154: 54-63. .
- Cánepa de Vargas, L., (2004) Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: teoría. Tomo I. Perú, CEPIS; 306 p.
- Carey, F., (2006) Química Orgánica, 6° edición, McGraw-Hill. México, 565p.
- Comisión Chilena del Cobre, Dirección de Estudios. "Análisis comparativo de normativas de descarga de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales".
- Cornelis, R., M.Nordberg. (2007).General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation. Handbook on the toxicology of metals. pp 29-35.
- Cortes, I., Montalvo, S. "Aguas: Calidad y contaminación. Un enfoque químico ambiental", 1° edición, Chile, 328 p.
- Decreto supremo MOP DS-609: Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado.
- Decreto supremo SEGPRES DS-90: Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.
- Decreto supremo SEGPRES DS-46: Norma de emisión de residuos líquidos a aguas subterráneas.
- Espectroscopia de emisión atómica de plasma. Universidad de Huelva (UHU),

España. <http://www.uhu.es/tamara.garcia/quiml/apuntes/TEMA%207.pdf>.

- Féllez, M., (2009) Situación actual del estado de la depuración biológica. Explicación de los métodos y sus fundamentos. 31p.
- González, S. (2007) Contaminación difusa de las aguas. Revista Tierra Adentro N° 77, noviembre-diciembre, pág. 21 a 25. INIA.
- IARC.(2012) Agents Classified by the IARC Monographs. Volumes 1–106. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf>.
- Instructivo SISS: Calidad de fuentes de agua potable de los servicios públicos sanitarios.
- Ministerio del Medio Ambiente (2011) Regulación y Gestión Sustentable, 1° edición, Chile, 321p.
- Manual SISS métodos de ensayo para agua potable (manual métodos SISS).
- Norma NCh 409/1: agua potable parte 1: requisitos.
- Norma NCh 2313 métodos de ensayo para aguas residuales.
- Norma NCh-ISO 17025: requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- NPDES. (1997) Closed Vessel Microwave Digestion of Wastewater Samples for Metals Determination. US-EPA Method NPDES Standard Method.
- Organización Mundial de la Salud. (2006) Guías para la calidad del agua potable. Vol. 1: Recomendaciones. 3° edición.
- Organización de las Naciones Unidas para la Educación (UNESCO). (2003) Water for people, water for life. En: Executive Summary of the UN World Water Development Report. Francia. 1° Edición.
- Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes. (2012) Reporte 2005-2009. Ministerio del Medio Ambiente. 54p.
- Sierra Alonso, I., et al. (2001) Análisis Instrumental. NetBiblo 1° edición, España. 37p.

- Skoog, D., Holler, J., y Nieman, T. (2001) "Principios de Análisis Instrumental", 5ta Edición, McGraw-Hill, España.
- Standard methods for the examination of water and wastewater APHA. AWWA. WEF.
- Superintendencia de Servicios Sanitarios, (2012) Instructivo SISS, Requisitos para laboratorios de Aguas, 2° Versión, p8.
- JY ULTIMA-2 Detection Limit Tables in brochure and website [www.jyhoriba.com](http://www.jyhoriba.com).

VII Anexo.

7.1 Tabla Calibración por analito.

| Sample ID   | Elem | Wavelength | Int (Corr) | Reported Conc (Calib) | Calib Units |
|-------------|------|------------|------------|-----------------------|-------------|
| Calib Blank | Al   | 308,22     | 32,58      | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Al   | 308,22     | 186,92     | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Al   | 308,22     | 357,94     | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Al   | 308,22     | 771,75     | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Al   | 308,22     | 1142,35    | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | B    | 249,77     | 1225,80    | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | B    | 249,77     | 51724,84   | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | B    | 249,77     | 101226,42  | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | B    | 249,77     | 213468,55  | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | B    | 249,77     | 336116,55  | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Cd   | 228,80     | 262,25     | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Cd   | 228,80     | 24044,46   | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Cd   | 228,80     | 46441,46   | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Cd   | 228,80     | 93743,84   | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Cd   | 228,80     | 146311,29  | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Cr   | 267,72     | 496,48     | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Cr   | 267,72     | 97963,62   | [0,50]                | mg/L        |

