

MONTAJE DE UNA TÉCNICA DE CROMATOGRAFÍA DE GASES CAPILAR
PARA EL ANÁLISIS DE TRIHALOMETANOS EN AGUA TRATADA

JORGE ALBERTO CARDONA GALLEGO

CARLOS MARIO SÁNCHEZ ZAPATA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA
2007

MONTAJE DE UNA TÉCNICA DE CROMATOGRFÍA DE GASES CAPILAR
PARA EL ANÁLISIS DE TRIHALOMETANOS EN AGUA TRATADA

JORGE ALBERTO CARDONA GALLEGO

CARLOS MARIO SÁNCHEZ ZAPATA

Tesis presentada como requisito para optar por el título de
Tecnólogo Químico

Director

QUIMICO.M.Sc JUAN PABLO ARRUBLA VÉLEZ.

Asesor

QUIMICO INDUSTRIAL. CARLOS HUMBERTO MONTOYA NAVARRETE.

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA
2007

Nota de aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Pereira, Noviembre de 2007

CONTENIDO

	Pag
1. INTRODUCCION	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GENERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	14
3. MARCO TEORICO	15
4. METODOLOGIA	21
4.1 NORMATIVIDAD LEGAL	21
4.2 CAMPO DE APLICACIÓN	21
4.3 FUNDAMENTO	21
4.4 EQUIPO	22
4.5 REACTIVOS, SOLUCIONES Y MATERIALES	23
4.6 ESTANDARES	24
5. RESULTADOS	24
5.1 PROCEDIMIENTO DE CUALIFICACION	24
5.2 CALCULOS	29
5.3 INFORME DE RESULTADOS	35
5.4 ANALISIS DE RESULTADOS	37
6. CONCLUSIONES	39
7. RECOMENDACIONES	40
8. BIBLIOGRAFIA	41
9. ANEXOS	45

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

	Pag
Figura 1. Propiedades químicas de las sustancias húmicas	14
Figura 2. Modelo estructural de los ácidos húmicos y fúlvicos	15
Figura 3. Cromatograma análisis de estándar de trihalometanos	27
Figura 4. Fragmentograma de masas para el cloroformo	27
Figura 5. Fragmentograma de masas para el Bromodiclorometano	28
Figura 6. Fragmentograma de masas para el Dibromoclorometano	28
Figura 7. Fragmentograma de masas para el Bromoformo	28
Figura 8. Curva de calibración para el Bromoformo	29
Figura 9. Curva de calibración Dibromoclorometano	30
Figura 10. Curva de calibración para el Bromodiclorometano	31
Figura 11. Curva de calibración para el Cloroformo	32
Figura 12 Cromatograma análisis de muestra contaminada	35
Tabla 1. Símbolos y abreviaturas	6
Tabla 2. Compuestos Halogenados (THMs)	19
Tabla 3. Análisis de estándar de trihalometanos	26
Tabla 4. Análisis del blanco de trihalometanos	29
Tabla 5. Resumen estándar	35
Tabla 6. Comparación 1 coeficiente de correlación con el estándar	35
Tabla 7. Comparación 2 coeficiente de correlación con el estándar	35
Tabla 8. Comparación 3 coeficiente de correlación con el estándar	36
Tabla 9. Comparación 4 coeficiente de correlación con el estándar	36

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Tabla 1. Símbolos y Abreviaturas

cm	Centímetro
g	Gramo
G.R.	grado reactivo
h	Hora
L	Litro
m	Metro
mg	Miligramo
min	Minuto
mm	Milímetro
ppm	partes por millón
ppb	partes por billón
s	Segundo
sol.	Solución
THMs	Trihalometanos
µg	Microgramos
µL	Microlitros
%	Por ciento

GLOSARIO

ÁCIDOS HALOACÉTICOS: son un grupo de compuestos químicos formados cuando se usa el cloro u otro desinfectante para el control microbiano.

AGUA PARA CONSUMO HUMANO: Es aquella que se utiliza en bebida directa y preparación de alimentos para consumo humano, higiene personal, limpieza de elementos, materiales o utensilios.

AGUA POTABLE: Es aquella que por reunir las características físicas, químicas y microbiológicas, en las condiciones señaladas en el presente decreto, es apta para consumo humano.

AUTORIDAD SANITARIA: Es autoridad sanitaria en materia de inspección, vigilancia y control de los factores de riesgo del ambiente que afectan la salud humana el Ministerio de la Protección Social, Instituto Nacional de Salud y las Direcciones Departamentales, Distritales y Municipales de Salud, las cuales deben adoptar medidas para garantizar el cumplimiento de lo dispuesto en el presente decreto.

AUTORIDAD DE CONTROL: Es la autoridad que ejerce la función presidencial de inspección, vigilancia y control de las entidades que presten el servicio público domiciliario de acueducto. La Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios es la entidad competente para realizar dicha función.

CALIDAD DEL AGUA: Es el resultado de comparar las características físicas, químicas, toxicológicas y microbiológicas encontradas en el agua, con el contenido de las normas que se regulan en el presente decreto para el suministro de agua para consumo humano.

CARACTERÍSTICA: Término usado para identificar elementos, compuestos, sustancias y microorganismos presentes en el agua para consumo humano.

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN: Es la relación nominal, teórica o de una unidad evidente, entre una variable y otra, que hace mínima a la suma de los cuadrados de las desviaciones de la primera con respecto a su proporcionalidad con la segunda.

Con proporcionalidad exacta el coeficiente es 1, si no existe ninguna relación es cero. La proporcionalidad inversa completa proporciona un valor de -1.

CONTAMINACIÓN DEL AGUA: Es la alteración en cualquiera de sus características físicas, químicas y microbiológicas, como resultado de las actividades humanas, industriales o procesos naturales, que producen o pueden producir rechazo, enfermedad o muerte al consumidor.

CONTROL DE CALIDAD: Conjunto de acciones realizadas por las personas prestadoras del servicio público de acueducto con el objeto de garantizar el cumplimiento de las normas sanitarias contenidas en el presente decreto y en las demás reglamentaciones vigentes.

CRITERIO DE CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO: Es el valor establecido por el decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007, sobre las características químicas del agua con mayores implicaciones en los costos y la operación de los procesos de tratamiento.

CROMATOGRAFÍA DE GASES: Es una técnica analítica que permite la separación física de dos o más compuestos, basada en la diferente distribución en dos fases, una de las cuales es estacionaria sólida o líquida y la otra móvil, en fase gaseosa.

DESINFECCIÓN: Es el proceso químico usados en los sistemas de tratamiento de agua, en el cual es añadido una sustancia química para inactivar los patógenos presentes.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS: es una técnica analítica instrumental de alta sensibilidad capaz de identificar cualitativamente y cuantitativamente, y de forma inequívoca, cualquier tipo de mezclas de sustancias. Asimismo esta técnica permite también determinar la masa molecular de un compuesto, así como de los diversos fragmentos que resultan de la rotura controlada del mismo, dando estos una información muy valiosa sobre la estructura de la molécula.

ÍNDICE DE RIESGO DE LA CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO: Es la mayor probabilidad de que un individuo de una población determinada se enferme o muera, mientras persistan las condiciones que afectan la calidad del agua para consumo humano, por el grado de influencia que tienen las características físicas, químicas y microbiológicas en el agua sobre la salud.

ÍNDICE DE RIESGO POR ABASTECIMIENTO DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO: Es el riesgo que presenta un sistema de abastecimiento por suministrar agua no apta para el consumo humano, para lo cual se consideran las condiciones de infraestructura, tratamiento, control en el tratamiento, formas de distribuir y la continuidad del servicio.

IONIZACIÓN POR IMPACTO ELECTRÓNICO: Se desarrolla con la abstracción de un electrón para dar un catión-radical. Este catión-radical se trata de el ión molecular y tendrá mayor o menor tendencia a fragmentar en función de su estabilidad. Los iones moleculares muy estables tendrán poca tendencia a fragmentar y serán muy abundantes. Al ión mas abundante del espectro se le denomina pico base. Los fragmentos más abundantes de un

espectro de masas nos dan una información valiosísima sobre la estructura de la molécula. En esencia consiste en el “bombardeo” de las sustancias que alcanzan la fuente a través de los sistemas de introducción de muestras, con un haz de electrones de alta energía (usualmente 70eV). Esta enorme energía es suficiente para producir, por un lado, la ionización del compuesto entero (formación del ión molecular) y además generar un cierto grado de fragmentación del mismo, lo que nos va a suministrar una valiosa información acerca de su estructura. El rango de pesos moleculares analizados mediante esta técnica de ionización alcanza hasta aproximadamente 650 Da, puesto que moléculas mayores tienden a degradarse durante la vaporización

IONIZACIÓN QUÍMICA: Su uso primario está dirigido a potenciar la abundancia del ión molecular en aquellas sustancias en las que su presencia en el espectro de ionización por impacto electrónico es escasa o no aparece. La ionización química utiliza un gas ionizable (gas reactante) como el Metano, Isobutano, Amoníaco, etc, como paso intermedio del proceso de ionización de los analitos. Como la relación de gas presente a muestra es muy elevada, la ionización se producirá preferente sobre aquel y posteriormente, debido a la alta presión, a partir de reacciones ion-molécula se consigue la ionización de la muestra mediante reacciones de transferencia protónica o reacciones de adición. Se obtiene así una abundante cantidad de iones $(M+H)^+$.

LABORATORIO DE ANÁLISIS DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO: Es el establecimiento público o privado, donde se realizan los procedimientos de análisis de las características físicas, químicas y microbiológicas al agua para consumo humano, el cual debe cumplir con los requisitos previstos en el presente decreto.

MEDIDAS SANCIONATORIAS: Son aquellas aplicadas mediante resolución motivada, a las personas prestadoras del servicio público de acueducto, teniendo en cuenta la gravedad del hecho, por la violación a las normas establecidas en el presente decreto y demás disposiciones concordantes después de adelantar la actuación administrativa que garantice el debido proceso.

NORMA DE CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO: Son los valores aceptables para las características físicas, químicas y microbiológicas presentes en el agua para consumo humano que proporcionan una base para determinar su calidad, con el objeto de preservar y mantener la salud.

PLANTA DE TRATAMIENTO O DE POTABILIZACIÓN: Es el conjunto de obras, equipos y materiales necesarios para efectuar las operaciones y procesos que permitan cambiar las características del agua cruda, para que cumplan las normas y criterios de calidad del agua para consumo humano.

PELIGRO: Capacidad de una sustancia, producto, material u organismo, de provocar efectos adversos a organismos o al medio ambiente debido a sus propiedades intrínsecas.

POBLACIÓN SERVIDA O ATENDIDA: Es el número de personas abastecidas por un sistema de suministro de agua.

PUNTOS DE MUESTREO EN RED DE DISTRIBUCIÓN: Son aquellos sitios representativos donde se realiza la toma y recolección de la muestra de agua para consumo humano en la red de distribución, de acuerdo a lo definido entre la autoridad sanitaria y la persona prestadora del servicio de acueducto.

PREVALENCIA DE SUSTANCIAS QUÍMICAS: Son las sustancias químicas presentes en el agua para consumo humano, que permanecen en forma periódica o continua.

RED DE DISTRIBUCIÓN O RED PÚBLICA: Es el conjunto de tuberías, accesorios y estructuras que conducen el agua desde el tanque de almacenamiento o planta de tratamiento hasta los puntos de consumo.

RIESGO: Probabilidad de que un agente o sustancia manifieste una alteración a la salud después de una exposición al mismo.

SISTEMA DE SUMINISTRO DE AGUA PARA CONSUMO HUMANO: Es el conjunto de estructuras, equipos, materiales, personal, procesos y operaciones utilizados para la captación, aducción, pretratamiento, tratamiento, almacenamiento, conducción, y distribución del agua para consumo humano.

SUSTANCIAS HÚMICAS: Las sustancias húmicas, son clasificadas como solubles en bases, pero precipitan en ácidos. Los ácidos fúlvicos: los compuestos ácidos de las sustancias húmicas que son solubles en ácidos. Huminas: Los componentes de las sustancias húmicas que no son solubles ni en ácidos ni en bases.

SUSTANCIAS NO HÚMICAS: Son todos aquellos compuestos que pueden ser localizados en una de las categorías discretas de los compuestos químicos, tales como azúcares, aminoácidos y grasas entre otros.

TOXICIDAD: Son los efectos nocivos que generan las sustancias químicas en los seres vivos.

VALOR ACEPTABLE: Es el establecido para la concentración de un componente o sustancia, que garantiza que el agua para consumo humano, no representa riesgos conocidos a la salud.

