

---

# **MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD FISICOQUÍMICA DEL AGUA**

---

ADELA LONDOÑO CARVAJAL  
Ingeniera Química  
GLORIA INÉS GIRALDO GÓMEZ  
Ingeniera Química  
ÁDAMO ALEXÁNDER GUTIÉRREZ GALLEGO  
Ingeniero Químico



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
Universidad Nacional de Colombia  
Sede Manizales  
2010

I.S.B.N. 978-958-8280-39-4

©2010 UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE COLOMBIA SEDE MANIZALES

AUTORES:

Adela Londoño Carvajal  
Ingeniera Química  
Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Gloria Inés Giraldo Gómez  
Ingeniera Química, Ph.D. en Química.  
Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Ádamo Alexánder Gutiérrez Gallego  
Ingeniero Químico, M.Sc. en Química  
Estudiante de Doctorado en Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Corrección de Estilo  
Marta Isabel Serna

IMPRESO: Editorial Blanecolor Ltda

Marzo 2010  
Primera edición

INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 1 ANÁLISIS DE RESULTADOS, VALIDACIÓN TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y TOMA DE MUESTRAS	11
1.1 Análisis estadístico de datos de laboratorio	11
1.2 Validación de técnicas de análisis	24
1.3 Toma y conservación de la muestra	26
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS GENERALES DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS	29
2.1 La espectroscopía	29
2.2 Espectroscopía de absorción	32
2.3 Espectroscopía atómica	35
CAPÍTULO 3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS – ORGANOLÉPTICAS	43
3.1 TURBIDEZ. MÉTODO NEFELOMÉTRICO	43
3.2 COLOR. MÉTODO COLORIMÉTRICO	45
3.3 SÓLIDOS TOTALES, SUSPENDIDOS Y DISUELTOS. MÉTODO GRAVIMÉTRICO	47
3.4 OLOR Y SABOR	52
3.5 TEMPERATURA	52
3.6 CONDUCTIVIDAD. MÉTODO CONDUCTIVIMÉTRICO	54
CAPÍTULO 4 RELACIONES pH, ACIDEZ, ALCALINIDAD, DUREZA y CO <sub>2</sub>	57
4.1 Determinación del pH, método potenciométrico	57
4.2 Acidez. Método de titulométrico	59
4.3 Alcalinidad. Método de titulométrico	63
4.4 Dureza. Método titulométrico	68
4.5 Determinación de dióxido de carbono libre. Método titulométrico	73

CAPÍTULO 5	ANIONES Y CATIONES	75
5.1	Determinación de cianuros. Método electrodo de ión selectivo	75
5.2	Determinación de cloro residual	78
5.3	Determinación de cloro residual método yodométrico	80
5.4	Determinación de cloro residual método de la DPD ferrosa	83
5.5	Determinación de cloruros	85
5.6	Determinación de fluoruros. Método electrodo de ión selectivo	89
5.7	Determinación de fósforo. Método del cloruro estanoso	92
5.8	Determinación de sulfitos. Método yodométrico	97
5.9	Determinación de sulfatos. Método turbidimétrico	99
5.10	Determinación de metales (cationes)	101
5.11	Determinación de magnesio. Método titulométrico	111
CAPÍTULO 6	INDICADORES DE CONTAMINACIÓN POR MATERIA ORGANICA (INDICADORES BIOQUÍMICOS)	113
6.1	Determinación de la demanda biológica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> ). Método de incubación de 5 días	113
6.2	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) método de reflujo abierto con dicromato	121
6.3	Determinación de oxígeno disuelto (OD)	125
CAPÍTULO 7	COMPUESTOS CON NITRÓGENO	131
7.1	Determinación de nitrógeno	131
7.2	Determinación de nitrógeno amoniacal	133
7.3	Determinación de nitrógeno orgánico. Método de Kjeldahl	136
7.4	Determinación de nitritos. Método colorimétrico	139
7.5	Determinación de nitratos. Método de ión selectivo	143
CAPÍTULO 8	GRASAS Y ACEITES E HIDROCARBUROS, DETERGENTES Y SUSTANCIAS TÓXICAS	145
8.1	Determinación de contenido de grasas y aceites. Método de extracción Soxhlet	145
8.2	Determinación de contenido de hidrocarburos	148
8.3	Determinación de detergentes. Método del azul de metileno	149
BIBLIOGRAFÍA		153
ÍNDICE DE FIGURAS		
Figura 1.1.	Ejemplo carta de control	14
Figura 1.2.	Representación gráfica de una curva de calibración	15
Figura 1.3.	Representación gráfica de una curva de calibración por adición de estándares	17
Figura 2.1.	Representación esquemática de un movimiento ondulatorio de longitud de onda igual a $\lambda$	30
Figura 2.2.	Representación del espectro electromagnético	31

Figura 2.3.	Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente-----	32
Figura 2.4.	Componentes básicos de un espectrómetro -----	33
Figura 2.5.	Espectro de absorción visible de $\beta$ -caroteno -----	34
Figura 2.6.	Espectro infrarrojo de un compuesto orgánico -----	35
Figura 2.7.	Representación esquemática de la energía absorbida en la llama -----	36
Figura 2.8.	Componentes básicos de un espectrofotómetro de Absorción atómica -----	37
Figura 2.9.	Diagrama base de un espectrofotómetro de absorción atómica -----	38
Figura 2.10.	Proceso de la lámpara de cátodo hueco -----	38
Figura 2.11.	Esquema de la lámpara de descarga sin electrodos -----	39
Figura 2.12.	Sistema del quemador-----	39
Figura 4.1.	Acidez y los diferentes tipos de alcalinidad según los rangos de pH -----	65
Figura 6.1.	Curva característica de $DBO_5$ por oxidación de la materia orgánica carbonácea	114
Figura 6.2.	Variación de la $DBO_5$ con respecto al pH -----	114
Figura 7.1.	Ciclo del Nitrógeno-----	132
Figura 7.2.	Reacciones del nitrito con sulfanilamida -----	140

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Parámetros a considerar para la validación de un método de ensayo -----	24
Tabla 1.2.	Requerimientos especiales para toma de muestras o manipulación -----	28
Tabla 3.1.	Preparación de los estándares de la curva patrón de color -----	47
Tabla 4.1.	Volúmenes para el cálculo de los componentes de la alcalinidad -----	68
Tabla 4.2.	Clasificación de las aguas según la dureza -----	68
Tabla 4.3.	Concentración máxima de interferencia según el inhibidor -----	71
Tabla 5.1.	Preparación de los estándares de la curva patrón de fósforo-----	96
Tabla 5.2.	Preparación de los estándares de la curva patrón de sulfatos-----	100
Tabla 5.3.	Selección del volumen de muestra para análisis de cationes -----	102
Tabla 5.4.	Condiciones estándar y concentración característica para chequear por absorción atómica.-----	105
Tabla 7.1.	Selección del volumen de muestra para análisis de Nitrógeno orgánico -----	138
Tabla 7.2.	Preparación de los estándares de la curva patrón de nitritos-----	142
Tabla 8.1.	Preparación de los estándares de la curva patrón de detergentes-----	151

---

## ABSTRACT

The book presents the basic concepts of each one of the parameters involved in the evaluation of the quality water, based on international standards established by APHA AWWA WPCF. For each one of the analysis techniques, it picks up the theoretical bases and the laboratory experiences. The book begins with the statistical evaluation of the analytic results quality, the validation of analysis technical and the taking of samples, it continues with the theoretical basis of spectroscopic analysis methods, the next chapters show: Physical organoleptic characteristics, pH, acidity, alkalinity, hardness and CO<sub>2</sub> relations; anions and cations; contamination Indicators due to organic matter; substances with nitrogen; oil and grease, hydrocarbons, detergents and toxic substances. To each analysis method are described the theoretical foundations, general aspects, sampling conditions and storage, interferences, material and devices, reagents, analysis procedure and calculations. Every issue is described in a clear way, allowing their implementation in any waters analysis laboratory. The book becomes a necessary tool for the development of the experimental part required by any professional involved in study of contamination of the hydric resources.

---

## RESUMEN

El texto comprende los conceptos básicos de cada uno de los parámetros involucrados en la evaluación de la calidad del agua, fundamentados en estándares internacionales establecidos por APHA AWWA WPCF. Para cada una de las técnicas de análisis recoge la base teórica y la experiencia del laboratorio. El libro inicia con el tema: evaluación estadística de la calidad de los resultados analíticos, la validación de técnicas de análisis y la toma de muestras; continúa con los fundamentos de los métodos de análisis espectroscópicos. Los siguientes capítulos se dividen así: Características físicas-organolépticas; relaciones pH, acidez, alcalinidad, dureza y CO<sub>2</sub>; aniones y cationes; indicadores de contaminación por materia orgánica; compuestos con nitrógeno; grasas y aceites e hidrocarburos, detergentes y sustancias tóxicas. Para cada método de análisis se describen: fundamentos teóricos, aspectos generales, condiciones de muestreo y almacenamiento, interferencias, material y equipo, reactivos, procedimiento de análisis y cálculos.

Cada ítem está descrito de manera clara, que permite su implementación en cualquier laboratorio de análisis de aguas. El libro se constituye en una herramienta necesaria para el desarrollo de la parte experimental que requiere cualquier profesional involucrado en estudios de contaminación de los recursos hídricos.

---

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la preocupación por el manejo de los recursos naturales ha unido a gobiernos y entidades mundiales, en búsqueda de su uso racional y un desarrollo que no ponga en riesgo la supervivencia en el planeta. Organizaciones como la OMS y la OPS han realizado importantes planes de investigación para orientar sobre las consecuencias que, sobre la salud humana, puede traer la contaminación de los recursos tanto del aire como de los suelos y especialmente del agua.

Las personas que trabajan en ingeniería sanitaria necesitan conocer el estado de las aguas y sus características para seleccionar su uso adecuado o proponer su tratamiento, y por esto una de las metas gubernamentales es tener la infraestructura requerida para la medición de la calidad del agua. De acuerdo con los datos del Ministerio de Protección Social en Colombia (Dirección Nacional de Salud Pública-2008), en el año 2000 sólo se tenían cinco laboratorios interconectados para análisis de aguas potables y en el 2008 se ha llegado a 240. La red piccap exige la acreditación de los métodos de análisis físico químicos para asegurar la medición de parámetros con la seguridad y confianza requeridas para el manejo de obras de infraestructura, el cobro de impuestos por contaminación y los procesos de mejoramiento de los recursos.