| Sample ID   | Elem | Wavelength | Int (Corr) | Reported Conc (Calib) | Calib Units |
|-------------|------|------------|------------|-----------------------|-------------|
| Calib Std 5 | Cr   | 267,72     | 189831,07  | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Cr   | 267,72     | 379943,03  | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Cr   | 267,72     | 581101,04  | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Cu   | 324,75     | 3494,56    | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Cu   | 324,75     | 116509,48  | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Cu   | 324,75     | 229008,17  | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Cu   | 324,75     | 470532,80  | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Cu   | 324,75     | 722561,76  | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Fe   | 238,20     | 400,51     | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Fe   | 238,20     | 39927,93   | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Fe   | 238,20     | 80219,00   | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Fe   | 238,20     | 152267,01  | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Fe   | 238,20     | 233582,94  | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Mn   | 257,61     | 137,28     | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Mn   | 257,61     | 375554,64  | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Mn   | 257,61     | 719519,64  | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Mn   | 257,61     | 1432920,58 | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Mn   | 257,61     | 2142869,88 | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Mo   | 202,03     | 107,43     | [0,00]                | mg/L        |

| Sample ID   | Elem | Wavelength | Int (Corr) | Reported Conc (Calib) | Calib Units |
|-------------|------|------------|------------|-----------------------|-------------|
| Calib Std 1 | Mo   | 202,03     | 993,30     | [0,05]                | mg/L        |
| Calib Std 2 | Mo   | 202,03     | 2242,64    | [0,10]                | mg/L        |
| Calib Std 3 | Mo   | 202,03     | 4956,40    | [0,20]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Mo   | 202,03     | 11573,35   | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Mo   | 202,03     | 22661,93   | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Mo   | 202,03     | 44739,80   | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Mo   | 202,03     | 70560,13   | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Ni   | 231,61     | 110,50     | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Ni   | 231,61     | 31201,57   | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Ni   | 231,61     | 60543,46   | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Ni   | 231,61     | 120002,72  | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Ni   | 231,61     | 184353,18  | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Pb   | 220,36     | 25,01      | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Pb   | 220,36     | 4717,56    | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Pb   | 220,36     | 9124,15    | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Pb   | 220,36     | 17949,36   | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Pb   | 220,36     | 27360,38   | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Sn   | 189,93     | 284,46     | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Sn   | 189,93     | 7485,94    | [0,50]                | mg/L        |

| Sample ID   | Elem | Wavelength | Int (Corr) | Reported Conc (Calib) | Calib Units |
|-------------|------|------------|------------|-----------------------|-------------|
| Calib Std 5 | Sn   | 189,93     | 14995,71   | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Sn   | 189,93     | 28423,87   | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Sn   | 189,93     | 44994,53   | [3,00]                | mg/L        |
| Calib Blank | Zn   | 206,21     | 111,03     | [0,00]                | mg/L        |
| Calib Std 4 | Zn   | 206,21     | 44841,80   | [0,50]                | mg/L        |
| Calib Std 5 | Zn   | 206,21     | 85682,65   | [1,00]                | mg/L        |
| Calib Std 6 | Zn   | 206,21     | 168995,61  | [2,00]                | mg/L        |
| Calib Std 7 | Zn   | 206,21     | 255254,33  | [3,00]                | mg/L        |