VIGILANCIA SANITARIA DE LA CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO

HUMANO: Es el conjunto de acciones periódicas realizadas por la autoridad sanitaria para comprobar y evaluar el riesgo que representa a la salud pública la calidad del agua distribuida por los sistemas de suministro de agua para consumo humano, así como para valorar el grado de cumplimiento de las Buenas Prácticas Sanitarias y demás disposiciones establecidas en el presente decreto.

VIGILANCIA EN SALUD PÚBLICA: Es una función esencial en salud pública asociada a la responsabilidad estatal y ciudadana de protección de la salud, consistente en el proceso sistemático y constante de recolección, análisis, interpretación y divulgación de datos específicos relacionados con la salud para su utilización en la planificación, ejecución, evaluación, promoción y prevención de la práctica en salud pública.

NOTA: Estas definiciones fueron tomadas del decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007 (Junio 22) del Ministerio de Salud y Medio Ambiente y las bibliografías 15, 16, 17, 18.

1. INTRODUCCIÓN

El agua como recurso natural y primordial para la preservación de la vida en todas sus formas, ha estado involucrada en el desarrollo de civilizaciones en el transcurso de su vida misma. Desde que el ser humano experimento su grandeza y la importancia para su supervivencia, ingenio formas de tratarla y llevarla a todo lugar en la que se necesite.

En la Actualidad el proceso de desinfección del agua más utilizado en el mundo y en especial en Colombia es el de desinfección con cloro, de tal manera que se puedan remover o inactivar distintos agentes patógenos tales como bacterias, virus y protozoarios los cuales son promotores de enfermedades que afectan la salud pública. Las enfermedades que más comúnmente se presentan a causa del agua contaminada son el cólera y la fiebre tifoidea. [1]

Además se deja un remanente de cloro (cloro residual) para que continúe como Desinfectante a través de la red de distribución. Este cloro residual puede reaccionar con diferentes compuestos y organismos que pueden ser patógenos y por lo tanto destruirlos o inactivarlos; pero también se forman algunos subproductos como los Trihalometanos (THMs) los cuales pueden ser potencialmente dañinos para la salud pública.

En los años 70s se encontró una relación directa entre el uso de cloro para la desinfección y la formación de Trihalometanos. Se mostró como la materia orgánica así como otros compuestos reaccionan con elementos halogenados entre los cuales está el cloro para producir este tipo de contaminantes. Existen además otros factores los cuales pueden ser determinantes en la formación de compuestos órganoclorados como lo puede ser la formación de biopelículas y largos tiempos de residencia del agua en las tuberías de la red de distribución, así como también el pH del agua, la temperatura, y la cantidad de cloro

presente, los cuales deben tenerse en cuenta cuando se analiza este problema. [1]

La utilización del cloro en el agua para disminuir peligros potenciales sobre la salud no es mala, Pero es un gran riesgo cuando se utiliza la adicción de cloro al agua sin control, esta adicción de cloro al agua debe tener un parámetro de adición específico conocido como la curva de demanda en cloro, La cantidad de cloro que se mezcla con el agua se determina con el nivel de contaminación que esta tenga, a este proceso en el cual al agua se le adiciona cloro se le conoce como cloración.

Aquí es donde encontramos las plantas de tratamiento del agua, en las que el agua llega "cruda"; es decir sin haber pasado por un proceso de acondicionamiento para que sea apta para el consumo humano, la ya comúnmente llamada "agua potable", esta agua es inocua libre de contaminación microbiológica, de agentes patógenos que en siglos pasados recaudaron muchas vidas. No obstante gracias a la cloración del agua se reducen las probabilidades de que los consumidores presenten alteraciones en su salud. Suministrar agua apta para el consumo humano es una gran responsabilidad y requiere de estrictas medidas de control para que esta sea de óptima calidad.

Para lograr alcanzar los estándares de calidad, es necesario hacer el seguimiento y evaluación de todos los parámetros que debe cumplir el agua, al igual que de los compuestos presentes en ella, En donde se compruebe y se garantice que este preciado líquido cumple las normas de calidad y es apta para el consumo humano.

2. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estandarización de una técnica de análisis de trihalometanos (THMS) en aguas de consumo humano por espectrometría de masas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obtener el límite de detección de los trihalometanos bajo el método propuesto en este trabajo.

Establecer el nivel de cuantificación para cada trihalometano.

Determinar el factor de correlación, la sensibilidad para cada trihalometano y la señal mínima distinguible para la evaluación de los trihalometanos.

Elaborar un protocolo para el tratamiento de la muestra y el posterior análisis cromatográfico.

3. MARCO TEORICO

La contaminación del agua potable se puede dividir en dos grandes categorías: contaminación microbiológica y contaminación química. La contaminación microbiológica provoca efectos agudos (enfermedades infecciosas como cólera, tifus, malaria, fiebre amarilla, síntomas gastrointestinales, etc.). La contaminación química se puede asociar a efectos crónicos como el cáncer, efectos neurológicos o efectos reproductivos. [2]

En nuestro medio la contaminación microbiológica es una cuestión en general superada gracias a los procesos de potabilización y desinfección de las aguas. La contaminación química no se ha considerado aún en región como uno de los problemas mayores en salud pública, básicamente con el argumento de que la calidad de las aguas de consumo sigue, en promedio, las normas de la legislación de Colombia. Los contaminantes químicos se pueden clasificar en grandes grupos como metales, nitratos, pesticidas, isótopos radiactivos, flúor, asbesto y los subproductos de la cloración. [2]

El presente trabajo se centra en uno de estos contaminantes químicos, los subproductos de la cloración, generados en el proceso de desinfección para eliminar la contaminación microbiológica. La cloración del agua supuso un avance en salud pública a principios del siglo XX al eliminar patógenos del agua reduciendo la incidencia de enfermedades infecciosas. A pesar de este beneficio, el cloro reacciona con precursores orgánicos del agua generando una mezcla compleja de subproductos organoclorados y organobromados con propiedades mutágenas y cancerígenas. Trihalometanos (THM), ácidos acéticos halogenados, acetonitrilos halogenados, etc. [2]

La aplicación de cloro al agua o al agua residual cerca o a la entrada de la planta de tratamiento, se le conoce como precoloración; Generalmente se

aplica después de las rejillas y de la cámara del desarenador para controlar los olores en los estanques de sedimentación primaria.

El efecto de la precloración en los procesos de Tratamiento de Agua para el Consumo Humano, está orientado para la eliminación de organismos microscópicos indeseables y dañinos para la salud, pero como consecuencia de este proceso de destrucción de microorganismos, una dosis adecuada de un desinfectante común, cloro gas ó hipoclorito de calcio, después de un tiempo de contacto determinado y la obtención de un residual de cloro libre se pueden obtener reacciones con la materia orgánica (ácidos fulvicos y ácidos húmicos), los cuales son directos precursores de los trihalometanos (THMs). [3]

Los THMs son los subproductos de la cloración generados en mayor cantidad y se utilizan como indicadores del nivel total de subproductos de la cloración del agua. La ley vigente de aguas potables el decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007 impone un nivel máximo admisible, La suma total de los trihalometanos más importantes no debe superar 0.2 partes por millón (ppm). En los últimos años diversos estudios epidemiológicos han evaluado la asociación entre la exposición a subproductos de la cloración y efectos sobre la salud humana. Básicamente hay dos efectos asociados a esta exposición: alteraciones de la reproducción y del desarrollo y diversos tipos de cáncer, siendo el de vejiga el más consistentemente asociado. [2]

Los suministros de agua potable requieren alguna forma de desinfección para prevenir la transmisión de enfermedades causadas por bacterias, virus y protozoarios, y efectos adversos debidos a la presencia de agentes químicos contaminantes. Entre los desinfectantes utilizados se encuentran el cloro, las cloroaminas, el ozono o el dióxido de cloro. [3]

La mayoría de las aguas municipales de la región son desinfectadas con cloro, siendo el método más apropiado en términos de coste-efectividad. Para desinfectar el agua se usan tres formas de cloro: cloro líquido o gas (Cl_2), hipoclorito de calcio ($\text{Ca}[\text{OCl}]_2$) e hipoclorito de sodio (NaOCl). El Cl_2 se usa en forma de líquido, en cilindros presurizados o, mayoritariamente, en forma gaseosa. [3]

La desinfección del agua mediante cloración es adecuada para la eliminación de agentes infecciosos causantes de enfermedades, pero tiene el inconveniente de originar una serie de subproductos tóxicos de la desinfección, siendo los más abundantes los trihalometanos (THM) y los ácidos haloacéticos (HAA). Los primeros se producen cuando el cloro reacciona con la materia orgánica presente, formada por sustancias húmicas (SH) y fúlvicas⁴. Los THM originados mediante este proceso incluyen el cloroformo (CHCl_3), el bromodiclorometano (CHBrCl_2), el clorodibromometano (CHClBr_2) y el bromoformo (CHBr_3), todos ellos volátiles. La Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA) ha establecido como valor máximo permisible para la sumatoria de los cuatro THM más importantes un valor de 80 $\mu\text{g/l}$. [4]

Además de los trihalometanos, podemos encontrar otros productos de desinfección:

Ácidos haloacéticos (HAA⁵). Los Ácidos haloacéticos más comúnmente presentes son:

- ✓ Ácido monocloroacético.
- ✓ Ácido dicloroacético.
- ✓ Ácido tricloroacético.
- ✓ Ácido monobromoacético.
- ✓ Ácido dibromoacético.

Bromatos

Los bromatos se forman cuando el ozono usado para desinfección reacciona con los bromuros naturales de la fuente de agua.

Cloritos

Este subproducto se forma cuando se usa dióxido de cloro como desinfectante.

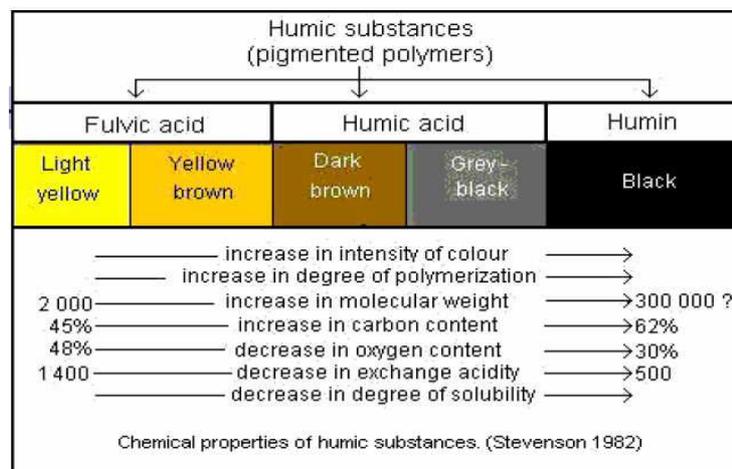


FIGURA 1. Propiedades químicas de las sustancias húmicas. [5]

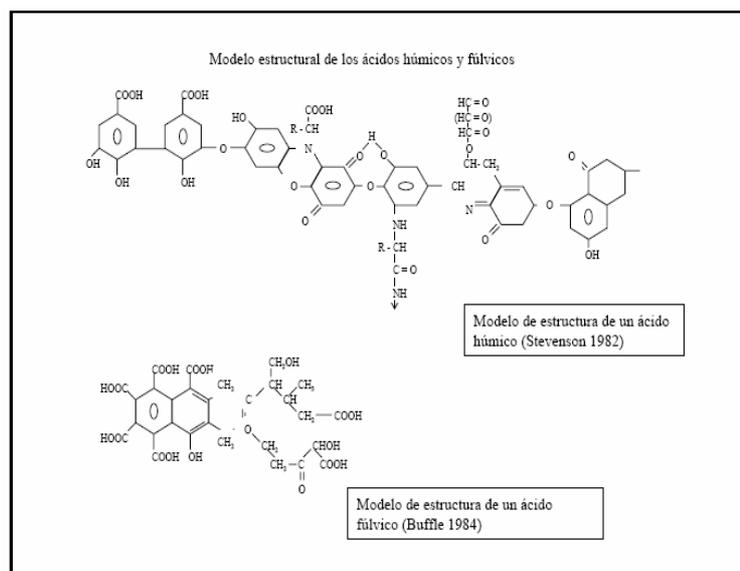
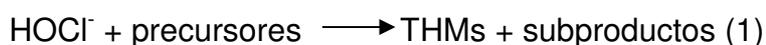


FIGURA 2. Modelo estructural de los ácidos húmicos y fúlvicos. [5]

En la actualidad los haloformos reciben el nombre de Trihalometanos, los cuales se producen por la reacción de materia orgánica con los subproductos de la cloración. Algunos de los compuestos orgánicos con los cuales reacciona el cloro son los siguientes: [6]

- Ácidos fúlvicos y húmicos.
- Productos de degradación de materia orgánica como resorcinol.
- Ácido vinílico.
- Ácido siríngico.
- Pigmentos de las plantas como clorofila floracetofenona.
- Biomasa de algas.
- Aminoácidos y pirimidinas (triptofanos).
- Desechos industriales como los fenoles.