Desde 1983, la sede Manizales de la Universidad Nacional, se ha propuesto atender las necesidades regionales en cuanto a capacitación de personal y dotación de laboratorios de análisis de aguas, ofreciendo la Especialización en Ingeniería Ambiental-Sanitaria, la línea de profundización en Ingeniería Ambiental y los servicios de extensión del laboratorio de química, acreditados por la superintendencia de industria y comercio en 1999 y por el IDEAM en el 2008.

Con base en el anterior contexto, presentamos este libro que recoge las experiencias de los autores en cuanto a estudio de la calidad de las aguas, con el objetivo que sea una referencia, un texto de consulta, para las personas que se dediquen o requieran conocer la forma de obtener los parámetros de calidad de las aguas.

Hemos querido empezar con un capítulo sobre el manejo de los datos experimentales, realizando una breve descripción de los parámetros y funciones estadísticas que más se utilizan para la confianza y la coherencia de los datos experimentales usados en investigación, asesorías o como parte del ejercicio profesional, que puede estar en el montaje y mejoramiento de laboratorios de análisis físico-

químico. Se incluye la validación de técnicas analíticas y finalmente se orienta sobre la importancia de la toma de muestras de agua, como base para un buen resultado de los análisis.

A continuación se realiza una descripción de los métodos instrumentales más utilizados en los análisis de aguas, mostrando los principios de cada técnica o equipo y ofreciendo al lector una buena base para entender los cuidados y los resultados obtenidos, para manejar los criterios de selección de las técnicas que se utilicen o se puedan implementar.

Los siguientes capítulos se han estructurado de acuerdo con un ordenamiento de las características físico-químicas de las aguas y permiten realizar una orientación rápida sobre cada subconjunto de características, sus relaciones y las formas de análisis químico que se recomienda con base en la experiencia del laboratorio. El primer grupo sobre características físicas, responsables de la calidad organoléptica de las aguas comprende la turbidez, el color, la conductividad, la temperatura y las diferentes clases de sólidos que se analizan en las aguas. A continuación se muestran las relaciones entre el pH, la acidez, la alcalinidad, la dureza y el dióxido de carbono, características químicas de importancia en todo tipo de aguas. El capítulo cinco recoge los cationes y aniones de mayor incidencia en la calidad de las aguas, un amplio grupo que incluye los parámetros de desinfección y los metales pesados. Se continúa con los indicadores de contaminación por materia orgánica carbonácea: DBO, DQO, OD y los compuestos nitrogenados: amonio, nitrógeno orgánico, nitritos y nitratos. Los contenidos de aceites y grasas son parte del último capítulo que incluye además determinaciones de hidrocarburos y de detergentes.

Se ha buscado realizar una cuidadosa descripción de cada parámetro, mostrando aspectos generales, formas y cuidados en el muestreo, las interferencias del método y luego los reactivos, materiales necesarios para aplicar el procedimiento analítico y los cálculos.

La base de las técnicas analíticas descritas para cada parámetro es el "Standard methods for the examination of water and wastewater", de la American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF); cuya adaptación a los laboratorios de la sede Manizales, se apoyó en la legislación colombiana relativa al agua, tanto decretos como reglamentos.

Como parte del trabajo en equipo que requiere el mejoramiento del recurso agua, agradecemos los aportes de estudiantes, profesores y empleados especialmente a aquellos vinculados a los laboratorios de química y de procesos productivos. También a la Facultad de Ingeniería que permitió su publicación.



## CAPÍTULO 1

# ANÁLISIS DE RESULTADOS, VALIDACIÓN TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y TOMA DE MUESTRAS

---

### 1.1 Análisis estadístico de datos de laboratorio

Todo resultado derivado de una medición está acompañado de un error o incertidumbre, dado que no se pueden efectuar medidas libres de errores, lo que se hace es minimizarlos y estimar su tamaño con una precisión aceptable. Existen tres tipos de errores asociados con una medida experimental:

- **Errores crasos o accidentales:** se reconocen rápidamente, son de una magnitud tan importante que no existe otra alternativa que iniciar de nuevo el experimento. Algunos ejemplos son el daño de un instrumento durante el ensayo, la pérdida accidental de la muestra, la contaminación de un reactivo.
- **Errores sistemáticos o determinados:** son debidos a las alteraciones operacionales bien definidas en el proceso analítico, por ejemplo, la presencia de interferencias, contaminación y pérdidas por adsorción en análisis de trazas. Son indicados por la tendencia de los resultados a ser mayores o menores que el valor verdadero. Se estiman por la exactitud, que es la desviación de una medida con respecto a un valor verdadero, y se expresan en términos de error absoluto o relativo. Cuando la magnitud es elevada se denominan errores crasos. Estos errores pueden ser constantes (no dependen del nivel de concentración del analito) y proporcionales (cuando dependen de él).
- **Errores aleatorios o indeterminados:** obedecen a fluctuaciones típicas de la experimentación. Se presentan cuando se efectúan varias determinaciones del mismo analito en alícuotas de la misma muestra o cuando se realiza varias veces una misma medida con el mismo instrumento. Pueden tener diferente magnitud, aunque en general no muy elevada. Pueden ser aleatoriamente por exceso (+) o por defecto (-) es decir, mayores o menores que la media; se describen de acuerdo con la distribución normal de Gauss y se estiman por la precisión.

El error total expresa la combinación entre los errores aleatorios y sistemáticos. Para estimar los errores asociados con un método de análisis se lleva a cabo un proceso de validación.

### 1.1.1 Parámetros estadísticos utilizados en el tratamiento de datos de laboratorio

Teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos, el número de repeticiones de los ensayos de laboratorio no excede de 30, los parámetros que se definen se refieren a parámetros muestrales, por lo tanto las fórmulas se presentan con los símbolos utilizados en este caso.

- **Media:** es una medida de tendencia central, se conoce también como media aritmética o promedio, se obtiene al dividir la suma de medidas repetidas entre el número de mediciones:

$$\text{Media} = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Donde:

- $x_i$  : Concentración del componente x en la muestra i  
 n : Número de determinaciones.

- **Varianza ( $s^2$ ):** se define como la suma de cuadrados de las desviaciones de las observaciones respecto al valor medio dividido por (n-1), es de gran interés práctico debido a su aditividad, lo que facilita el cálculo de la propagación de errores.

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

- **Desviación estándar (s):** se define como la raíz cuadrada positiva de la varianza, se expresa en las mismas unidades de los datos de las que proviene.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

- **Coficiente de variación (CV):** también conocido como desviación estándar relativa (DER) mide la relación entre la desviación típica de una muestra y su media, permite eliminar la dimensionalidad de las variables. Está definido por:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

- **Cartas de control:** Las cartas de control o gráficos de control, son diagramas especialmente preparados con el fin de determinar si el proceso se encuentra bajo control estadístico. El elemento principal en el gráfico de control es la muestra de control, que sirve para contruir el gráfico y monitorear el estado del procedimiento analítico. La muestra control se puede obtener a partir de una sustancia patrón, una muestra sintética adicionada o una muestra real. El gráfico de control tiene una línea central, que representa el promedio de los datos, un límite de control superior e inferior (*LCS, LCI*). Cuando los resultados de los análisis de la muestra de control a lo largo del tiempo se encuentran dentro de los límites aceptados, se dice que el sistema se encuentra bajo control estadístico. Cuando se encuentran puntos fuera de los límites especificados, o se encuentran tendencias, se dice que el sistema se encuentra fuera de control, límites de advertencia superior e inferior (*LAS, LAI*).

En la construcción de un gráfico de control se toma una serie de medidas repetidas de la muestra control, con estos resultados se establece el valor de la línea central. Estos valores deben obtenerse con un mínimo de 15-30 análisis de la muestra de control. Los diferentes valores límites se establecen:

- **Límites de control**

$$LCS = \bar{X} + 3\frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$LCI = \bar{X} - 3\frac{S}{\sqrt{n}}$$

- **Límites de advertencia**

$$LAS = \bar{X} + 2\frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$LAI = \bar{X} - 2\frac{S}{\sqrt{n}}$$

Cuando se analiza una serie de muestras, se hace un análisis de la muestra control y se determina si el resultado está entre los límites de control del proceso. El siguiente es un ejemplo de una carta de control

- **Sesgo.** Es una medida del error sistemático. Contiene dos componentes, uno se deriva del método, y el otro del uso del método en el laboratorio. Se mide mediante la realización de estudios comparativos de laboratorios en los que dicho sesgo se define como la diferencia entre el promedio general y el valor de una muestra patrón. El sesgo del laboratorio es la diferencia existente entre la media de resultados del laboratorio y los valores de las muestras patrón, siendo por consiguiente una combinación de dos sesgos.
- **Intervalo de confianza:** es un rango en el cual se tiene una probabilidad de que el valor verdadero se encuentra incluido en él. Los límites de los intervalos de confianza se calculan a partir de la información de los datos muestrales. Por ejemplo, el intervalo de confianza para la media de un conjunto de datos está dado por:

$$L = x \pm t_{\frac{\alpha}{2}} \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Donde:

L: Límites del intervalo

1- $\alpha$ : Confianza de la estimación

$t_{\alpha/2}$  = El valor de t de la distribución student para (n-1) grados de libertad.