**7.2 Tabla de Clasificación de metales de condición carcinogénica, según IARC.**

| <b>Metal</b>    | <b>N° IARC</b> | <b>Síntomas y enfermedades asociadas</b>   |
|-----------------|----------------|--|
| <b>Aluminio</b> | 1              | La absorción de niveles elevados de aluminio genera daños en el tejido nervioso e incluso pueden llegar a producir daños cerebrales graves, e incluso fatales.   |
| <b>Boro</b>     |                | No se ha encontrado ninguna evidencia de cáncer después de exposición de por vida al boro en los alimentos. No hay estudios disponibles de cáncer en seres humanos.  |
| <b>Cadmio</b>   | 1              | Varios estudios epidemiológicos demuestran una relación dosis-respuesta y un aumento en la mortalidad por cáncer pulmonar en los trabajadores expuestos al cadmio.   |
| <b>Cromo</b>    | 1* y 3**       | En un gran número de estudios realizados en Francia, Alemania, Italia, Japón, Noruega, Estados Unidos y el Reino Unido se ha descrito un momento de la incidencia de cáncer de pulmón entre los trabajadores empleados en la fabricación y el uso de compuestos de Cr VI. Los cromatos de zinc y calcio parecen ser los más cancerígenos y se cuentan entre los cancerígenos más potentes en humanos.  |
| <b>Cobre</b>    |                | La inhalación de polvos, humos o nieblas de sales de cobre puede causar congestión nasal y de las mucosas, y ulceración con perforación del tabique nasal. Los humos desprendidos durante el calentamiento del cobre metálico pueden producir fiebre, náuseas, gastralgias y diarrea. a, desarrollan una degeneración hepatolenticular (enfermedad de Wilson). Sin embargo, los depósitos excesivos de cobre hallados en el hígado de pacientes con cirrosis biliar primaria, colestasis y cirrosis infantil de la India pueden contribuir a la gravedad de la enfermedad hepática característica de estos procesos. |

| <b>Metal</b>     | <b>Nº IARC</b> | <b>Síntomas y enfermedades asociadas</b>   |
|------------------|----------------|--|
| <b>Hierro</b>    | 1              | La inhalación de polvo que contenga óxido de hierro o sílice puede originar neumoconiosis, pero no existen conclusiones definitivas con relación al papel de las partículas de óxido de hierro en el desarrollo del cáncer de pulmón en el hombre. Los experimentos en animales indican que el polvo de óxido de hierro podría actuar como una sustancia "co-cancerígena". |
| <b>Manganeso</b> |                | Los síntomas de exposición al Mn son: indiferencia y apatía, somnolencia, pérdida de apetito, cefalea, vértigo y astenia. También pueden existir accesos de excitabilidad, dificultades para caminar y de coordinación, calambres y dolor de espalda.  |
| <b>Molibdeno</b> |                | Según los resultados obtenidos en experimentos con animales, los compuestos de molibdeno son sumamente tóxicos. La intoxicación aguda produce irritación gastrointestinal grave con diarrea, coma y muerte por insuficiencia cardíaca.   |
| <b>Níquel</b>    | 1              | Alergias, rinitis, sinusitis y enfermedades respiratorias y cánceres de las cavidades nasales, de pulmón y de otros órganos.   |
| <b>Plomo</b>     | 2A             | El destino más sensible de intoxicación por plomo es el sistema nervioso. En niños, se han descrito deficiencias neurológicas con niveles de exposición que antes no se consideraban nocivos. Además el plomo inhibe la capacidad del organismo para producir hemoglobina al interferir con varios pasos enzimáticos en la vía metabólica del grupo hemo.                  |
| <b>Estaño</b>    |                | En los reconocimientos médicos se prestará especial atención a los ojos, la piel y la radiología torácica cuando se trate de un caso de exposición a compuestos inorgánicos, y a los ojos, la piel, el sistema nervioso central, las funciones hepática y renal y la sangre en el caso de exposición a compuestos orgánicos  |
| <b>Zinc</b>      |                | Los humos de cloruro de zinc son irritantes para los ojos y las mucosas, incluso garganta y pulmones. Mayores exposiciones pueden desencadenar edema pulmonar e incluso bronconeumonía.  |

\*Para Cromo VI

\*\*Para Cromo metálico y III

### 7.3 Normativa Chilena.

- **Decreto Supremo 46:** Límites de descargas de RILes con metales en Condiciones de vulnerabilidad Media y Baja.