Los anteriores compuestos son denominados precursores de los THMs, los cuales reaccionan con el cloro de la siguiente forma :



Entre los Principales Trihalometanos que se conocen se encuentran los siguientes:

Tabla 2. Compuestos Halogenados que se pueden formar en el agua (THMs)

	COMPUESTO	FORMULA QUIMICA
1.	Triclorometano	CHCl_3
2.	Bromodiclorometano	CHBrCl_2
3.	DiBromoclorometano	CHBr_2Cl
4.	Tribromometano	CHBr_3
5.	Dicloroiodometano	CHCl_2I
6.	Bromocloro-iodometano	CHClBrI
7.	Bromodiodometano	CHBrI_2
8.	Clorodiyodometano	CHClI_2
9.	Dibromoyodometano	CHBr_2I
10.	Bromodiyodometano	CHBrI_2
	Triyodometano	CHI_3

El cloroformo o triclorometano es uno de los Trihalometanos que se forman durante la cloración del agua para desinfectarla. Es un líquido incoloro, volátil, de olor característico. Durante mucho tiempo fue utilizado como anestésico, pero se discontinuó a causa de su toxicidad. Actualmente se utiliza como disolvente en la industria química, pero de igual manera que ha ocurrido con otros compuestos orgánicos halogenados que contienen principalmente flúor y cloro, cada vez es más restringido su uso.

Los valores de las concentraciones de THMs en el agua clorada varían de manera significativa, y son función de las características del agua; estas concentraciones pueden ir desde menos de 10 µg/L en aguas tratadas con cloro de fuente subterránea hasta más de 200 µg/L en aguas cloradas de origen superficial.

Al igual que otros subproductos de la desinfección con cloro, los Trihalometanos se forman en diferente proporción en el agua, dependiendo de las características del lugar de origen del agua. La principal propiedad química de los THMs es su alta volatilidad, razón por la cual la inhalación y la absorción dérmica, pueden ser vías de exposición importantes en situaciones como la ducha, las piscinas o el baño o la ingestión del agua potable. [2]

Como las concentraciones de los trihalometanos son regularmente bajas, para su análisis es necesario utilizar técnicas analíticas de alto nivel como La espectrometría de Masas que analiza los compuestos por electro ionización o por ionización química, la ionización química potencia la abundancia del ión molecular en aquellas sustancias en las que su presencia en el espectro de electro ionización es escasa o no aparece. Esto hace totalmente reconocible el compuesto analizado de forma inequívoca ya que cada compuesto presenta un análisis de fragmentograma mostrando sus fragmentaciones características y su Ión Molecular lo cual da un cromatograma único por cada molécula, Este método se conoce como la huella digital del compuesto.

4.METODOLOGIA

4.1 NORMATIVIDAD LEGAL

Para la correcta aplicación del control de los residuos tóxicos en aguas de consumo humano deben consultarse las siguientes normas oficiales colombianas: Presidencia de la Republica de Colombia, Ministerio de salud pública, Normas técnicas de calidad del agua potable, Decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007(Junio 22)

4.2 CAMPO DE APLICACIÓN

Esta estandarización puede ser aplicada en los laboratorios de análisis de residuos tóxicos en aguas de consumo humano.

La vigilancia de la calidad del agua y la presencia de sustancias toxicas corresponde a las autoridades de control y la autoridades sanitarias que son representadas por el ministerio de la protección social.

La aplicación de las disposiciones previstas por el incumplimiento del no control de los trihalometanos compete a La Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios.

4.3. FUNDAMENTO

La técnica se basa en la extracción de los trihalometanos utilizando técnica liquido-liquido a partir del agua potable; los trihalometanos son extraídos con metanol absoluto grado HPLC.

El eluato obtenido se recoge en viales de 2ml y se afora con metanol absoluto grado HPLC y una alícuota se inyecta al cromatógrafo de gases con acople a masas, para realizar la identificación y cuantificación de los trihalometanos.

4.4. EQUIPO

4.4.1. Aparatos

- Balanza analítica.
- Balanza granataria.
- Horno.
- Nevera

4.4.2. Instrumentos

- Cromatógrafo de gases shimadzu con detector de masas y auto muestreador.

4.4.3 Condiciones de análisis

Temperatura del horno. :35.0 °C

Temperatura del Inyector. :250.00 °C

Modo de Control de flujo :Linear Velocity

Presión :49.6 kPa

Flujo Total :6.1 mL/min

Flujo de columna :1.02 mL/min

Velocidad Lineal :36.3 cm/sec

Flujo de purga :1.0 mL/min

Progamacion de la Temperatura del horno

Temperatura inicial: 35°C

Temperatura final : 200°C

Tiempo inicial: 3.5 min

Tiempo final: 1

Rata 1: 25°C

4.5. REACTIVOS Y MATERIALES

4.5.1. Reactivos

- Acido nítrico G.R.
- Agua Desionizada tipo 1.
- Cloruro de Sodio.
- Fosfato de sodio dibasico
- Fosfato de potasio anhidro
- Metanol Absoluto grado HPLC.
- pentano grado HPLC.
- Sulfato de Sodio Anhidro.

4.5.2. Preparación de reactivos

- Acido nítrico al 50%.- Diluir 50 ml de ácido nítrico G.R. a 100 ml con agua destilada.

4.5.3 Solucion buffer para extracion

Diluir 1 mol de Fosfato de sodio bibásico y 1 mol de Fosfato de potasio anhidro en un litro de agua destilada, luego saturar esta solución con 280 gramos de cloruro de sodio

4.5.4 Materiales

- Columna de vidrio para cromatografía de gases, referencia RTX-5 fabricada por Restek Corporation

- Crisoles de porcelana de 40 ml.
- Cuchillo.
- Embudos de vidrio de caña larga
- Embudos de vidrio de separación 250ml con tapa.
- Frascos de vidrio color ámbar de 1000 ml con tapa.
- Helio alta pureza.
- Matraces Erlenmeyer de 250 y 125 ml con tapón de baquelita.
- Matraces volumétricos de 100, 50, 25 y 10 ml.
- Micro jeringas de 100, 50, 20, 10, 5 y 1 ul.
- Nitrógeno alta pureza.
- Papel filtro Calidad Analítica.
- Pipetas volumétricas de 100, 20, 10, 5, 4, 2 y 1 ml.
- Probetas de 100 y 50 ml.
- Vasos de precipitado de 150, 30 y 10 ml.
- Viales de 2ml con septum

4.6. ESTÁNDARES

Los estándares de referencia usados, deben tener una pureza certificada del 99.9% y es:

- Estandar de THMS 200ppm certificados por restek. Catalogo 30036, descripción 501 Trihalomethane mix

4.6.1. Trihalometanos.

Todas las diluciones de los estándares que se indican a continuación, se harán con Metanol Absoluto grado HPLC.

4.6.2. Soluciones patrón de estándares individuales.

Tomando en cuenta la pureza, tomar el volumen necesario para para la preparación de cada estándar y llevar a 1 ml con Metanol Absoluto grado HPLC.

4.6.3. Soluciones intermedias de estándares individuales.

Con el fin de observar la respuesta en el cromatógrafo y conocer los tiempos de retención, realizar diluciones sucesivas para encontrar las concentraciones que den una respuesta entre el 50 y 80% de la carta.

Inyectar 1 μ l al cromatógrafo y conservar las gráficas para identificar los compuestos en las mezclas, así como para valorar nuevos estándares.

Los estándares patrón y los intermedios deberán guardarse en refrigeración. La vida de anaquel es de 6 y 1 mes, respectivamente.

4.6.4. Solucion estándar de trabajo de 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1 μ g/ml.

A partir de las solucion patrón, preparar las diluciones de cada estándar, para tener las concentraciones señaladas.

5.RESULTADOS

5.1. PROCEDIMIENTO DE CUALIFICACIÓN

5.1.1. CONDICIONES DE ANÁLISIS

Las siguientes condiciones son para un cromatógrafo de gases con detector de masas y se dan estos parámetros para el instrumento que esta usando.

- Con columna capilar.
- Gas acarreador: Nitrógeno con un flujo de 17 ml/min.
- Temperatura inicial de la columna: 185 °C por 1 min.
- Programación de temperatura: 4 °C/min.
- Temperatura final de la columna: 225 °C durante 9 min.
- Temperatura del inyector: 260 °C.
- Temperatura del detector: 300 °C.
- Sensibilidad: 10
- Atenuación: 32
- Velocidad de la carta: 1.0 cm/min.
- Tiempo de corrida: 26 min.

5.1.2. INYECCIÓN

Inyectar 1 µl del blanco de reactivos, los estándares, la muestra para recuperación y las muestras problema.

5.1.3. ANÁLISIS El análisis de los THMs es basado en el método del estándar externo, usando la mezcla de trihalometanos de 200ppm diluidos en metanol y certificados por la restek (cpn-restek-30036).

51.4. IDENTIFICACION DE COMPUESTOS PRESENTES EN LA MUESTRA

5.1.5. Cromatógrama obtenido del análisis en una muestra de 0.1ppm de cada trihalometano, preparado a partir del estándar de 200 ppm de restek 30036.

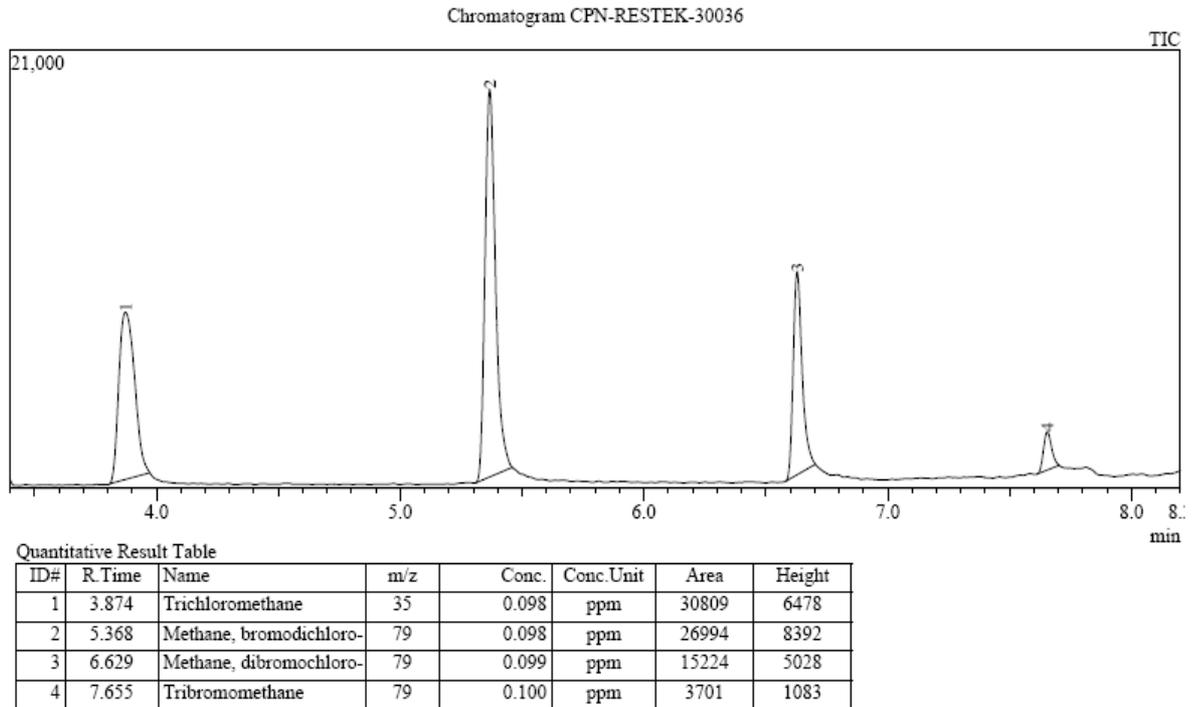


Figura 3. Cromatógrama análisis de estándar de trihalometanos

Tabla 3. Analisis de estándar de trihalometanos

Esta identificación fue realizada por medio de los tiempos de retención característicos para este tipo de compuestos, que cumplen estas condiciones de análisis, utilizando los datos bibliográficos y apoyados en la biblioteca de espectros que contiene el software de análisis del equipo de cromatografía de gases con detector de masas.