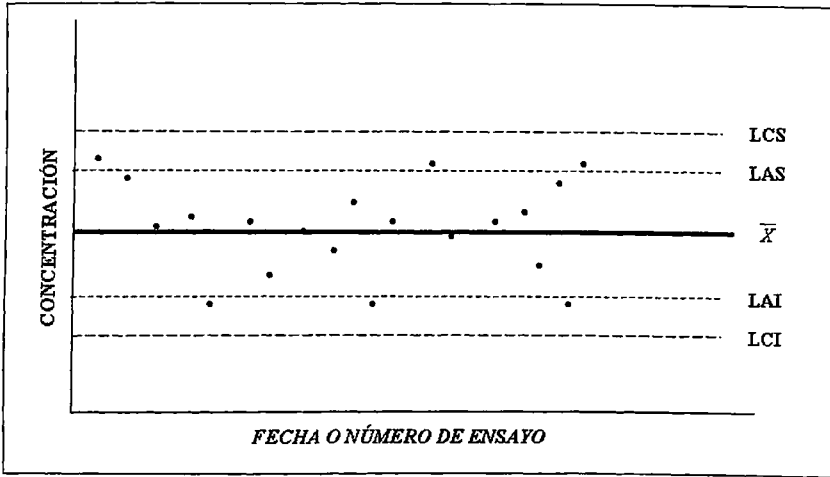


Figura 1.1. Ejemplo carta de control

### 1.1.2 Métodos de calibración en análisis químico

La calibración determina la relación entre la respuesta analítica y la concentración del analito, por lo general se lleva a cabo con estándares químicos. Los principales métodos empleados en los procesos de calibración son:

#### Método de estándar externo

Este se utiliza cuando no hay efectos de interferencia de los componentes matriz en la disolución del analito. Se preparan una serie de disoluciones patrones de diferentes concentraciones, la calibración se lleva a cabo al obtener la señal de respuesta (área, absorbancia, voltaje etc.) como función de la concentración. La curva de calibración se obtiene al representar gráficamente los datos y ajustarlos a una ecuación matemática adecuada, como la relación lineal que se utiliza en el método de mínimos cuadrados, el cual se describe a continuación.

#### Ajuste de curvas de calibración con el método de mínimos cuadrados

En las curvas de calibración una cantidad medida de y, se relaciona en proporción directa con la concentración x de una serie de patrones, como se muestra en la Figura 1-2

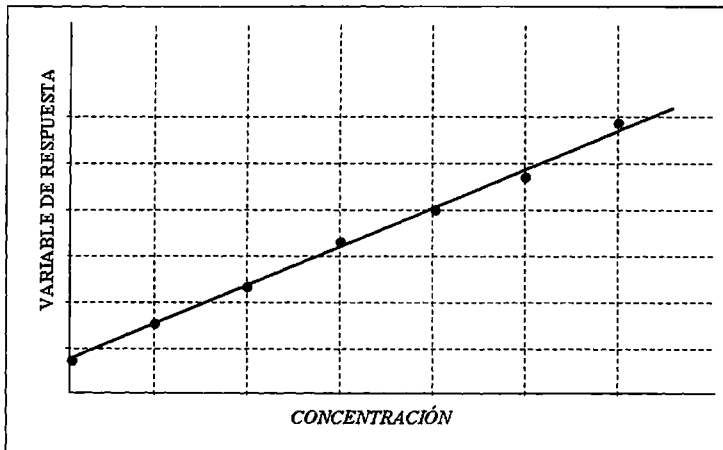


Figura 1.2. Representación gráfica de una curva de calibración

El procedimiento habitual para realizar una curva de calibración es el siguiente:

El analista toma una serie de materiales (al menos tres o cuatro), de los que se conoce la concentración de analito. Estos patrones de calibración se miden bajo las mismas condiciones que las utilizadas posteriormente para las muestras de ensayo. Se establece un gráfico de calibración como el que se muestra en la figura anterior y de éste puede obtenerse la concentración del analito por interpolación.

La curva de calibración se supone toma la forma algebraica:

$$y = a + bx$$

Donde  $a$  corresponde al intercepto y  $b$  a la pendiente.

Ajustando la recta por el método de mínimos cuadrados, los valores de  $a$  y  $b$  se obtienen con las siguientes expresiones:

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}, \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Donde  $\bar{x}$  y  $\bar{y}$  corresponden a los valores medios de las variables  $x$  y  $y$ .

#### **Coefficiente de correlación $r$**

Estima la bondad con que se ajustan los puntos a una línea recta. Se calcula con la siguiente expresión:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{\left[ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[ \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right]}}$$

$r$  puede tomar valores entre  $-1$  y  $+1$ .

### Errores en la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión

La desviación estándar de la pendiente ( $b$ ) y ordenada en el origen ( $a$ ) vienen dadas por:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}, \quad s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Donde  $s_{y/x}$  es el parámetro que estima los errores aleatorios en la dirección  $y$ , se calcula con la siguiente expresión:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}},$$

Donde  $\hat{y}_i$  corresponde a los valores estimados de  $y$ , y  $n$  al número de observaciones.

### Cálculo del error de la medición

Después de calcular la ecuación de la recta, se determina la concentración (valor  $x$ ) correspondiente a cualquier volumen de titulante o señal instrumental, (valor  $y$ ). Este valor calculado está sujeto a errores asociados a la pendiente y la ordenada en el origen, además de los errores instrumentales. Para determinar el error global de la medición se emplea la siguiente fórmula:

$$s_{x_o} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Donde  $y_o$  es el valor experimental de  $y$  a partir del cual se determina el valor de la concentración  $x_o$  y  $s_{x_o}$  es la desviación estándar estimada de  $x_o$ .

### Método de estándar interno

En este método se adicionan a las muestras, estándares y blancos una cantidad conocida de una especie de referencia. La señal de respuesta no es la del analito, sino la relación entre la señal del analito y la especie de referencia. Se elabora una curva de calibración en la que el eje  $y$  es la relación de respuesta y el eje  $x$  la concentración.

### Análisis por adición de estándares

Las determinaciones analíticas basadas en construir la recta de calibración con patrones e interpolar para tener el resultado de la muestra problema, sólo son útiles cuando no existen interferencias de matriz; en caso contrario los resultados no son confiables. Para evitar los efectos de matriz, se emplea el método de adición de estándares.

El método de cuantificación conocido como adición de estándares se basa en el incremento en la medida de la señal provocado por la adición de cantidades exactamente conocidas del analito a un volumen de muestra también exactamente conocido.

Para calibrar un método por esta técnica, se puede seguir uno de los siguientes procedimientos:

1. Adicionar diferentes cantidades del patrón a una serie de alícuotas idénticas de la muestra.
2. Realizar diferentes adiciones del patrón a una alícuota única.

Para hacer la curva, como en el caso anterior, se hace un gráfico en el cual la señal corresponde al eje ( $y$ ) y la cantidad adicionada al eje ( $x$ ). Ésta se expresa como peso absoluto o como concentración. La línea de regresión se calcula de manera usual, el valor de la muestra se obtiene por extrapolación al punto del eje  $x$  en el cual  $y = 0$ . Este valor negativo sobre el eje  $x$ , corresponde a la cantidad del analito en la muestra problema.

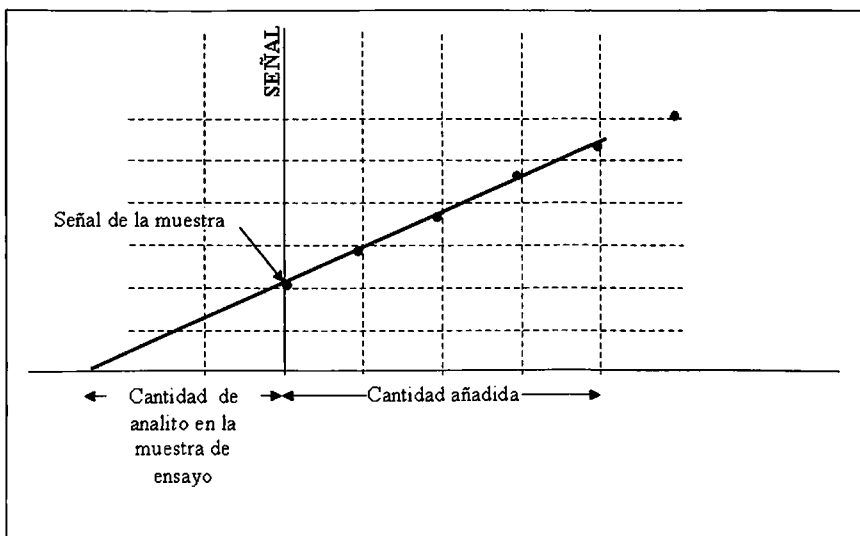


Figura 1.3. Representación gráfica de una curva de calibración por adición de estándares

Del análisis de la Figura 1.3, se tiene que el valor de la muestra viene dado por:

$$\text{Concentración} = \frac{a}{b}$$

Donde a corresponde a la ordenada en el origen y b a la pendiente.  
El error estándar de la medida se calcula con la siguiente expresión:

$$s_{x_E} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{y^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

### 1.1.3 Incertidumbre

La guía ISO 3534-1, fija la incertidumbre como “una estimación unida al resultado de un ensayo que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero”. Ya que el “valor verdadero” no puede conocerse, esta definición tiene poca aplicación práctica. Por esto se ha redefinido como “parámetro, asociado al resultado de una medida, que caracteriza el intervalo de valores que puede ser razonablemente atribuidos al mensurando”. En esta definición el mensurando indica: “la propiedad sujeta a medida”.

El concepto de incertidumbre refleja, pues, duda acerca de la veracidad del resultado obtenido una vez que se han evaluado todas las posibles fuentes de error y que se han aplicado las correcciones oportunas. Por tanto, la incertidumbre nos da una idea de la calidad del resultado ya que nos muestra un intervalo alrededor del valor estimado dentro del cual se encuentra el valor considerado verdadero.