| <b>DS 46</b>        | <b>Vulnerabilidad Media</b>       | <b>Vulnerabilidad Baja</b> |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| <b>Contaminante</b> | <b>Limite máx. permitido mg/L</b> |                            |
| Aluminio            | 5                                 | 20                         |
| Arsénico            | 0,01                              | 0,01                       |
| Boro                | 0,75                              | 3                          |
| Cadmio              | 0,002                             | 0,002                      |
| Cobre               | 1                                 | 3                          |
| Cromo VI            | 0,05                              | 0,2                        |
| Hierro              | 5                                 | 10                         |
| Manganeso           | 0,3                               | 2                          |
| Mercurio            | 0,001                             | 0,001                      |
| Molibdeno           | 1                                 | 2,5                        |
| Níquel              | 0,2                               | 0,5                        |
| Plomo               | 0,05                              | 0,05                       |
| Selenio             | 0,01                              | 0,02                       |
| Zinc                | 3                                 | 20                         |

- **Decreto Supremo 90:** Regula Descargas de RILes metálicos en cuerpos de agua.

| DS 90           | Aguas Fluviales              | Aguas fluviales considerando capacidad de dilución | Aguas Lacustres | Aguas marinas en zona protegida | Aguas marinas fuera de zona protegida |
|-----------------|------------------------------|--|-----------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Contaminante    | Limite máx. permitido (mg/L) |  |                 |                                 |                                       |
| Aluminio        | 5                            | 10   | 1               | 1                               | 10                                    |
| Arsénico        | 0,5                          | 1  | 0,1             | 0,2                             | 0,5                                   |
| Boro            | 0,75                         | 3  | -               | -                               | -                                     |
| Cadmio          | 0,01                         | 0,3  | 0,02            | 0,02                            | 0,5                                   |
| Cobre Total     | 1                            | 3  | 0,1             | 1                               | 3                                     |
| Cromo VI        | 0,05                         | 0,2  | 0,2             | 0,2                             | 0,5                                   |
| Cromo Total     | -                            | -  | 2,5             | 2,5                             | 10                                    |
| Estaño          | -                            | -  | 0,5             | 0,5                             | 1                                     |
| Hierro Disuelto | 5                            | 10   | 2               | 10                              | -                                     |
| Manganeso       | 0,3                          | 3  | 0,5             | 2                               | 4                                     |
| Mercurio        | 0,001                        | 0,01   | 0,005           | 0,005                           | 0,02                                  |
| Molibdeno       | 1                            | 2,5  | 0,07            | 0,1                             | 0,5                                   |
| Níquel          | 0,2                          | 3  | 0,5             | 2                               | 4                                     |
| Plomo           | 0,05                         | 0,5  | 0,2             | 0,2                             | 1                                     |
| Selenio         | 0,01                         | 0,1  | 0,01            | 0,01                            | 0,03                                  |
| Zinc            | 3                            | 20   | 5               | 5                               | 5                                     |

- Decreto Supremo 609. Regula descargas de RILes a redes de alcantarillado con o sin plantas de tratamiento de aguas servidas.

| <b>DS 609</b>      | <b>Con Planta de Tratamiento</b> | <b>Sin Planta de Tratamiento</b> |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <b>Parámetros</b>  | <b>Límite máximo mg/L</b>        |                                  |
| <b>Aluminio</b>    | 10(1)                            | 10(1)                            |
| <b>Arsénico</b>    | 0,5                              | 0,5                              |
| <b>Boro</b>        | 4(1)                             | 4(1)                             |
| <b>Cadmio</b>      | 0,5                              | 0,5                              |
| <b>Cobre</b>       | 3                                | 3                                |
| <b>Cromo VI</b>    | 0,5                              | 0,5                              |
| <b>Cromo total</b> | 10                               | 10                               |
| <b>Manganeso</b>   | 4                                | 4                                |
| <b>Mercurio</b>    | 0,02                             | 0,02                             |
| <b>Níquel</b>      | 4                                | 4                                |
| <b>Plomo</b>       | 1                                | 1                                |
| <b>Zinc</b>        | 5                                | 5                                |