5.1.6. FRAGMENTOGRAMAS DE MASAS

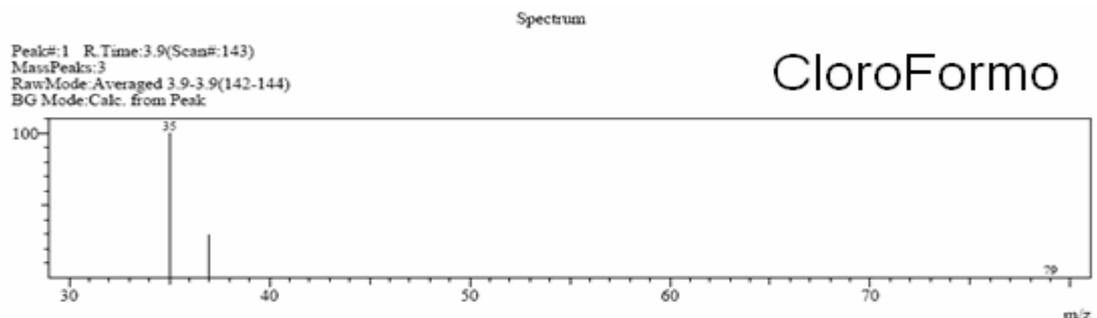


Figura4. Fragmentograma de masas para el cloroformo

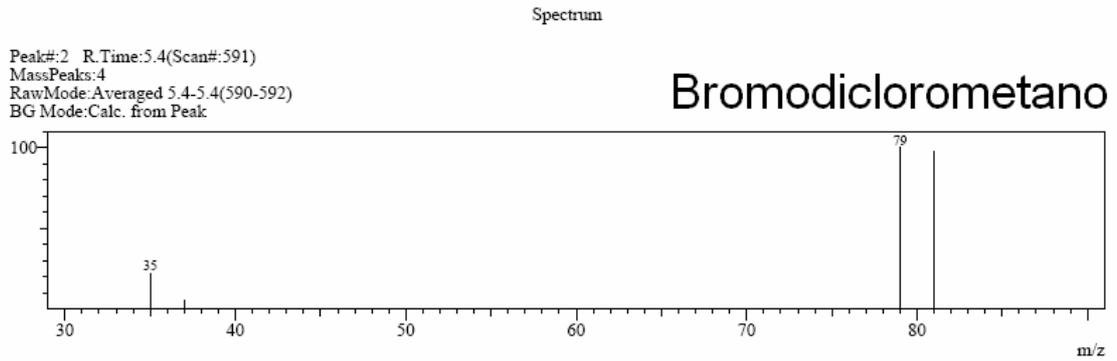


Figura5. Fragmentograma de masas para el Bromodiclorometano

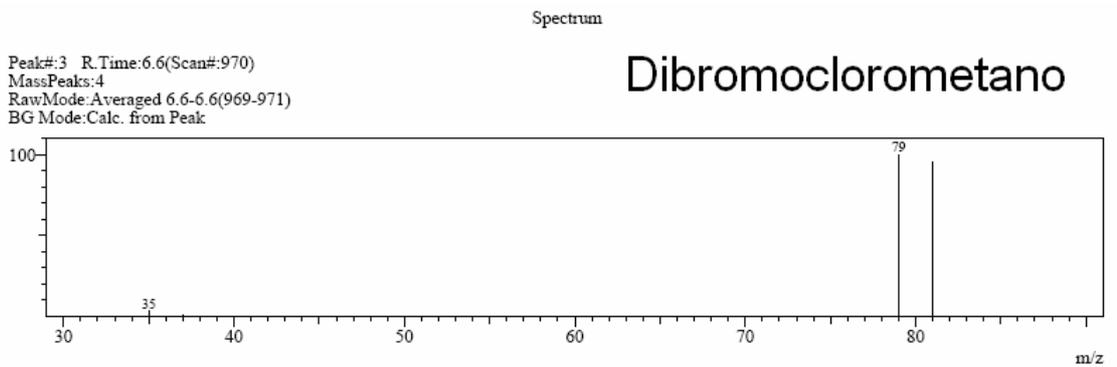


Figura6. Fragmentograma de masas para el DiBromoclorometano

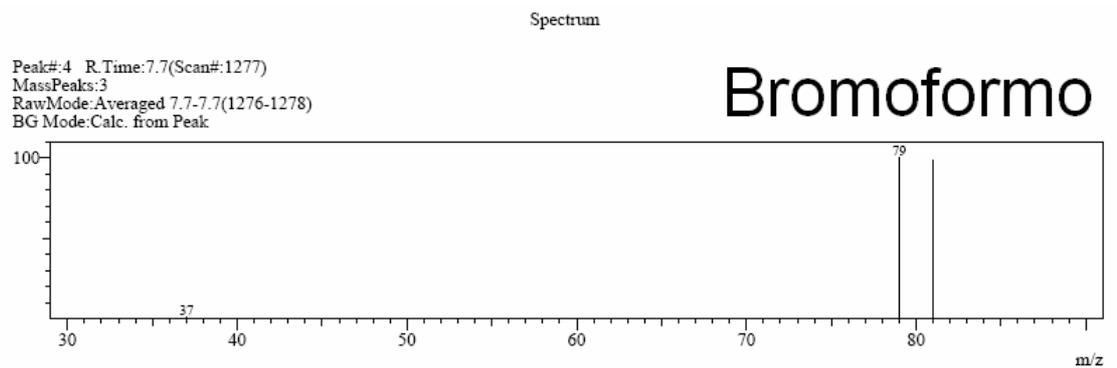


Figura7. Fragmentograma de masas para el Bromoformo

5.2. CALCULOS

5.2.1 Método de la curva de calibración

5.2.1.1 Cálculos

5.2.1.2 Señal del blanco

El blanco fue medido en tres ocasiones arrojando estos datos

Tabla 4. Analisis del blanco de trihalometanos

Señales del blanco		
Análisis 1	Análisis 2	Análisis 3
167.9	186.2	180.5
Promedio : 178.2ppm		

5.2.1.3. Calculo de la sensibilidad

$$S: mc + S_{bl}$$

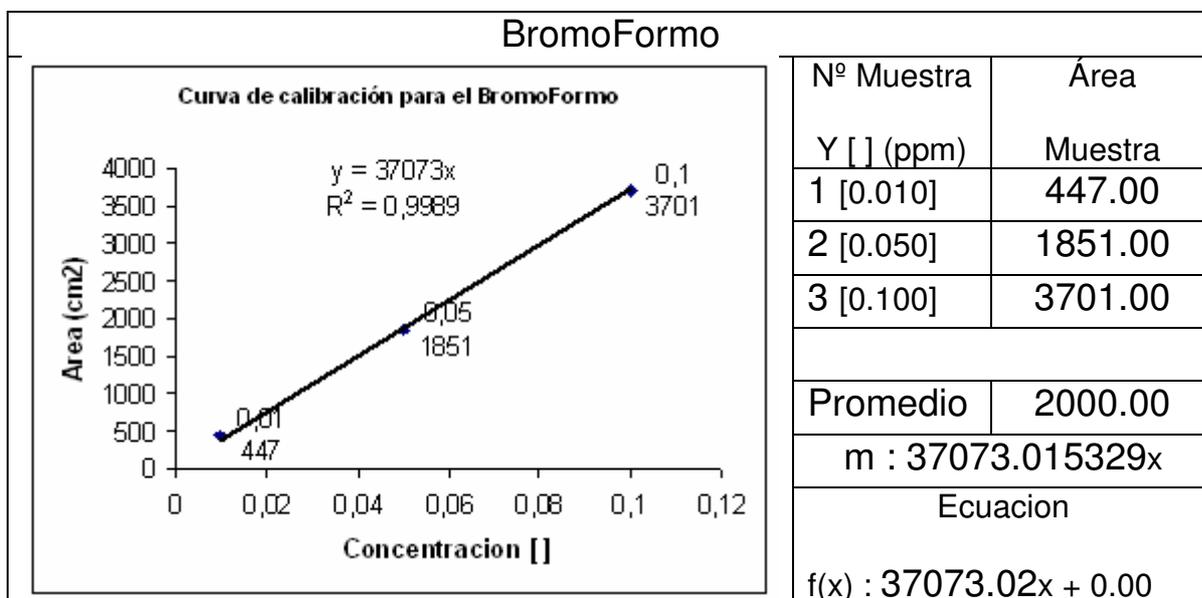


Figura 8. Curva de calibración para el BromoFormo

La sensibilidad obtenida para el BromoFormo es:

$$S: mc + S_{bl}$$

$$S: 37073.02 \times 2000 + S_{bl}$$

$$S: 74146040 + S_{bl}$$

$$S: 74.15 + S_{bl}$$

$$S: 74.15 + 178.2$$

$$S : 252.35 \text{ en area y } 0.0056 \text{ ppm}$$

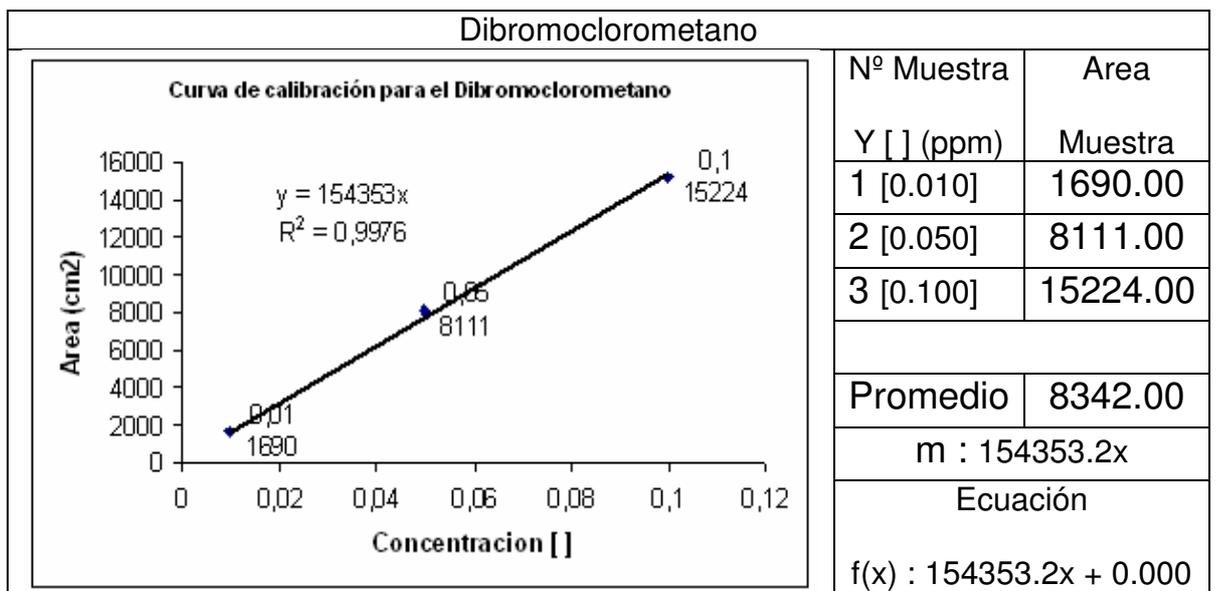


Figura 9. Curva de calibración para el Dibromoclorometano

La sensibilidad obtenida para el Dibromoclorometano es:

$$S: mc + S_{bl}$$

$$S: 154353.20 \times 8342 + S_{bl}$$

$$S: 1287614394.40 + S_{bl}$$

S: 1287.61 + S_{bl}

S: 1287.61 + 178.2

S: 1465.81 en area y 0.0097ppm

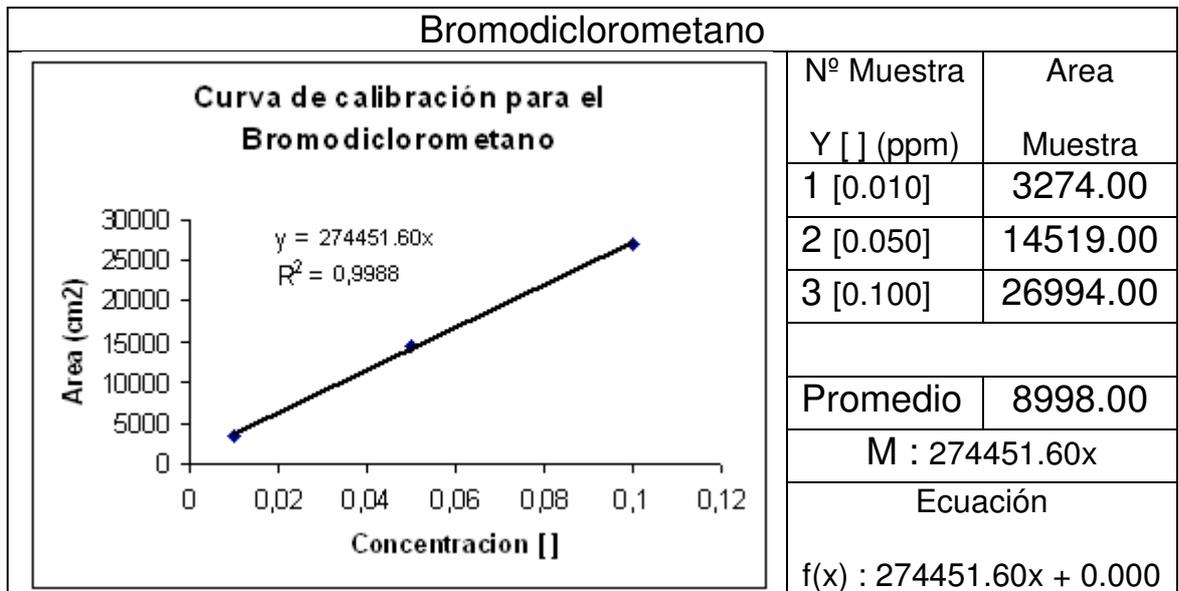


Figura 10. Curva de calibración para el Bromodichlorometano

La sensibilidad obtenida para el Bromodichlorometano es:

S: mc + S_{bl}

S: 274451.60 x 8998.00 + S_{bl}

S: 2469515496,80 + S_{bl}

S: 2469,52 + S_{bl}

S: 1287.61 + 178.2

S: 2647,72 en area y 0.008 ppm

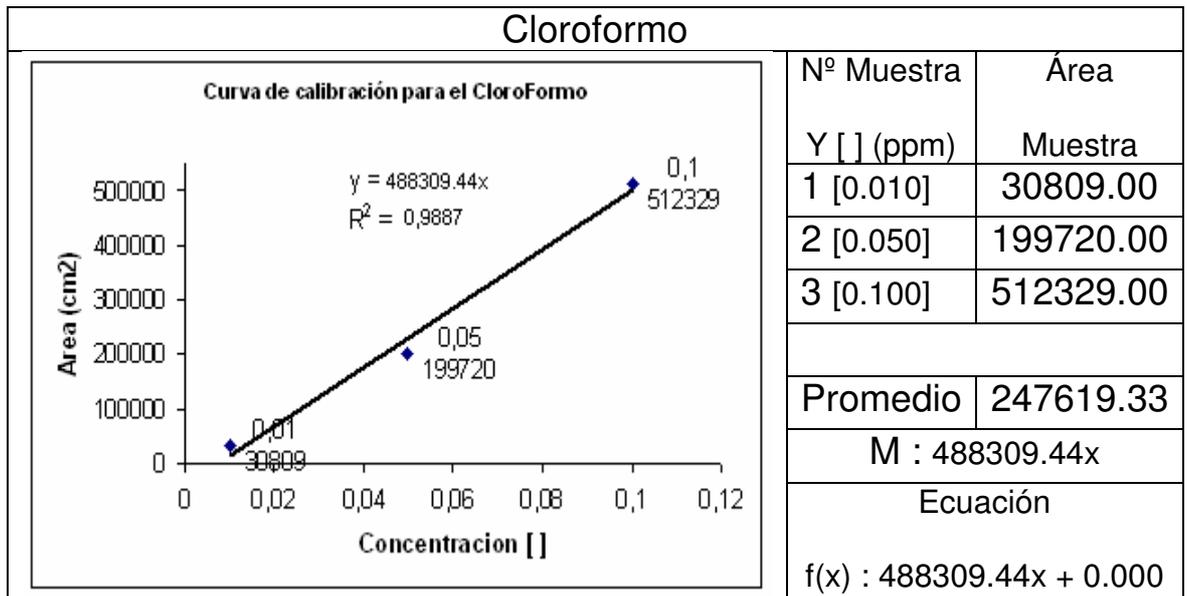


Figura 11. Curva de calibración para el Cloroformo

La sensibilidad obtenida para el Cloroformo es:

$$S: mc + S_{bl}$$

$$S: 488309.44 \times 247619.33 + S_{bl}$$

$$S: 120914856365,50 + S_{bl}$$

$$S: 120915,00 + S_{bl}$$

$$S: 120915,00 + 178.2$$

$$S: 121087,10 \text{ en area y } 0.032\text{ppm}$$

5.2.1.4. Cálculo de la desviación estándar la señal mínima distinguible

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

$$S: \sqrt{\{[(167.84 - 178.2)^2 + (186.22 - 178.2)^2 + (180.5 - 178.2)^2] \div [3 - 1]\}}$$

$$S: \sqrt{[176,94 \div 2]}$$

$$S: 9.41$$

5.2.1.5. Calculo de la señal mínima distinguible

$$S_m = \bar{S}_{bl} + kS_{bl}$$

Donde k: 3

$$S_m: 178.2 + 3 \times 167.84$$

$$S_m: 178.2 + 3 \times 9.41$$

$$S_m: 206,43$$

5.2.1.6. LÍMITE DE DETECCIÓN

$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m}$$

5.2.1.6.1. Calculo del límite de detección del cloroformo

$$c_m: [206,43 - 178.2] \div [488309.44]$$

$$c_m: 5.78 \text{ e}^{-5}$$

$$c_m: 0,0000578 \text{ ppm}$$

5.2.1.6.2. Calculo del limite de detección del Bromodiclorometano

$$c_m: [206,43 - 178.2] \div [274451]$$

$$c_m: 1.03 e^{-4}$$

$$c_m: 0,000103 \text{ ppm}$$

5.2.1.6.3. Calculo del limite de detección del Dibromoclorometano

$$c_m: [206,43 - 178.2] \div [154353.20]$$

$$c_m: 1,83 e^{-4}$$

$$c_m: 0,000183 \text{ ppm}$$

5.2.1.6.4. Calculo del límite de detección del Bromoformo

$$c_m: [206,43 - 178.2] \div [37073.02]$$

$$c_m: 7,63 e^{-5b}$$

$$c_m: 0,0000763 \text{ ppm}$$

5.3 INFORME DE RESULTADOS

5.3.1. TABLA RESUMEN

Tabla.7 Resumen estándar

Compuesto	FormulaQuimica	Coefficiente De Correlacion	Concentración del estándar	límite de detección	sensibilidad
		R ²	ppm	ppm	ppm
Cloroformo	CHCl ₃	0.989	0.098	5.78 e-5	0.032
Bromodiclorometano	CHBrCl ₂	0.999	0.082	1.03 e-4	0.008
Dibromoclorometano	CHBr ₂ Cl	0.998	0.100	1.83 e-4	0.0097
Bromoformo	CHBr ₃	0.997	0.100	7.63 e-5	0.0056

Tabla.8 comparación 1 coeficiente de correlación con el estándar.[18]

Compuesto	FormulaQuimica	Coefficiente De Correlacion	Coefficiente Correlacion estandar
		R ²	R ²
Cloroformo	CHCl ₃	0.994	0.989
Bromodiclorometano	CHBrCl ₂	0.991	0.999
Dibromoclorometano	CHBr ₂ Cl	0.995	0.998
Bromoformo	CHBr ₃	0.992	0.997

Tabla.9 comparación 2 coeficiente de correlación con el estándar.[19]

Compuesto	FormulaQuimica	Coefficiente De Correlacion	Coefficiente Correlacion estandar
		R ²	R ²
Cloroformo	CHCl ₃	0.998	0.989
Bromodiclorometano	CHBrCl ₂	0.996	0.999
Dibromoclorometano	CHBr ₂ Cl	0.993	0.998
Bromoformo	CHBr ₃	0.990	0.997

Tabla.10 comparación 3 coeficiente de correlación con el estándar.[20]

Compuesto	FormulaQuimica	Coeficiente De Correlacion	Coeficiente Correlacion estandar
		R²	R²
Cloroformo	CHCl ₃	0.724	0.989
Bromodiclorometano	CHBrCl ₂	0.750	0.999
Dibromoclorometano	CHBr ₂ Cl	0.797	0.998
Bromoformo	CHBr ₃	0.671	0.997

Tabla.11 comparación 4 coeficiente de correlación con el estándar.[21]

Compuesto	FormulaQuimica	Coeficiente De Correlacion	Coeficiente Correlacion estandar
		R²	R²
Cloroformo	CHCl ₃	0.996	0.989
Bromodiclorometano	CHBrCl ₂	0.999	0.999
Dibromoclorometano	CHBr ₂ Cl	0.998	0.998
Bromoformo	CHBr ₃	0.999	0.997

5.4. ANALISIS DE RESULTADOS

Como se observó en graficas anteriores a cada compuesto se le construyo la curva de calibración, obteniendo así la pendiente de la curva individual de los trihalometanos evaluados, notando que estos presentan un R2 entre 0.989 y 0.999, interpretando que en los patrones preparados existe un rango lineal entre 0.01 µg/ml y 1 µg/ml , que incluye el rango de análisis de trihalometanos estipulado por el decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007, esto hace que se logren muy buenos datos de la cantidad de trihalometanos que existan en una muestra que se evalúe.

Se conoció además que el límite de detección para cada uno de los compuestos del montaje de la técnica se hizo aun mas extenso y se obtuvieron concentraciones entre 1.03e-4 ppm y 7.63e-5 ppm el cual nos permitiría cuantificar concentraciones menores a las exigidas por el decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007. Este trabajo logra que se pueda utilizar para estudiar constantemente el crecimiento y decrecimiento en la cantidad de los trihalometanos que se presenten en un sitio cualquiera donde se requiera monitorear este tipo de compuestos.

El proceso de evaluación de las muestras en el cromatógrafo de gases, y luego de hacer los cálculos necesarios, arrojó como resultado que los compuestos como el cloroformo y el bromodiclorometano para este caso, resultaron ser los mas sensibles al método evaluativo. Además el tiempo de evaluación de los trihalometanos fue de tan solo 8 minutos, mejorando en más del doble el tiempo de análisis que utiliza el laboratorio internacional Restek el cual el método de análisis plantea la evaluación de estos compuestos en 20 minutos haciendo así estos estudios mas cortos y rentables para un laboratorio.

La técnica de cromatografía de gases acoplada a masas con evaluación por química negativa permitió obtener un análisis con un límite mínimo de detección mucho más bajos, que por la evaluación de estos mismos compuestos por impacto electrónico el cual arroja un límite mínimo de detección de 1.0×10^{-2} ppm de trihalometanos comparado con hasta el 7.63×10^{-5} logrado en la ionización química negativa.

La sensibilidad del método presenta una variación diferente para cada tipo de compuesto presentando la mayor variación en los 2 compuestos más volátiles (cloroformo y el bromodiclorometano) aunque en el otro par de compuestos (Dibromoclorometano y Bromoformo) la respuesta fue muy buena y logra mantener la linealidad del método en un rango mucho más extenso que el que logran el cloroformo y el bromodiclorometano que pueden ir hasta 5ppm manteniendo la linealidad del análisis, para efectos del montaje de la técnica no se vio afectada en el rango exigido por el decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007, esto puede ser observado con claridad en las gráficas mostradas en este trabajo.

Como manera de llevar este trabajo a un análisis un poco más extenso, se hizo comparación con 4 estudios que evalúan los mismos trihalometanos que los citados en este trabajo y que tienen publicados sus respectivos artículos en la prestigiosa página Web Sciencedirect.

La comparación se hizo teniendo como punto de referencia el coeficiente de correlación, notando claramente que en 3 de los cuatro trabajos comparados, el factor de correlación es inferior al obtenido en este trabajo, también se observó que el análisis de trihalometanos que fue hecho con detector de captura de electrones dio el coeficiente de correlación más bajo de entre todos los trabajos realizados incluido este.

6. CONCLUSIONES

La evaluación de los compuestos mediante la técnica de espectrometría de masas con ionización química negativa dio datos óptimos, ya que los compuestos se cualificaron y cuantificaron de una manera clara y positiva, utilizando como parámetro de identificación tanto los tiempos de retención para este análisis, como los fragmento gramas de masas para cada trihalometano evaluable.