#### Fuentes de incertidumbre en una medición

- Definición incorrecta del mensurando
- Muestreo y condiciones de almacenamiento de la muestra
- Extracción incompleta del mensurando o preconcentración del mensurando
- Interferencias de matriz
- Preparación de la muestra (contaminación)
- Efectos desconocidos de las condiciones ambientales sobre la muestra
- Sesgos instrumentales
- Tolerancias de pesos y material volumétrico
- Pureza de reactivos
- Valores asignados a estándares y materiales de referencia
- Calibración
- Efectos de cálculo
- Corrección por blancos
- Otros



### Parámetros relacionados con la incertidumbre

- Incertidumbre estándar  $U(y)$ : Cada componente de la incertidumbre expresada como desviación estándar.
- Incertidumbre estándar combinada  $U_c(y)$ : es el resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes de incertidumbre, la cual contiene toda la información esencial sobre la incertidumbre del medido
- Incertidumbre expandida  $U$ ; intervalo dentro del cual se cree que está el valor del medido para un cierto nivel de confianza.  $U = K \times U_c(y)$ , donde  $K$  es el factor de seguridad o cobertura

### Cálculo de la incertidumbre combinada

Inicialmente es necesario expresar todas las contribuciones a la incertidumbre total en forma de incertidumbres estándar y luego combinarlas. Las formas de convertir componentes de una incertidumbre a desviaciones estándar de manera general, son las siguientes:

- Cuando un componente de la incertidumbre es evaluado experimentalmente a partir de la dispersión de medidas repetidas, la incertidumbre estándar es la desviación estándar de la media.
- Cuando un estimativo de la incertidumbre se derive de resultados anteriores, la incertidumbre estándar se obtiene según los lineamientos siguientes:
  1. Cuando se expresa un intervalo de confianza, en la forma  $\pm a$ , con un nivel de confianza de  $p\%$ , la desviación estándar se obtiene dividiendo el valor de  $a$  por el valor de probabilidad de la distribución normal, según el nivel de confianza.
  2. Si se dan límites de  $\pm a$ , sin niveles de confianza y se presentan razones para suponer valores extremos, normalmente se asumen distribuciones rectangulares, con desviaciones estándar  $\frac{a}{\sqrt{3}}$ .
  3. Si se dan límites de  $\pm a$  sin niveles de confianza y se presentan razones para suponer que no se presentan valores extremos, se asume una distribución triangular, con desviación estándar,  $\frac{a}{\sqrt{6}}$ .

Después de identificar las fuentes de incertidumbre, se debe estimar la incertidumbre de cada una de ellas, esto incluye:

- Evaluar la incertidumbre de cada fuente individualmente y luego combinarlas
- Determinar directamente las contribuciones combinadas a la incertidumbre del resultado.

Se recoge toda la información y datos disponibles a partir de la lista de fuentes de incertidumbre con el objetivo de estimar los datos disponibles; los datos corresponden a:

- Datos de la literatura
- Especificaciones de equipos
- Certificados de calibración.
- Datos experimentales.
- Datos del programa de control de calidad
- Información de fabricantes, por ejemplo, tolerancias de material de vidrio.

La relación general entre la incertidumbre estándar combinada  $U_c(y)$  de un valor  $y$ , y la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , de los cuales depende, es:

$$U_c(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i U(x_i)^2}$$

En donde:

$y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ : Función de varios parámetros  $x_1, x_2, \dots, x_n$

$c_i$  : Coeficiente de sensibilidad evaluado como:  $c_i = \delta y / \delta x_i$

$U(y, x_i)$  : Incertidumbre en  $y$  a partir de  $x_i$ .

El coeficiente de sensibilidad describe como varía el valor de  $y$  con los cambios de los parámetros  $x_1, x_2, \dots, x_n$  etc.

A excepción de los casos generales descritos más abajo, el procedimiento para la obtención de la incertidumbre estándar combinada requiere entonces la generación de ecuaciones generales. Estos casos son:

1. Sumas y Restas,  $y = a + b + c$

$$U_c(y(a, b, c)) = \sqrt{U(a)^2 + U(b)^2 + U(c)^2}, \text{ incertidumbre estándar.}$$

2. Productos y Cocientes,  $y = a \times b \times c$  ó  $y = \frac{a}{b \times c}$

$$\frac{U_c(y(a,b,c))}{y} = \sqrt{\left(\frac{U(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{U(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{U(c)}{c}\right)^2}$$

Donde  $\frac{U(a)}{a}$  corresponde a la incertidumbre estándar relativa

3. Exponentes  $y = a^n$ , con  $n = cte.$

$$\frac{U_c(y)}{y} = n \frac{U(a)}{a}$$

• **Ejemplo:** Cálculo de la incertidumbre asociada a la concentración en una solución estándar de carbonato de sodio preparada en el laboratorio.

Se pesaron 0,1001 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con una pureza del 99,99% ( $\pm 0,01\%$ ), se disolvieron en agua destilada, se pasó la solución a un balón volumétrico de 100 ml ( $\pm 0,01$  ml). La exactitud de la balanza utilizada es  $\pm 0,01$  mg

El cálculo de la concentración se estima a partir de la siguiente ecuación:

$$C = \frac{m \times P}{V} = \frac{100,01 \text{ mg} \times 0,9999 \frac{\text{mg}_{\text{puro}}}{\text{mg}_{\text{reactivo}}}}{0,1 \text{ litros}} = 1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

Donde:

- C : concentración en mg/l
- m : masa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en mg
- V : volumen de aforo en litros
- P : pureza del reactivo

El primer paso es identificar las fuentes de incertidumbre.

De acuerdo con la fórmula de cálculo, las fuentes de incertidumbre son:

- Pureza del reactivo
- Masa
- Volumen

La incertidumbre combinada se calcula con:

$$\frac{U(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{U(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{U(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{U(V)}{V}\right)^2}$$

El siguiente paso es cuantificar la incertidumbre de cada una de las fuentes.

**Pureza:** Según información de la etiqueta la pureza del reactivo es  $99,99 \pm 0,01\%$ , que se puede expresar como  $0,9999 \pm 0,0001$ . Para el cálculo de la incertidumbre se asume una distribución triangular.

$$U(P) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058$$

**Masa:** La literatura identifica tres fuentes de incertidumbre para cantidad de masa medida con una balanza: repetibilidad, resolución e incertidumbre en la calibración.

Incertidumbre en la calibración de la balanza ( $U_A$ ): Se toma directamente del certificado de calibración de la balanza en el laboratorio.

$$U_A = \pm 0,04 \text{ mg}$$

Incertidumbre por la exactitud de la balanza ( $U_{B1}$ ): Este valor es definido por el fabricante y consignado en la ficha técnica de la balanza, para el ejemplo la exactitud de la balanza es  $\pm 0,02 \text{ mg}$ .

Para el cálculo de la incertidumbre se asume una distribución rectangular

$$U_{B1} = \frac{\text{exactitud}}{\sqrt{3}} = \frac{\pm 0,02 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = \pm 0,0115 \text{ mg}$$

Incertidumbre por la resolución de la balanza ( $U_{B2}$ ): Este valor también es definido por el fabricante y consignado en la ficha técnica de la balanza, para el ejemplo la resolución de la balanza es  $\pm 0,1 \text{ mg}$ .

$$U_{B2} = \frac{\text{RESOLUCION}/2}{\sqrt{3}} = \frac{\pm 0,01 \text{ mg}/2}{\sqrt{3}} = \pm 0,0029 \text{ mg}$$

El Cálculo de la  $U(m)$  está dado por:

$$U(m) = \sqrt{(U_A)^2 + (U_{B1})^2 + (U_{B2})^2}$$

Reemplazando:

$$U(m) = \pm 0,0417 \text{ mg}$$

**Volumen:** El volumen de solución contenido en el balón volumétrico está sujeto a tres fuentes de incertidumbre, por la tolerancia, la repetibilidad y la temperatura.

La tolerancia ( $U_B$ ): especificada por el fabricante. Para un balón A de 100 ml es  $\pm 0,1$  ml a  $20^\circ\text{C}$ . Para determinar la incertidumbre por efecto de tolerancia, se asume una distribución rectangular:

$$U_B = \frac{0,01 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = \pm 0,0058 \text{ ml}$$

Incertidumbre por la repetibilidad ( $U_{B1}$ ): corresponde a la incertidumbre debida a las variaciones en el llenado del balón, puede estimarse a partir del cálculo de la desviación estándar del volumen medido diez veces consecutivas en el balón usado para el aforo. Esto puede ser usado directamente como una incertidumbre estándar, para este caso se tomará un valor de:

$$U_{B1} = \pm 0,02 \text{ ml}$$

La temperatura ( $U_T$ ): De acuerdo con las especificaciones del fabricante, el balón fue calibrado a  $20^\circ\text{C}$ , y en el laboratorio la temperatura varía entre  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ . La incertidumbre del volumen del balón por efecto de temperatura se calcula con la siguiente expresión:

$$U_T = \frac{\nu_{H_2O} \times \Delta T \times V}{\sqrt{3}} = \frac{2,1E^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 3^\circ\text{C} \times 100 \text{ ml}}{\sqrt{3}} = \pm 0,0364 \text{ ml}$$

Las tres desviaciones se combinan para obtener la incertidumbre en el volumen del balón:

$$U(V) = \sqrt{0,0058^2 + 0,02^2 + 0,0364^2} = 0,0419 \text{ ml}$$

Con la incertidumbre de cada una de las fuentes se determina la incertidumbre combinada de la concentración:

$$\frac{U(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{U(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{U(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{U(V)}{V}\right)^2}$$

$$\frac{U(C)}{1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0,000058 \text{ mg}}{0,9999 \text{ mg}}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,0417 \text{ mg}}{100,01 \text{ mg}}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,0419 \text{ ml}}{100 \text{ ml}}\right)^2}$$

Calculando  $U(C)$  será igual a:

$$U(C) = \pm 0,5939 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

## 1.2 Validación de técnicas de análisis

### 1.2.1 Validación

Es el proceso mediante el cual se comprueba que el procedimiento cumple con los criterios de calidad recomendados por los distintos organismos internacionales: IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), ASTM (International Association for Testing Materials), AOAC (Association of Official Agricultural Chemists).

Entre estos criterios están: exactitud y recuperación, precisión, repetibilidad y reproducibilidad, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, rango de linealidad, robustez.

Los métodos analíticos necesitan ser validados o revalidados cuando:

- Se cambian las condiciones para las cuales el método fue validado, por ejemplo, los reactivos o los equipos.
- Antes de ser introducidos en un análisis de rutina
- Se hacen cambios en el método original.

No siempre es necesario validar todos los parámetros analíticos disponibles para una técnica específica; por ejemplo, si el método se utiliza para análisis cualitativo, no es necesario determinar límite de cuantificación.

La tabla 1.1 muestra algunos ejemplos de cuales parámetros que deben ser evaluados para una tarea específica.