Se comprobó que el método posee una linealidad bastante alta que va desde 0.01ppm hasta 1ppm y puede ser utilizado en cualquier análisis para evaluar trihalometanos en aguas tratadas, también se conoció que el factor de correlación hallado en esta estandarización fue muy bueno y vario desde 0.989 hasta 0.999, los datos obtenidos fueron comparados con resultados hallados en análisis de trihalometanos evaluados con otras técnicas y diferentes métodos de extracción, notando que en casi todos los casos el coeficiente de los artículos estan por debajo de los datos obtenidos en este trabajo.

En este trabajo se demostró que el limite de detección para la cuantificación de los trihalometanos, abarca el rango que solicita la actual norma y que esta descrita en el decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007, obteniendo en unos casos hasta 1000 veces menos concentración de la solicitada por la norma, lo cual garantiza un informe mas detallado de la cantidad total de cada trihalometanos presentes en muestras de aguas potables.

Se presenta como anexo un protocolo para el análisis de trihalometanos en muestras de agua tratada por espectrometría de masas.

7. RECOMENDACIONES

El análisis de las muestras tomadas de agua potable en los diferentes sitios de la zona metropolitana y norte del valle (Pereira, Dosquebradas, Santa rosa, la virginia y Cartago) no se ha logrado llevar a cabo, debido a que el equipo de espectrometría de masas con que se venía trabajando sufrió averías y el sistema de análisis no se encuentra disponible actualmente para realizar dichos estudios, por esta razón, por motivos de tiempo que superan mayoritariamente el cronograma establecido para este proyecto y en gran medida por falta de presupuesto para llevar estos análisis a otros laboratorios, esta evaluación no se podrá realizar en este trabajo; de igual manera la estandarización fue hecha y puede ser realizada por laboratorios que tengan estos equipos y reactivos, ya que el trabajo logró el objetivo. cumpliendo con los parámetros necesarios para evaluar los trihalometanos [Cloroformo (CHCl_3), Bromodiclorometano (CHBrCl_2), Dibromoclorometano (CHClBr_2) y Bromoformo (CHBr_3)] que estipula el decreto 1575 y la resolución 2115 de 2007 y para el cual fue hecho este documento, dejando todas las pautas necesarias para la recolección de la muestra, el tratamiento de la muestra, la extracción de los trihalometanos, las condiciones de análisis para la programación del equipo y la evaluación cualitativa y cuantitativa de los trihalometanos.

8. BIBLIOGRAFIA

[1] D.R.Prieto Gamboa. MODELACION MATEMATICA DE LAS CONCENTRACIONES DE THMs EN LA RED MATRIZ DEL ACUEDUCTO DE BOGOTÁ. Universidad de Los Andes año 2004. Bogota D.C, Colombia.

[2] C.M. Villanueva, M. Kogevinas, J.O. Grimalt. Cloración del agua potable en España y cáncer de vejiga. Barcelona, España. Departamento de Química Ambiental. Gaceta Sanitaria 2001 Vol.15 no.1. p. 48-53. Disponible en Internet: http://www.imim.es/urra/pooled_analyses/pdf/villanueva%20gaceta%202001.pdf

[3] Mediciones de Trihalometanos en la red distribución de agua de bogota. Subproductos de la desinfección. Disponible en Internet. Disponible en Internet: <http://www.uninorte.edu.co/extensiones/IDS/Ponencias/ponencias%2014%20octubre/Los%20trihalometanos%20y%20su%20control.pdf>

[4] Investigación de trihalometanos en agua potable del Estado Carabobo, Venezuela, Centro de Investigaciones Toxicológicas de la Universidad de Carabobo (CITUC). Valencia. Venezuela. Escuela de Ingeniería Civil. Departamento de Ingeniería Sanitaria. Valencia. Venezuela. Disponible en Internet: <http://www.scielo.br/pdf/gsv17n2/original6.pdf>

[5] J. Arboleda. Teoría y práctica de la purificación del agua. Subproductos de desinfección trihalometanos. Tercera edición. Editorial Mc-Graw Hill, Bogotá 2000.

[6] Presidencia de la Republica de Colombia, Ministerio de salud publica, Normas técnicas de calidad del agua potable, Decreto 475 de 1998, (marzo 10) Disponible en Internet: <http://www.armada.mil.co/?idcategoria=538122&download=Y>

[7] JOSÉ ANTONIO MATEO MOTA, Efecto de la precloración en los procesos de tratamiento de agua para el consumo humano, Corporación del acueducto y alcantarillado de Santo Domingo, CAASD.

Disponible en Internet: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/puertorico/vi.pdf>

[8] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic Method I, 6630B 1999

[9] Agencia de Protección Ambiental de EE.UU., Protecting human health and the environment, Measurement Of Trihalomethanes In Drinking Water With Gas Chromatography/Mass Spectrometry And Selected Ion Monitoring. EPA Method 501.3. http://www.epa.gov/ne/info/testmethods/pdfs/501_3.PDF

[10] MERCK. Medidas de seguridad para el Cloroformo Disponible en Internet: <http://www.chemdat.info/fcatalog/showProduct.cmd?catalogNr=102432&pAssId=1500&application=ChemDAT&country=co&language=es17>.

[11] MERCK. Medidas de seguridad Bromoformo Disponible en Internet: <http://www.chemdat.info/fcatalog/showProduct.cmd?catalogNr=101944&pAssId=1500&application=ChemDAT&country=co&language=es>

[12] Jesús Soler; Vilaró Anton Gomà, i Huguet, Jordi Quintana. Comité Subproductos halogenados de desinfección en aguas recreacionales ozonizadas. Disponible en Internet: <http://saf.uab.cat/ozo/tecnologiadelagua.pdf>

[13] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic Method II, 6630C

[14] Presidencia de la Republica de Colombia, Ministerio de salud publica, Normas técnicas de calidad del agua potable, Decreto 1575 de 2007, (Junio 22) <http://www.minproteccionsocial.gov.co/vbecontent/library/documents/DocNewsNo16364DocumentNo4623.PDF>

[15] Instituto de la Grasa, Laboratorio de Espectrometria de Masas, Ionización química negativa.

Disponible en Internet:<http://niobio.grasa.csic.es/jrios/weblab/ionizacion.html>

[16] Universidad de alicante, Servicios técnicos de investigación, Espectrometría de masas.

http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/espectrometria/espectrometria_masas.html

[17] CARLA DEL PILAR VILLEGAS MARIN, Evaluacion de la formacion potencial de triahlometanos y trihalometanos en agua potable, usando microextraccion en fase solida como metodo de extraccion

Disponible en Internet:
http://triton.uniandes.edu.co:5050/dspace/bitstream/1992/475/1/mi_816.pdf

[18] Ali Tor , M. Emin Aydin, Selcuk University, Department of Environmental Engineering, Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water, Campus, Konya, Turkey

[19] Pedro Manuel San Juan, Jose David Carrillo, María Teresa Tena, Department of Chemistry, University of La Rioja, Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water.

[20] Stefan Platikanova, Xavier Puiga, Jordi Martínb, Roma Taulera, Department of Environmental Chemistry, IIQAB-CSIC, Jordi Girona,

Chemometric modeling and prediction of trihalomethane formation in Barcelona's water works plant.

[21] Dilma Budziak, Edmar Martendal, Eduardo Carasek, Departamento de Quimica, Universidad Federal de Santa Catarina, Florianopolis, Preparation and application of NiTi alloy coated with ZrO₂ as a new fiber for solid-phase microextraction

[22] Universidad Nacional De Colombia, Procesos de tratamiento del agua, Pretratamientos.

http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4080004/contenido/Capitulo_7/Pages/calidad_agua.htm

[http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4080004/contenido/Capitulo_8/Pages/Tratamiento_aguas\(a\).htm](http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4080004/contenido/Capitulo_8/Pages/Tratamiento_aguas(a).htm)

[23] EPA, QA/QC Guidance for sampling and analysis of sediments, water, and tissues for dredged material analysis, 1995.

[24] US EPA, National Primary Drinking Water Regulations, Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products Rule: Proposed Rule, Fed. Reg. Nos. 49547–49681, August 18, 2003.

[25] EPA Method 624, Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, Standard method for purgeable organics.

9. ANEXOS

ANEXO 1

Análisis De Trihalometanos



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
GRUPO POLIFENÓLOS UTP



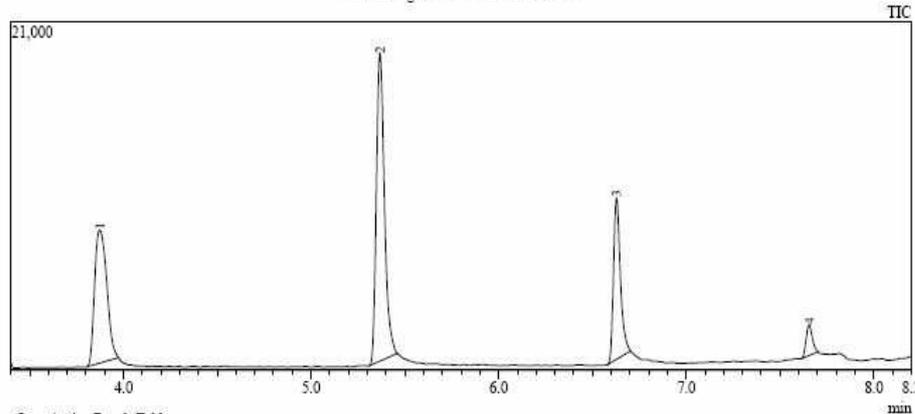
LABORATORIO DE CALIDAD DE PRODUCTOS NATURALES

CERTIFICADO DE CALIDAD/QUALITY CERTIFICATE

Reporte/Report : CPN-RESTEK-30036
Fecha/Date : 7/7/2007 7:01:17 PM

Identificación de la muestra/Sample ID : CPN-RESTEK-30036
Vol. Inyección/Injection Volume (uL) : 2.000
Archivo/Data File : C:\GCMSsolution\Data\LabAgua\THM\CPN-RESTEK-30036-3.qgd
Método/Method File : C:\GCMSsolution\Data\LabAgua\THM\CPN-THM-NCISIM.qgm
Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\CPN-NCI10210OPEN20070707.qgt
Descripción muestra/Sample Descr. : Estandar de Trihalometanos en metanol
conc. rea: 0.10 mg/L

Chromatogram CPN-RESTEK-30036



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	Name	m/z	Conc.	Conc. Unit	Area	Height
1	3.874	Trichloromethane	35	0.098	ppm	30809	6478
2	5.368	Methane, bromodichloro-	79	0.098	ppm	26994	8392
3	6.629	Methane, dibromochloro-	79	0.099	ppm	15224	5028
4	7.655	Tribromomethane	79	0.100	ppm	3701	1083

José Hipólito Isaza Martínez Ph. D

ANEXO 2

Blanco De Trihalometanos



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
GRUPO POLIFENOLES UTP

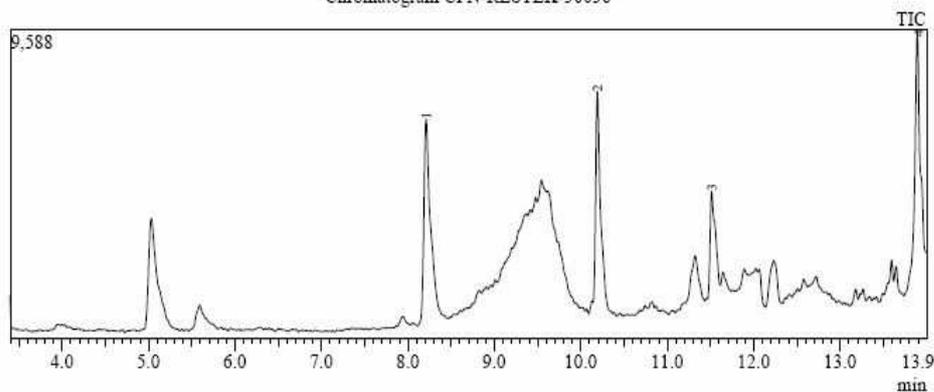


LABORATORIO DE CALIDAD DE PRODUCTOS NATURALES

CERTICADO DE CALIDAD/QUALITY CERTIFICATE

Reporte/Report : CPN-RESTEK-30036
Fecha/Date : 7/10/2007 7:10:50 PM
Identificación de la muestra/Sample ID : CPN-RESTEK-30036
Vol. Inyección/Injection Volume (uL) : 2
Archivo/Data File : F:\CPN-RESTEK-30036-(0.005).qgd
Método/Method File : C:\GCMSsolution\Data\LabAgua\THM\CPN-THM-NCISIM1.qgm
Tuning File : C:\GCMSsolution\System Tune1\CPN-NCI102100OPEN20070707.qgt
Descripción muestra/Sample Descr. : Mezcla de trihalometanos en Hexano
conc. 0.005 ug/mL real

Chromatogram CPN-RESTEK-30036



Quantitative Result Table

ID#	R.Time	Name	m/z	Conc.	Conc. Unit	Area	Height
1	5.033	Trichloromethane	35	0.006	ppm	17216	2566
2	8.209	Methane, bromodichlo	79	0.005	ppm	15005	2836
3	10.191	Methane, dibromochlo	79	0.005	ppm	12780	3396
4	11.513	Tribromomethane	79	0.005	ppm	8624	1758

José Hipólito Isaza Martínez Ph. D

ANEXO 3

Cromatograma Restek



CERTIFICATE OF ANALYSIS

FOR LABORATORY USE ONLY - READ MSDS PRIOR TO USE

110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8812
Tel: (800) 356-1688
Fax: (814) 353-1309

Catalog No.: 30036 Lot No.: A036836
Description: 501 Trihalomethane Mix
Expiration Date¹: December 2010 Storage: Freezer

Elution Order	Compound	CAS#	Percent Purity ²	Concentration ³	Percent Uncertainty ⁴
1	Chloroform	67-66-3	99%	200 ug/mL	+/- 0.1
2	Bromodichloromethane	75-27-4	99%	200 ug/mL	+/- 0.1
3	Dibromochloromethane	124-48-1	99%	200 ug/mL	+/- 0.1
4	Bromoform	75-25-2	99%	200 ug/mL	+/- 0.1
	Solvent: P&T Methanol	67-56-1	99%		

Column:
105m x .32mm x 3.0um
Rtx-502.2 (cat.#10910)

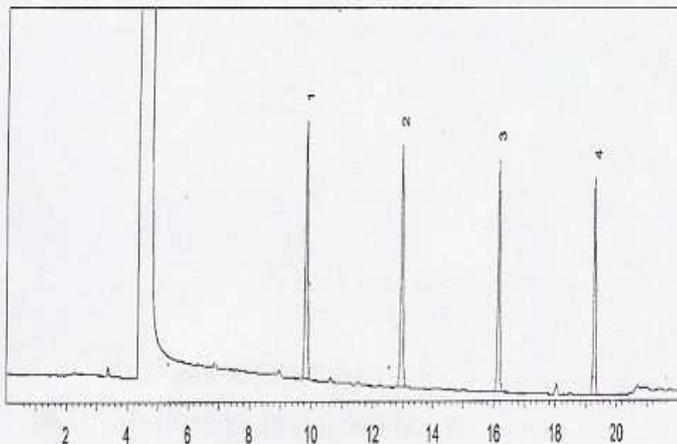
Carrier Gas:
hydrogen @ 43 cc/min.

Temp. Program:
40°C (hold 2 min.) to 240°C
@ 8°C/min.

Inj. Temp:
200°C

Det. Temp:
250°C

Det. Type:
FID



Manufactured By: FJT

John Lidgett
John Lidgett - O.A. Analyst

¹ Expiration date of the unopened ampul stored at recommended temperature.
² Purity was determined by one or more of the following techniques: GC/FID, HPLC, GC/ECD, GC/MS. Value rounded to the nearest LOWER whole percentage. In addition to detectors listed above, chemical identity and purity are confirmed using 1 or more of the following: MS, DSC, solid probe MS, GC/FPD, GC/NPD, GC/TC, FTIR, melting point, refractive index, and Karl Fisher. See data pack or contact Restek for further details.
³ Based upon gravimetric preparation with balance calibration verified using NIST traceable weights (7 mass levels).
⁴ Percent Uncertainty based upon balance AND ASTM Class A volumetric glassware accuracy.



Manufactured Under Restek's ISO
9001 Registered Quality System
Certificate #FM80397

ANEXO 4

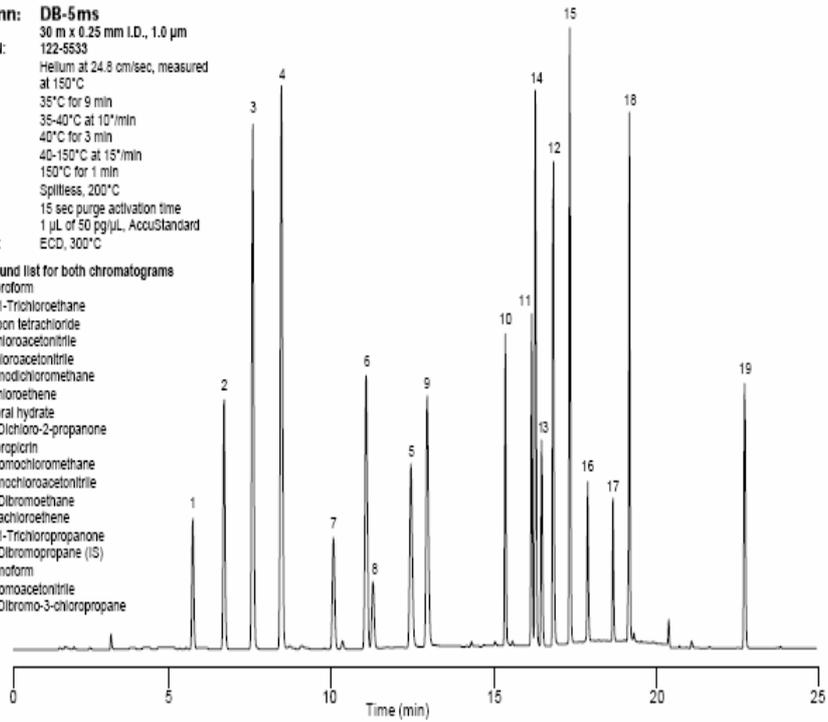
Cromatograma Método EPA

EPA Method 551

Column: DB-5ms
30 m x 0.25 mm I.D., 1.0 µm
J&W PIN: 122-5533
Carrier: Helium at 24.8 cm/sec, measured at 150°C
Oven: 35°C for 9 min
35-40°C at 10°/min
40°C for 3 min
40-150°C at 15°/min
150°C for 1 min
Injector: Splitless, 200°C
15 sec purge activation time
1 µL of 50 µg/µL, AccuStandard
Detector: ECD, 300°C

Compound list for both chromatograms

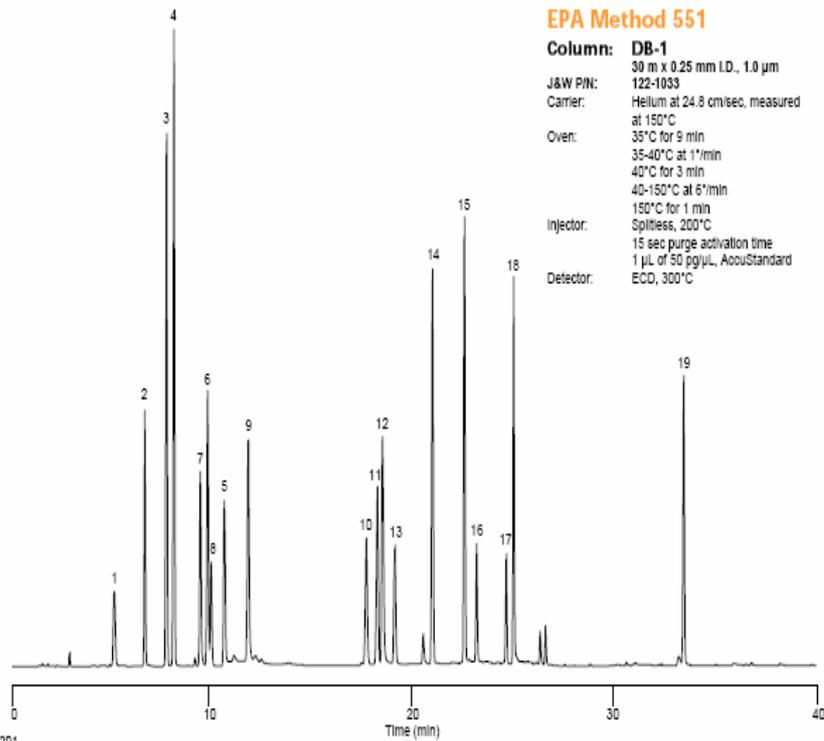
1. Chloroform
2. 1,1,1-Trichloroethane
3. Carbon tetrachloride
4. Trichloroacetonitrile
5. Dichloroacetonitrile
6. Bromodichloromethane
7. Trichloroethene
8. Chloral hydrate
9. 1,1-Dichloro-2-propanone
10. Chloropicrin
11. Dibromochloromethane
12. Bromochloroacetonitrile
13. 1,2-Dibromoethane
14. Tetrachloroethene
15. 1,1,1-Trichloropropanone
16. 1,2-Dibromopropane (IS)
17. Bromoform
18. Dibromoacetonitrile
19. 1,2-Dibromo-3-chloropropane



C200

EPA Method 551

Column: DB-1
30 m x 0.25 mm I.D., 1.0 µm
J&W PIN: 122-1033
Carrier: Helium at 24.8 cm/sec, measured at 150°C
Oven: 35°C for 9 min
35-40°C at 1°/min
40°C for 3 min
40-150°C at 5°/min
150°C for 1 min
Injector: Splitless, 200°C
15 sec purge activation time
1 µL of 50 µg/µL, AccuStandard
Detector: ECD, 300°C



C201

ANEXO 5

Cromatograma Cloroformo



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
GRUPO POLIFENÓLES UTP



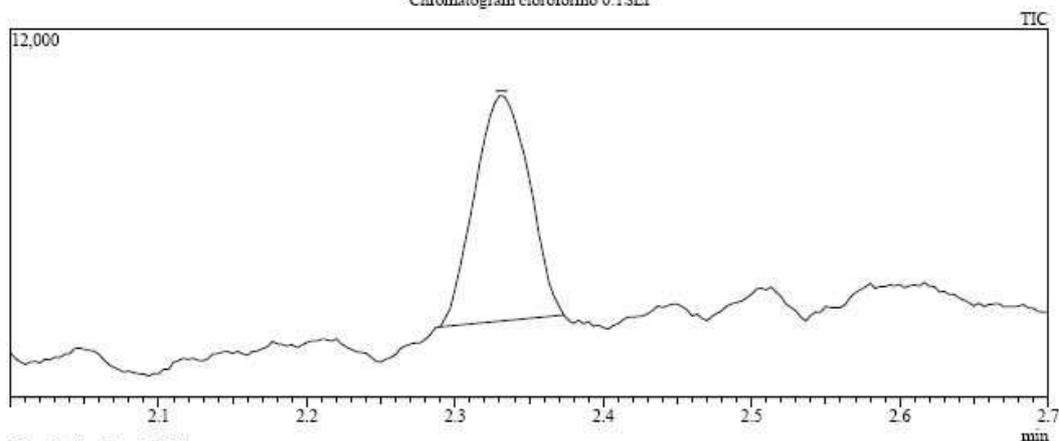
LABORATORIO DE CALIDAD DE PRODUCTOS NATURALES

CERTIFICADO DE CALIDAD/QUALITY CERTIFICATE

Reporte/Report : cloroformo 0.1SEI
Fecha/Date : 10/13/2006 2:09:53 PM

Identificación de la muestra/Sample ID : cloroformo 0.1SEI
Vol. Inyección/Injection Volume (uL) : 2.000
Archivo/Data File : C:\GCMSsolution\Data\LabAguas\THM\cloroformo 0.1SEI.r.qgd
Método/Method File : C:\GCMSsolution\Data\LabAguas\THM\isotermaCHCL3SIM.qgm
Tuning File : C:\GCMSsolution\System\Tune1\cpnSEISC110260Close2006-10-11.qgt
Descripción muestra/Sample Descr. : CLOROFORMO SOLVENTE OCTANOL CONC. 0.1 ppm

Chromatogram cloroformo 0.1SEI



Quantitative Result Table

ID#	R. Time	Name	m/z	Conc.	Conc. Unit	Area	Height
1	2.331	Trichloromethane	83	0.100	ppm	4180	1517