Tabla 1.1. Parámetros a considerar para la validación de un método de ensayo

Parámetro	Componente mayor	Componente mayor y trazas	Trazas	Trazas
	Cualitativo	Cuantitativo	Cualitativo	Cuantitativo
Límite de detección	No	No	Si	Si
Límite de cuantificación	No	Si	No	Si
Linealidad	Si	Si	No	Si
Precisión	Si	Si	No	Si
Exactitud	Si	Si	No	Si
Especificidad	Si	Si	Si	Si
Robustez	Si	Si	No	Si

Fuente: Riley, C. and Rsanke, T., Development and validation of Analytical Methods

A continuación se definen cada uno de estos términos

- **La exactitud:** es la cercanía de un resultado al valor verdadero, se evalúa en la validación por comparación con los valores de referencia de un material caracterizado (material de referencia), o con valores tomados de otro método caracterizado. Los valores de referencia deberían ser trazables a las normas internacionales; los materiales de referencia certificados generalmente se aceptan como trazables. Es ideal que el material de referencia sea de matriz natural lo más similar posible a las muestras de interés. Usualmente la aplicación de un método involucra un sesgo

combinado: el sesgo del método que surge de errores sistemáticos inherentes a él (sin importar el laboratorio que aplica el método), y el sesgo del laboratorio que surge de errores sistemáticos característicos del laboratorio. El sesgo obtenido en una validación debe compararse con el sesgo reportado para el método y el obtenido por varios laboratorios que utilicen el mismo método

- **Recuperación:** Se debe evaluar la capacidad de un método de determinar todo el analito presente en las muestras, según el alcance del método (algunos sólo determinan algunas especies del analito). La mejor manera de determinar la eficacia de extracción del método es adicionar diferentes concentraciones del analito a las muestras y procesarlas por el método completo. Aunque es la manera más común de cuantificar la recuperación, el analito adicionado puede no enlazarse tan fuertemente a la matriz como el presente de manera natural y dar como resultado la impresión de una elevada eficacia de extracción. La alternativa es efectuar el proceso con material de referencia en la matriz deseada, si existen; si estos materiales de referencia han sido generados mediante caracterización de muestras naturales el estudio de recuperación representará con mayor precisión la extracción de muestras reales
- **Precisión:** Es la medida del grado de concordancia entre análisis repetidos de una muestra, expresada normalmente como la desviación estándar. Los parámetros estadísticos que miden la precisión son: la desviación estándar, la varianza y el coeficiente de variación.
- **Repetibilidad:** es considerada como la precisión de un método en función de análisis independientes realizados por el mismo analista, en el mismo laboratorio con la misma técnica y el mismo instrumento en un intervalo corto de tiempo, mientras que la reproducibilidad se refiere a la precisión de un método con datos obtenidos a partir de determinaciones independientes, efectuadas en condiciones diferentes y con distintos equipos u operadores.
- **Límite de detección:** Es la mínima cantidad de especie a identificar que genera una señal analítica significativamente diferente de la señal del blanco, o ruido de fondo y dentro de un límite declarado de aceptación; este último se establece de modo que las probabilidades de que se presenten errores de tipo I (falso positivo) y II (falso negativo).  
Falso positivo o error de primera especie: probabilidad de afirmar que está presente un componente en la muestra, cuando de hecho no existe. Falso negativo o error de segunda especie: probabilidad de afirmar que no está presente el componente en la muestra, cuando de hecho, si existe.  
El límite de detección se acepta como la concentración que corresponda a 3 veces la desviación estándar del blanco
- **Límite de cuantificación:** Cantidad mínima del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con una exactitud aceptable.
- **Robustez.** Insensibilidad frente a pequeñas variaciones de las condiciones experimentales de trabajo, por ejemplo: pH, temperatura de ensayo, agitación, diferentes laboratorios, reactivos, analistas, equipos.
- **Linealidad.** Es la capacidad del método analítico para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración o cantidad del analito en un rango definido. Se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados obtenidos en el análisis del analito a diferentes cantidades o concentraciones. La selección del rango y del número de puntos experimentales está estrictamente relacionada con la aplicación del método.
- **Sensibilidad:** Es el gradiente de la curva de respuesta, o el cambio en la señal correspondiente a un cambio de concentración de analito. Para el intervalo lineal de un

método, la sensibilidad corresponde a la pendiente de la recta de calibración y es un parámetro objeto de seguimiento cuando se efectúan calibraciones rutinarias.

### 1.3 Toma y conservación de la muestra

La confianza en los resultados de un análisis de aguas, depende en gran parte de los cuidados en el momento de la toma de la muestra y de la forma de conservación para cada uno de los parámetros que se quieran determinar. De manera general, la muestra debe ser homogénea y representativa y no modificar las características fisicoquímicas o biológicas del agua (gases disueltos, materias en suspensión, etc.).

El envase que se debe utilizar depende del tipo de análisis a realizar. Los envases requieren un tratamiento previo de limpieza, esterilización, etc., en función de los parámetros a determinar, de igual forma los equipos o aparatos a utilizar para realizar la operación de toma de muestra, serán función de las condiciones físicas del lugar de muestreo y de los parámetros a analizar.

El tipo de muestra a tomar depende del programa de muestreo establecido y de la finalidad requerida. Así, pueden tomarse muestras simples, compuestas, integradas, etc.

#### 1.3.1 Tipos de muestras

##### Muestra puntual

Es una muestra recogida en un lugar y un momento determinado. Este tipo de muestra se recolecta cuando se sabe que la fuente de la que proviene es bastante constante en su composición durante un período considerable. Si el flujo de agua residual doméstica es intermitente las muestras compuestas pueden ocultar condiciones extremas, (pH, temperatura),. El volumen requerido está entre 2 y 4 litros para un análisis físico-químico completo.

##### Muestras compuestas

Son aquellas formadas por muestras individuales tomadas en diferentes momentos. La cantidad de cada muestra individual que se añade a la mezcla compuesta, alícuota, debe ser proporcional al flujo de caudal en el momento de su recolección.

Para la formación de la muestra compuesta se usa una de las siguientes relaciones:

$$\frac{V \times Q_i}{\sum Q_i} = \frac{V \times Q_i}{n Q_m} = A_i \quad , \quad Q_m = \frac{\sum Q_i}{n}$$

$A_i$  : Alícuota de la muestra  $i$  requerida para preparar la muestra compuesta

$V$  : Volumen total de la muestra que se va a preparar

$n$  : Número de muestras que deben ser mezcladas

$Q_m$  : Caudal medio

$V_i$  : Volumen de cada muestra individual  $i$

$Q_i$  : Caudal instantáneo en el momento que la muestra  $i$  fue tomada



Para determinar características no conservativas o no conservables o componentes especiales sujetos a cambios importantes e inevitables durante la conservación, no se deben utilizar muestras compuestas. Los análisis de este tipo se hacen en muestras individuales lo más rápidamente posible después de la recolección, por ejemplo, la temperatura, el pH, el oxígeno disuelto, se miden en el sitio de muestreo, sobre muestras puntuales; los gases disueltos, el cloro residual, los sulfuros solubles, las grasas en el laboratorio sobre muestras puntuales.

### **Muestra integrada**

Se obtiene de mezclar muestras individuales, recogidas en distintos puntos al mismo tiempo o con la menor separación temporal posible.

#### **1.3.2 Procedimientos de toma de muestras**

La muestra puede tomarse por alguno de los siguientes métodos:

- a) **Directamente** en la botella o recipiente que se va a enviar al laboratorio o que se utilice para las determinaciones "in situ". Este procedimiento está recomendado en grifos de redes de distribución, fuentes, canales de riego, arroyos de poca profundidad, pozos dotados de bombas de extracción y casos similares. En estos casos, es recomendable dejar fluir el agua durante cierto tiempo para conseguir que la muestra sea verdaderamente representativa.
- b) **Mediante equipos automáticos de toma de muestra.** Estos equipos se utilizan en ríos, embalses, pozos sin bomba, grandes depósitos de almacenamiento, entre otros. En estos casos es preciso considerar diversos factores, tales como la profundidad, flujo de corriente, distancia a la orilla, etc. Si es posible, es recomendable obtener muestras integradas, y de no ser posible, se tomarán muestras simples en los lugares más apropiados de la masa de agua (centro, orillas, a profundidades distintas, etc.). Así mismo, dependiendo de las necesidades, se tomarán muestras compuestas (por ejemplo, en el estudio de vertidos industriales, urbanos, etc.).

El sistema de toma de muestra variará según el origen del agua:

- En el sistema de abastecimiento urbano, dejar correr el agua por las tuberías al menos 5 minutos.
- En un pozo, bombear un rato, hasta estar seguros de haber sacado toda el agua del conducto.
- En un río, acuífero abierto o depósitos, la muestra se toma a cierta distancia del fondo y de la superficie, lejos de orillas o bordes.
- En un lago, escoger varios puntos de toma y realizar el muestreo a diferentes profundidades en cada punto.
- Siempre evitar partículas flotantes y remover fondos
- Evitar las áreas de turbulencias excesivas por la posible pérdida de componentes volátiles y presencia de vapores tóxicos.

#### **1.3.3 Precauciones en la toma de la muestra**

1. Antes de llenar el envase con la muestra, lave 2 o 3 veces el recipiente con el agua que va a recolectar.

2. Realice la toma con cuidado para garantizar que los resultados analíticos correspondan a la composición real.
3. Lleve un registro con la información suficiente, que debe contener:  
Nombre del responsable, fecha, hora, localización sitio de muestreo, identificación de la muestra, temperatura y pH de la muestra, condiciones meteorológicas, nivel del agua y velocidad de la corriente
4. Refrigere la muestra una vez la recolecte. ( $4 \pm 2$  °C)
5. En un río, acuífero abierto o depósitos, si sólo puede hacer una toma pequeña, hágala en el centro de la corriente a una profundidad media.
6. Conservación de las muestras ver Tabla 1-2
7. En el siguiente cuadro se especifican las condiciones de almacenamiento, envase y conservante para las diferentes determinaciones:

Tabla 1.2. Requerimientos especiales para toma de muestras o manipulación

DETERMINACIÓN	ENVASE	TAMANO MÍNIMO MUESTRA (mL)	CONSERVACIÓN	TIEMPO MÁXIMO DE CONSERVACIÓN recomendado/obligado
Acidez	P, V (B)	100	Refrigerar	24h / 14d
Alcalinidad	P, V	200	Refrigerar	24h / 14d
DBO	P, V	1000	Refrigerar	6h / 48h
Cianuro: Total	P, V	500	Añadir NaOH hasta pH >12, Refrigerar en oscuridad	24h /14d;24h si hay sulfuros
Cloro residual	P, V	500	Analizar inmediatamente	0.5h / Inmediato
Color	P, V	500	Refrigerar	48h / 48h
Conductividad	P, V	500	Refrigerar	28d / 28d
Dióxido de Carbono	P, V	100	Analizar inmediatamente	Inmediato /N.C.
Dureza.	P, V	100	Añadir HNO <sub>3</sub> hasta pH <2	6 meses / 6 meses
Fluoruro	P	300	Ninguno	28d / 28d
Fosfato	V(A)	100	Para fosfato disuelto, filtrar inmediatamente; Refrigerar	48 h / N.C.
Metales, en general	P(A), V(A)	—	Para disueltos, filtrar inmediatamente, añadir HNO <sub>3</sub> hasta pH <2	6 meses / 6 meses
Nitrato	P, V	100	Analizar lo antes posible, o refrigerar	48h/48h(28d para muestras cloradas)
Nitrato + nitrito	P, V	200	Añadir H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH <2. Refrigerar	Ninguno /28d
Nitrito	P, V	100	Analizar lo antes posible o refrigerar	Ninguno / 28d
Nitrógeno: Amoniaco	P, V	500	Analizar lo antes posible o añadir H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH <2, refrigerar	7d / 28d
Olor	V	500	Analizar lo antes posible, refrigerar	6h / N.C.
Orgánico, Kjeldahl	P, V	500	Refrigerar, agregar H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hasta pH <2	7d / 28d
Winkler			Puede retrasarse la titulación tras la acidificación	8h / 8h
Sílice	P	200	Refrigerar, no congelar	28d / 28d
Sólidos	P, V	200	Refrigerar	
Sulfato	P, V	100	Refrigerar	28d / 28d
Turbidez	P, V	100	Analizar el mismo día, guardar en la oscuridad hasta 24h, refrigerar	24h / 48h
pH	P, V	50	Analizar inmediatamente	24h / inmediato

### CONVENCIONES

Refrigerar : Conservar a  $4 \pm 2$ °C, en la oscuridad.

P : Plástico (polietileno o equivalente)

V(A) o P(A) : Lavado con HNO<sub>3</sub> 1:1

V(B) : Vidrio borosilicato

Inmediato : Conservación no permitida

## CAPÍTULO 2

# FUNDAMENTOS GENERALES DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS

La mayoría de las técnicas instrumentales quedan en una de las tres áreas principales: espectroscopía, electroquímica y cromatografía, aunque varias técnicas fundamentales incluidas la espectrometría de masas y el análisis térmico no se ajustan a esta clasificación.

Las principales técnicas instrumentales son:

- **Espectroscópicas:** espectrofotometría visible y ultravioleta, espectrofotometría de fluorescencia y fosforescencia, espectrometría atómica, espectrofotometría de infrarrojo. Espectroscopía de rayos X, espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
- **Electroquímicas:** potenciometría, voltamperometría, coulombimetría, electrogravimetría.
- **Cromatográficas:** cromatografía de gases, cromatografía líquida de alta resolución
- **Técnicas diversas:** análisis térmico,, espectrometría de masas,, técnicas cinéticas.

### 2.1 La espectroscopía

Consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren en átomos, moléculas y otras especies químicas. Cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, la espectroscopía puede utilizarse con fines de identificación.

#### 2.1.1 Naturaleza de la radiación electromagnética

Una onda electromagnética puede ser visualizada como dos vectores oscilantes, uno de campo eléctrico y otro de campo magnético, propagándose a través del espacio. La interacción del campo eléctrico oscilante con un cambio en el momento dipolar de un átomo o de una molécula produce una transición entre los estados de energía permitidos. Se encuentra constituida por partículas discretas (cuantos) de energía, conocidas como fotones, que también viajan a la velocidad de la luz. Estos últimos tienen propiedades de onda y de partículas. La longitud de onda,  $\lambda$ , es la distancia entre los máximos de cualquiera de los componentes, eléctrico o magnético de la onda.

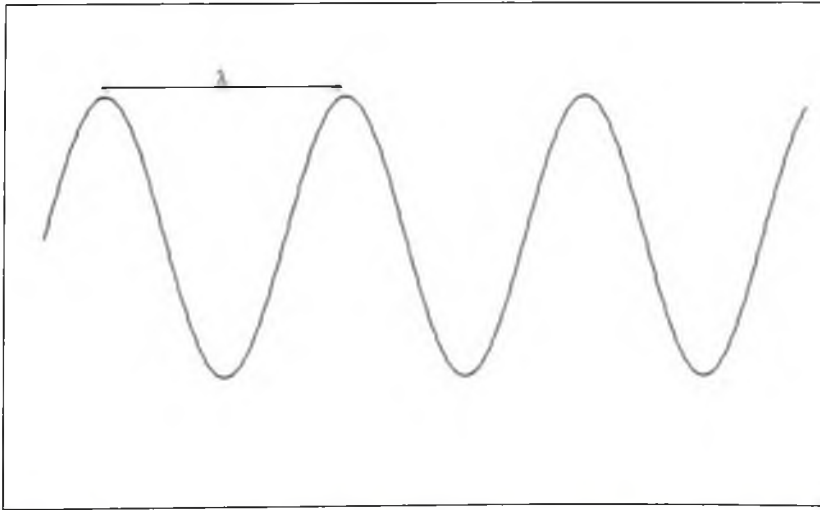


Figura 2 .1. Representación esquemática de un movimiento ondulatorio de longitud de onda igual a  $\lambda$ .

La frecuencia corresponde al número de ondas que pasan por un punto dado, por unidad de tiempo. Solamente la frecuencia es la verdadera característica de una radiación particular.

La longitud de onda y la frecuencia están relacionadas con la energía del fotón  $E$  por la constante de Planck

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$h$ : Constante de Planck,  $c$ : velocidad de la luz,  $\nu$ : frecuencia

### 2.1.2 Espectro electromagnético

El espectro electromagnético comprende una inmensa gama de longitudes de onda o energías, este incluye desde las ondas de mayor longitud de onda como las de radio, hasta las de menor longitud como los rayos gama. Las diversas regiones son definidas por el tipo de aparatos usados para generar o detectar radiación. La Figura 2.2 muestra las regiones del espectro.

**Ondas de radio y televisión:** ( $1E11 < \lambda < 1E16$ ) : se originan en la oscilación de cargas eléctricas en las antenas emisoras. Baja frecuencia, baja energía.

**Microondas:** ( $1E6 < \lambda < 1E10$ ) : Interactúan con la materia incrementando la velocidad de rotación de las moléculas. Transmiten energía al agua de los alimentos, calor radiante, lo que aumenta la temperatura de los mismos.

**Infrarrojo:** ( $1E3 < \lambda < 1E5$ ) : Aumentan la vibración de las moléculas, su energía, su temperatura. Son calor radiante. Cualquier superficie cuya temperatura sea mayor a 0 K radia ondas de banda infrarroja.

**Luz visible:** ( $1E2 < \lambda < 1E3$ ): Violeta, añil, azul, verde, amarillo, naranja, rojo, en sentido creciente de  $f$  y de energía. Esta radiación es reflejada, absorbida y/o transmitida. La radiación que sea reflejada por el objeto es la que determina el color con que lo percibimos.

**Ultra violeta:** ( $10 < \lambda < 1E2$ ): Pueden destruir formas microscópicas de vida, generar quemaduras en la piel, son producidos por saltos de electrones en átomos y moléculas. Los UV son bloqueados por la capa de ozono.

**Rayos X:** ( $1E-3 < \lambda < 10$ ): Son producidos por saltos electrónicos entre los orbitales internos de los átomos (normalmente pesados). Por su  $\lambda$  tan pequeña, son capaces de penetrar cuerpos opacos, por lo que tienen gran aplicación en diferentes campos como la medicina, la industria y la ciencia.

**Gamma:** ( $1E-5 < \lambda < 1E-3$ ): Tienen la  $\lambda$  más pequeña, la mayor energía y la más alta frecuencia. Se producen por la desintegración nuclear. Pueden producir cáncer.

La naturaleza de todas esas radiaciones es la misma y todas se desplazan a la velocidad de la luz, sus diferencias se encuentran en la frecuencia, la longitud de onda y los efectos que producen sobre la materia.

Los efectos físicos y químicos de los diferentes tipos de radiación pueden entenderse en términos de las diferencias de energía de sus fotones.

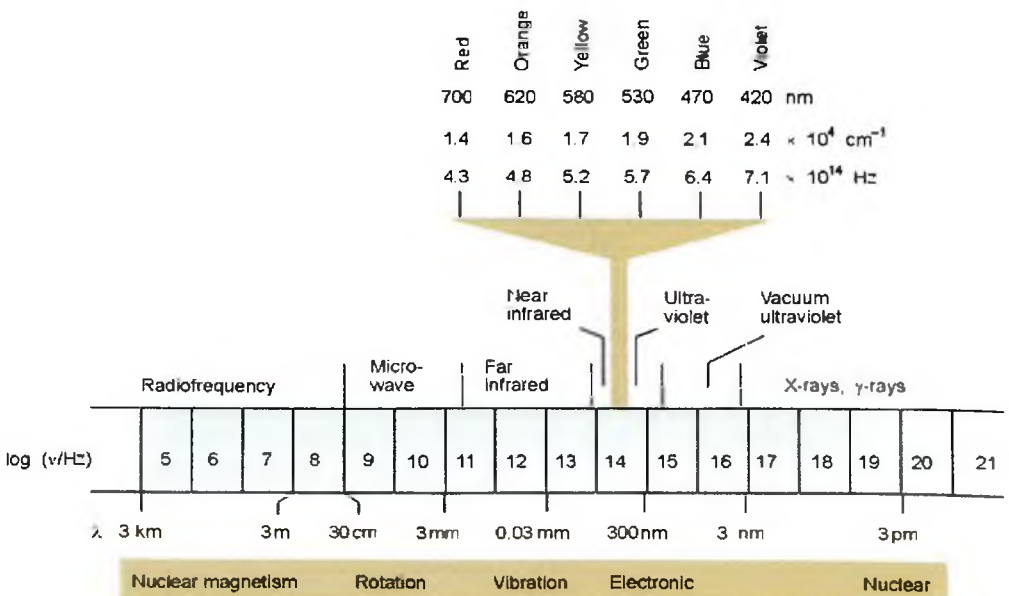
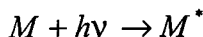


Figura 2.2. Representación del espectro electromagnético

## 2.2 Espectroscopía de absorción

La absorción es el proceso por el cual una especie en un medio transparente, capta selectivamente ciertas frecuencias de radiación electromagnética. El fotón absorbido hace pasar la especie M a un estado excitado  $M^*$ .



Tras un corto período de tiempo se pierde la energía de excitación generalmente en forma de calor y la especie vuelve a su estado fundamental.



### 2.2.1 Leyes fundamentales de la fotometría

La ley de absorción es conocida como la ley de Lambert y Beer o ley de Beer da información cuantitativa de la relación entre la intensidad de la radiación, la concentración de las moléculas que la absorben y la distancia que recorre el rayo.

Cuando un rayo de luz con una intensidad  $P_0$  atraviesa una solución que contiene una especie absorbente, la intensidad de la radiación disminuye a  $P$ . La transmitancia  $T$  de la solución, es la fracción de radiación incidente que transmite la solución, como se muestra en la Figura 2.3. La transmitancia suele expresarse en %

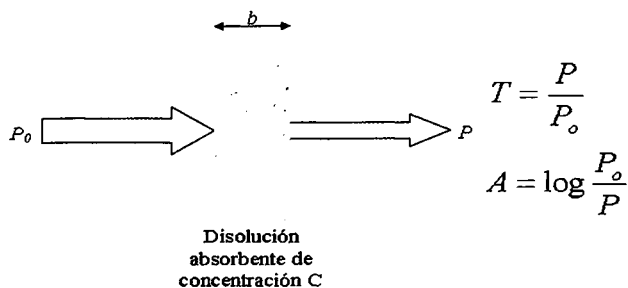


Figura 2.3. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente

La absorbancia de una solución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica. Las siguientes ecuaciones, muestran las relaciones anteriores

$$T = \frac{P}{P_0} ; A = \log \frac{P_0}{P} ; A = -\log T$$

De acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración ( $c$ ) de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación ( $b$ ) en el medio absorbente y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = abc ; \text{ó} A = \epsilon bc$$

Donde A es la absorbancia, b es el espesor de la celda expresado en cm, c es la concentración de la especie absorbente, a es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad, cuando la concentración está en g/L, sus unidades son L/g•cm; si se expresa la concentración en mol/L, la constante se denomina absorptividad molar y se denota  $\epsilon$  y sus unidades de L/g•mol•cm.

### 2.2.1.1 Limitaciones de la ley de Beer

La ley de Beer es solamente aplicable a soluciones en las que las interacciones dependientes de la concentración de las moléculas o iones absorbentes sean mínimas. Estas interacciones que generalmente comienzan a aparecer a concentraciones superiores a 0.01M, alteran las absorptividades molares y, por tanto, conducen a una relación no lineal entre absorbancia y concentración.

**Desviaciones químicas:** se encuentran desviaciones aparentes de la ley de Beer cuando las especies absorbentes experimentan asociación, disociación o reacción con el disolvente, originando productos con características absorbentes distintas de las del analito.

**Desviaciones instrumentales:** La ley de Beer es una ley límite en el sentido de que una linealidad verdadera entre absorbancia y concentración requiere la utilización de radiación monocromática. Sin embargo, en la práctica, sólo aparecen desviaciones significativas de la ley de Beer cuando la banda de la radiación utilizada, corresponde a una región del espectro en la que se producen grandes cambios en la absorbancia en función de la longitud de onda

## 2.2.2 Instrumentación

Independientemente de la región del espectro implicada, los instrumentos que miden la absorbancia o transmitancia se componen de cinco elementos básicos como se muestra en la Figura 2.4:

- Una fuente estable de energía
- Un selector de longitud de onda para aislar una determinada región de longitudes de onda de la fuente.
- Celdas para la muestra.
- Un detector de radiaciones o transductor para convertir la energía radiante recibida en una señal medible, (generalmente eléctrica).
- Un dispositivo de lectura.

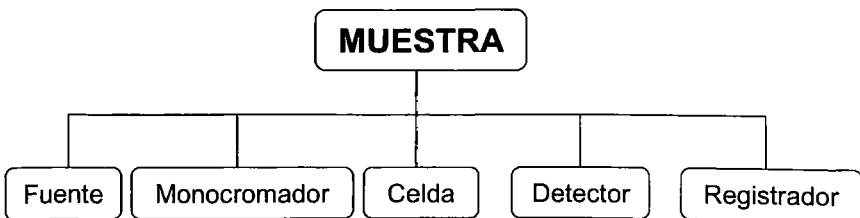


Figura 2.4. Componentes básicos de un espectrómetro

Los instrumentos para fotometría de absorción se pueden clasificar en:

**Espectrofotómetros** si incluyen monocromadores en su diseño o Fotómetros de filtro. Cada uno tiene sus propias ventajas comparativas respecto al otro, por ejemplo los costos, los espectrofotómetros son más costosos pero ofrecen mayor selectividad en el análisis (tipo y ancho de onda, mejor exactitud, etcétera). También difieren significativamente en el rendimiento de la radiación, los espectrofotómetros poseen una alta dispersión de luz, contrario a los fotómetros de filtro. Cada uno de los anteriores ensambles se pueden reclasificar en:

**Instrumentos de un solo haz.** El tipo más simple de espectrofotómetro de absorción, se basa en la operación con un solo haz emitido desde la fuente, en el que la muestra se analiza para determinar la cantidad de radiación absorbida a una longitud de onda dada. Esta señal se compara con una de referencia, que suele ser la del solvente puro (señal obtenida aparte de la muestra).

**Instrumentos de doble haz.** Aquí la radiación es monocromática y se divide en dos componentes con potencias radiantes similares, Todos analizan simultáneamente la muestra y el blanco o uno van a la muestra y otro va al blanco que se utiliza como lectura de referencia.

Las características de cada una de las partes de un espectrofotómetro, dependen de la región del espectro donde se haga la medición.

### 2.2.3 Aplicaciones

**Análisis cualitativo:** Los espectros de absorción se utilizan como herramienta para la identificación de compuestos. Un espectro de absorción es una representación gráfica que relaciona las características de absorción de un analito con la longitud de onda o frecuencia de la radiación electromagnética utilizada en su análisis. El siguiente gráfico se muestra el espectro de absorción en el ultravioleta de un compuesto orgánico.

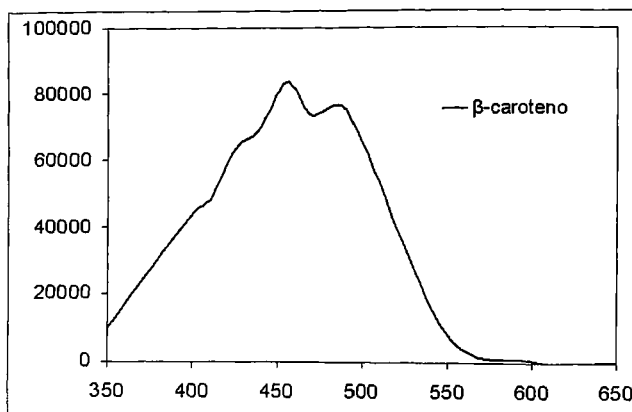


Figura 2.5. Espectro de absorción visible de  $\beta$ -caroteno



La espectroscopia de infrarrojo es una técnica muy utilizada para la identificación de compuestos orgánicos, En el gráfico siguiente se puede observar la forma de un espectro de absorción de un compuesto orgánico en el infrarrojo

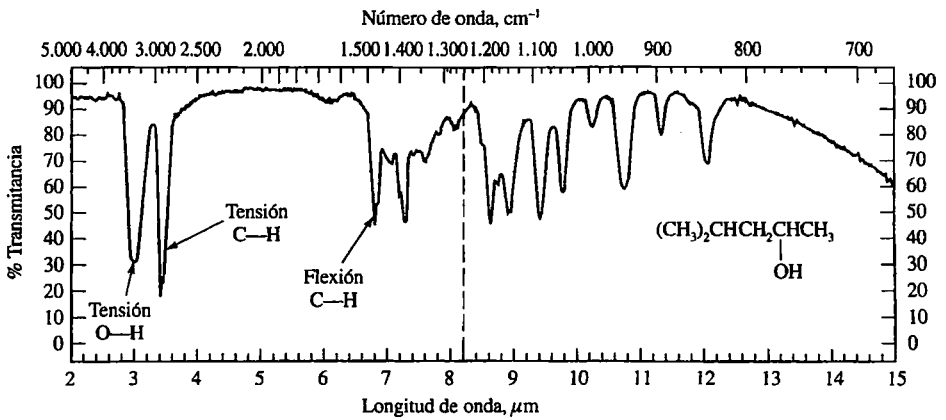


Figura 2.6. Espectro infrarrojo de un compuesto orgánico

#### 2.2.4 Análisis cuantitativo

La espectrofotometría en el ultravioleta y el visible, se aplica al análisis cuantitativo de especies absorbentes. Elección de la longitud de onda: se hace un espectro de la muestra y se selecciona la longitud de onda que corresponda a la mayor absorción.

**Determinación de la relación existente entre absorbancia y concentración:** Se prepara una serie de patrones del analito y se establece una curva de calibración de la absorbancia vs concentración. La concentración de los estándares debe aproximarse a la composición general de las muestras reales.

**Determinar la absorbancia de la muestra:** La muestra se somete al mismo tratamiento de los patrones y se determina su absorbancia.

**Concentración de la muestra:** A partir de la absorbancia se determina la concentración en la curva de calibración, y se hacen los cálculos correspondientes para determinar la concentración final de la muestra.

### 2.3 Espectroscopia atómica

La espectroscopia atómica puede estar basada en la medición de absorción, emisión o fluorescencia, siendo la de absorción la técnica más utilizada. La absorción atómica comprende el estudio de absorción de energía radiante (generalmente en las regiones ultravioletas y visible) por átomos neutros en estado gaseoso. El elemento que se determina debe ser reducido al estado elemental, vaporizado e introducido en un haz de radiación procedente de la fuente. Esto se logra llevando un soluto de la muestra, como niebla fina a una llama apropiada, la cual cumple la función de celda donde se deposita la muestra en la espectroscopia de absorción ordinaria.