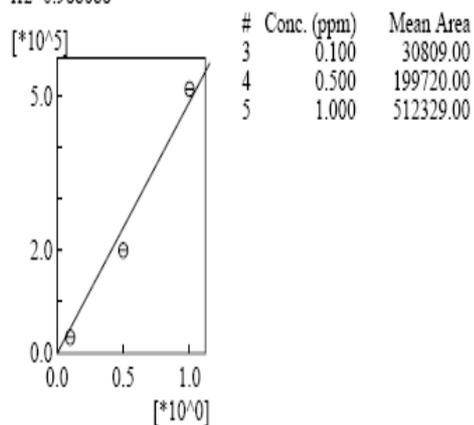
José Hipólito Isaza Martínez Ph. D

ANEXO 6

Curvas De Calibración De Trihalometanos

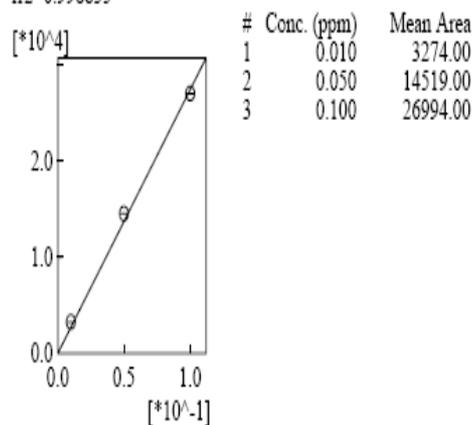
C:\GCMSsolution\Data\LabAguas\THM\CPN-THM-NCISIM.qgm

ID# 1 Mass: 35.00 Name: Trichloromethane
 $f(x) = 488309.444365 * x + 0.000000$
 $r^2 = 0.988688$

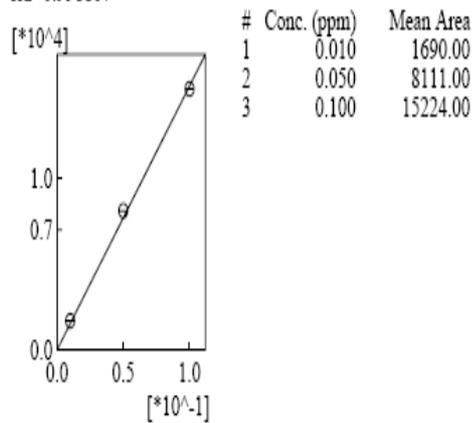


Calibration

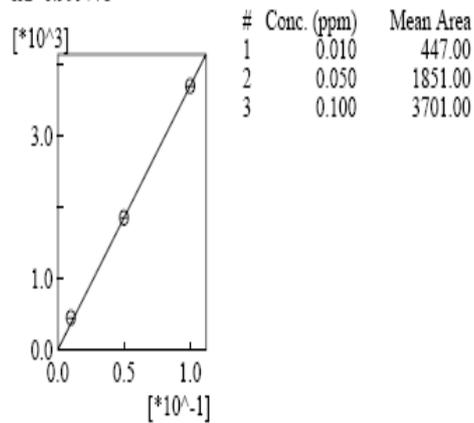
ID# 2 Mass: 79.00 Name: Methane, bromodichloro-
 $f(x) = 274451.583277 * x + 0.000000$
 $r^2 = 0.998835$



ID# 3 Mass: 79.00 Name: Methane, dibromochloro-
 $f(x) = 154353.172344 * x + 0.000000$
 $r^2 = 0.998807$



ID# 4 Mass: 79.00 Name: Tribromomethane
 $f(x) = 37073.015329 * x + 0.000000$
 $r^2 = 0.999778$



ANEXO 7

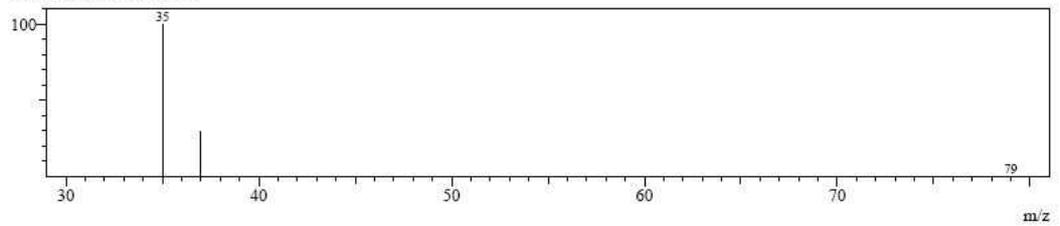
Fragmentogramas de Masas



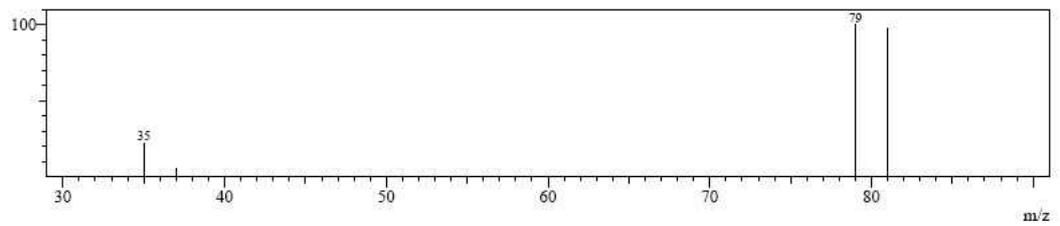
LABORATORIO DE CALIDAD DE PRODUCTOS NATURALES

Spectrum

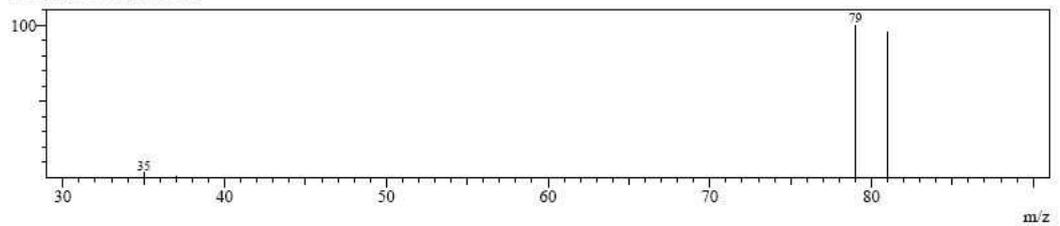
Peak#:1 R.Time:3.9(Scan#:143)
MassPeaks:3
RawMode:Averaged 3.9-3.9(142-144)
BG Mode:Calc. from Peak



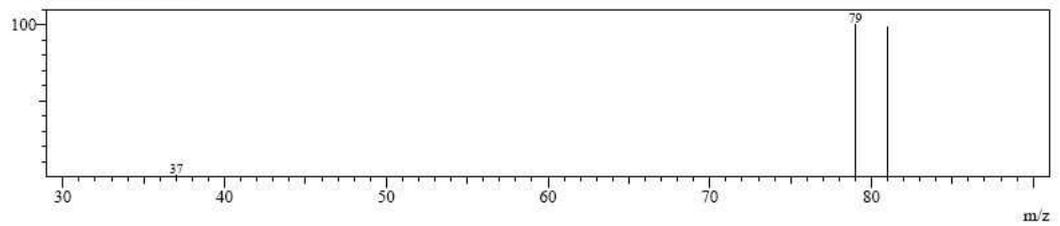
Peak#:2 R.Time:5.4(Scan#:591)
MassPeaks:4
RawMode:Averaged 5.4-5.4(590-592)
BG Mode:Calc. from Peak



Peak#:3 R.Time:6.6(Scan#:970)
MassPeaks:4
RawMode:Averaged 6.6-6.6(969-971)
BG Mode:Calc. from Peak



Peak#:4 R.Time:7.7(Scan#:1277)
MassPeaks:3
RawMode:Averaged 7.7-7.7(1276-1278)
BG Mode:Calc. from Peak



ANEXO 8

Programación Del Método



LABORATORIO DE CALIDAD DE PRODUCTOS NATURALES

Method

[Comment]

==== Analytical Line 1 =====

[AOC-20i+s]
of Rinses with Presolvent :3
of Rinses with Solvent(post) :5
of Rinses with Sample :3
Plunger Speed(Suction) :Middle
Viscosity Comp. Time :0.0 sec
Plunger Speed(Injection) :High
Syringe Insertion Speed :High
Injection Mode :Normal
Pumping Times :5
Inj. Port Dwell Time :0.0 sec
Terminal Air Gap :No
Plunger Washing Speed :High
Washing Volume :8uL
Syringe Suction Position :0.0 mm
Syringe Injection Position :0.0 mm
Solvent Selection :All A,B,C

[GC-2010]
Column Oven Temp. :35.0 °C
Injection Temp. :250.00 °C
Injection Mode :Split
Flow Control Mode :Linear Velocity
Pressure :49.6 kPa
Total Flow :6.1 mL/min
Column Flow :1.02 mL/min
Linear Velocity :36.3 cm/sec
Purge Flow :1.0 mL/min
Split Ratio :4.0
High Pressure Injection :OFF
Carrier Gas Saver :ON
Carrier Gas Saver Split Ratio :1.0
Carrier Gas Saver Time :2.50 min
Splitter Hold :OFF
Oven Temp. Program
Rate Temperature(°C) Hold Time(min)
- 35.0 3.50
25.0 200.0 1.00

< Ready Check Heat Unit >
Column Oven : Yes
SPL1 : Yes
MS : Yes
< Ready Check Detector(FTD) >
< Ready Check Baseline Drift >
< Ready Check Injection Flow >
SPL1 Carrier : Yes
SPL1 Purge : Yes
< Ready Check APC Flow >
< Ready Check Detector APC Flow >
External Wait : Yes
Equilibrium Time :0.1 min

[GC Program]

[GCMS-QP2010]
Micro Scan Width :0.00 amu
IonSourceTemp :210.00 °C
Interface Temp. :280.00 °C
Solvent Cut Time :0.50 min
Ionization Mode :NCI
Detector Gain Mode :Relative
Detector Gain :1.00 kV

[MS Table]

Group : 1
Start Time :3.40min
End Time :9.00min
ACQ Mode :SIM
Interval :0.20sec
Ch1-m/z :35.00
Ch2-m/z :37.00

Ch3-m/z :79.00
Ch4-m/z :81.00

Sample Inlet Unit :GC

[MS Program]
Use MS Program :OFF

ANEXO 9

Método De Extracción THMs

1.TOMA DE MUESTRAS

Las muestras son colectadas en sitios residenciales en diferentes ubicaciones del departamento de Risaralda y el norte del valle (Pereira, Santa Rosa, La Virginia, Dosquebradas y Cartago)

Los muestras que se usaran para análisis deben estar dentro de un recipiente de vidrio color ámbar y refrigeradas como mínimo a 4°C.

1.1 LAVADO DE MATERIAL

El material de vidrio que se utilice, deberá someterse a lavado de acuerdo a las siguientes instrucciones:

- Lavar perfectamente con agua y jabón, el cual deberá ser de preferencia neutro.
- Enjuagar primeramente con agua corriente, después con ácido nítrico al 50 % y posteriormente con agua destilada hasta tener agua neutra.
- Dejar escurrir y secar en la estufa.

1.2. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

Llenar el recipiente de vidrio color ámbar totalmente con agua desde la llave y dejar sin burbujas aire, luego cerrar sin dejar fuga alguna, con la tapa del frasco.

1.3. ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

Inmediatamente después de tomar la muestra, guardar el frasco en una nevera de icopor llena con hielo, para mantener las muestras refrigeradas como mínimo a 4°C hasta llevar al laboratorio y almacenar en un refrigerador.

2. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN

2.1. Preparación de las muestras

Sacar la muestra de agua potable del refrigerador (solo a la que se le va a hacer la extracción) en un sitio que no tenga altas temperaturas y quitarle la tapa que sellaba el recipiente.

2.2. EXTRACCIÓN.

2.2.1. Muestras de agua potable

- Tomar 100 ml de la muestra de agua con la pipeta volumétrica de 100ml y adicionarlos en un embudo de separación de vidrio de 250ml
- Medir 30ml de la solución en la probeta de 50ml y luego adicionar este volumen al embudo de separación de vidrio de 250ml donde esta la muestra de agua.
- Adicionar 5ml de pentano al embudo de separación de vidrio de 250ml donde esta la muestra de agua.
- Tapar el embudo con su respectiva tapa y agitar por 5 minutos liberando frecuentemente la presión que se genera en el interior del embudo.
- Separar las 2 fases generadas dentro del embudo, colectando la fase acuosa (la fase inferior) y dejando la fase orgánica (la fase superior) en el embudo, La fase acuosa la recogemos en un erlenmeyer de 250ml.
- Filtrar el contenido del embudo utilizando un embudo de vidrio de caña larga, forrado en la parte interior con papel filtro calidad analítica y cubierto el papel filtro con 1 cucharadita de sulfato de sodio anhidro.
- Colectar la fase orgánica en un vial de 2ml y aforar con metanol absoluto a 1.5ml
- Conservar en refrigeración hasta que se procese la muestra.