La muestra puede ser llevada a estos estados electrónicos de excitación por uno de dos métodos absorción de energía térmica, por llama o absorción de energía radiante por una fuente externa por radiación. En la primera, conocida como Espectrofotometría Atómica de Llama, la energía de la llama también suministra energía para llevar los átomos libres en estado basal al estado de excitación y así obtener los datos analíticos. La cantidad de energía absorbida en la llama a una longitud de onda característica, es proporcional a la concentración del elemento en la muestra en un intervalo de concentraciones limitadas.

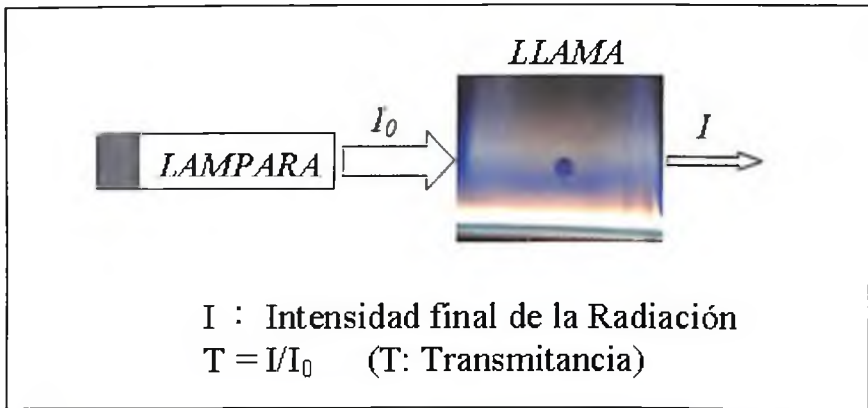


Figura 2 .7. Representación esquemática de la energía absorbida en la llama

Cuando se cambia la llama por un horno eléctrico el cual amplía la detección en muchos elementos, la técnica es conocida como EAAS (Espectroscopía de absorción atómica electrotérmica).

### 2.3.1 Interferencias

La absorción atómica es conocida como una técnica que presenta pocas interferencias. Durante el proceso de absorción ocurren los siguientes cambios.

- |                             |             |            |
|-----------------------------|-------------|------------|
| 1. Nebulización             | $M^+ + A$   | (Solución) |
| 2. Evaporación del Solvente | $M^+ + A$   | (Aerosol)  |
|                             | $M A$       | (Sólido)   |
| 3. Licuefacción             | $M A$       | (Líquido)  |
| 4. Vaporización             | $M A$       | (Gas)      |
| 5. Atomización              | $M^0 + A^0$ | (Gas)      |
| 6. Excitación               | $M^*$       | (Gas)      |
| 7. Ionización               | $M^+ + e$   | (Gas)      |

Donde M es el catión metálico y A el anión elegido

La temperatura de la llama juega un papel importante para que el proceso se lleve a cabo en forma conveniente. De acuerdo con el tipo de elemento se requiere una temperatura para llegar al estado de ionización.

Con una mezcla aire – acetileno se alcanza una temperatura entre 2.125 y 2.400 °C, que es suficiente para disociar la mayoría de los metales. Cuando se requiera una temperatura superior, se utiliza una llama de óxido nítrico – acetileno, que alcanza temperaturas entre 2.600 y 2.800 °C, como en el caso de los elementos refractarios, por ejemplo, Si, Al.

### 2.3.2 Interferencias no espectrales

#### Interferencias de matriz

La muestra debe tener unas características similares a los estándares, como viscosidad y tensión superficial, para que no existan diferencias en la eficiencia de la nebulización entre los estándares y la muestra. Para evitar esta interferencia se preparan unos patrones y un blanco, que tengan la misma base de la muestra, para lograr unas características lo más próximas a la muestra; por lo tanto, los ácidos y reactivos adicionados a la muestra durante el tratamiento, deben ser adicionados a los patrones.

#### Interferencias químicas

Las interferencias químicas se dan en el proceso de atomización si la muestra contiene elementos que forman compuestos termoestables en los cuales el analito no completa la descomposición por la energía disponible en la llama. Se elimina adicionando un compuesto en exceso de otro elemento que forme con la interferencia un compuesto térmicamente estable, por ejemplo, el fosfato sobre el calcio, el fosfato de calcio no se disocia, se adiciona un compuesto que forme compuestos estables con la interferencia y permita que el analito de interés se disocie, para este caso se adiciona Lantano.

#### Interferencias de ionización

Se presentan cuando un exceso de energía destruye el átomo en estado fundamental; se añade un exceso de un elemento que sea fácilmente ionizable lo que origina un gran número de electrones libres en la llama; comúnmente se emplean el sodio o el potasio como supresores de ionización.

### 2.3.3 Instrumentación para los métodos espectrométricos de llama

Los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica se muestran en el siguiente diagrama.

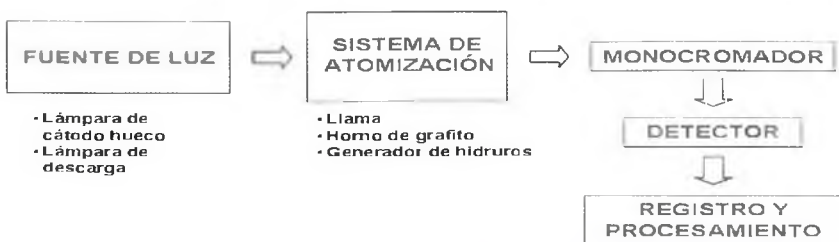


Figura 2.8. Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica

El principio de operación se ilustra en la Figura 2.9; la fuente de radiación del elemento que se analiza, que puede ser una lámpara de cátodo hueco, o de descarga sin electrodo, se dirige a través de la llama que contiene el gas atómico. La solución se nebuliza por medio de un atomizador

o nebulizador en gotas finas y se lleva hasta la llama, (que cumple la función de celda), El disolvente de la gota se evapora, y las partículas de sal se descomponen en átomos, iones o electrones. Los átomos de la muestra absorben radiación que emite el mismo átomo en la lámpara, con lo que se atenúa la energía de la fuente. Mediante un monocromador, se separa la línea espectral del elemento que interesa, de cualquier otra radiación que venga de la fuente o de la llama. La energía radiante de la fuente se transforma en corriente eléctrica y mediante un tubo fotomultiplicador.

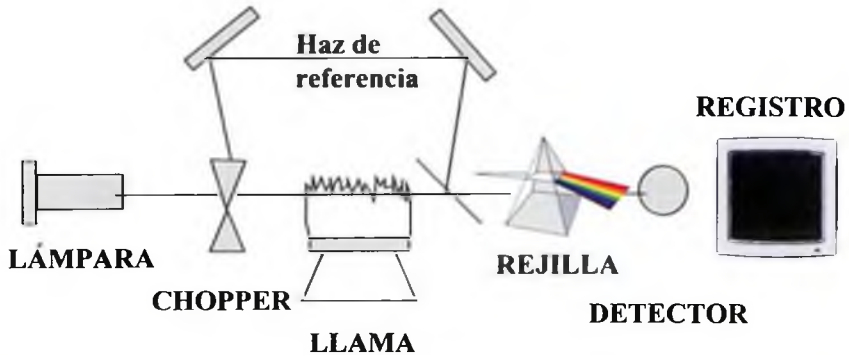


Figura 2.9. Diagrama base de un espectrofotómetro de absorción atómica

### 2.3.4 Fuentes de radiación para los métodos de absorción atómica

Los métodos analíticos que se basan en la absorción atómica, son potencialmente muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0.002 a 0.002 nm) y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento. Las líneas espectrales deben ser brillantes en un fondo bajo y estables.

1. **Lámparas de cátodo hueco:** Cuyo esquema se muestra en la Figura 2.10. Son la fuente más común para las medidas de absorción atómica. Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 Torr. El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal. La eficacia de la lámpara depende de su geometría y del potencial aplicado. Los potenciales elevados y, por consiguiente, las corrientes altas originan intensidades de radiación mayores.

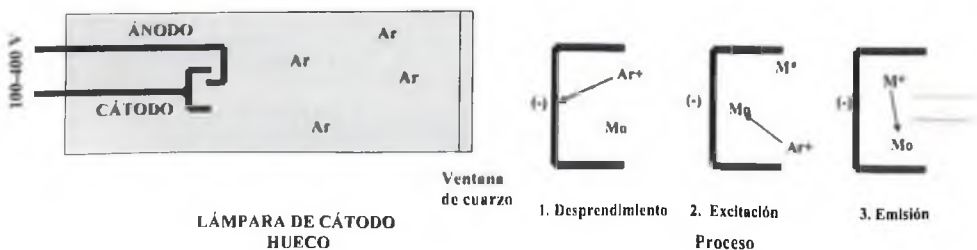


Figura 2.10. Proceso de la lámpara de cátodo hueco

2. **Lámpara de descarga sin electrodos:** se describe en la Figura 2.11, Es una buena fuente de espectros atómicos de línea y por lo general produce intensidades radiantes con 1 ó 2 órdenes de magnitud superiores a las de cátodo hueco. Una lámpara de estas características se construye con un tubo de cuarzo herméticamente cerrado que contiene una pequeña cantidad del metal (o de su sal) cuyo espectro se desea obtener, y unos pocos Torr de un gas inerte como el Argón. La lámpara no contiene electrodos y, en su lugar, para su activación se utiliza un campo intenso de radiofrecuencias o radiación de microondas.

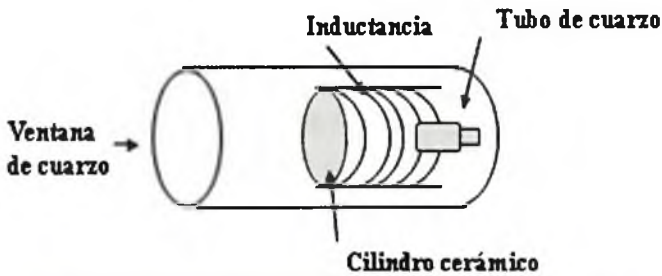


Figura 2.11. Esquema de la lámpara de descarga sin electrodos

### 2.3.5 Sistema de atomización

Formada por el conjunto del quemador, el cual consta de el nebulizador, la cámara de mezcla y la cabeza del quemador.

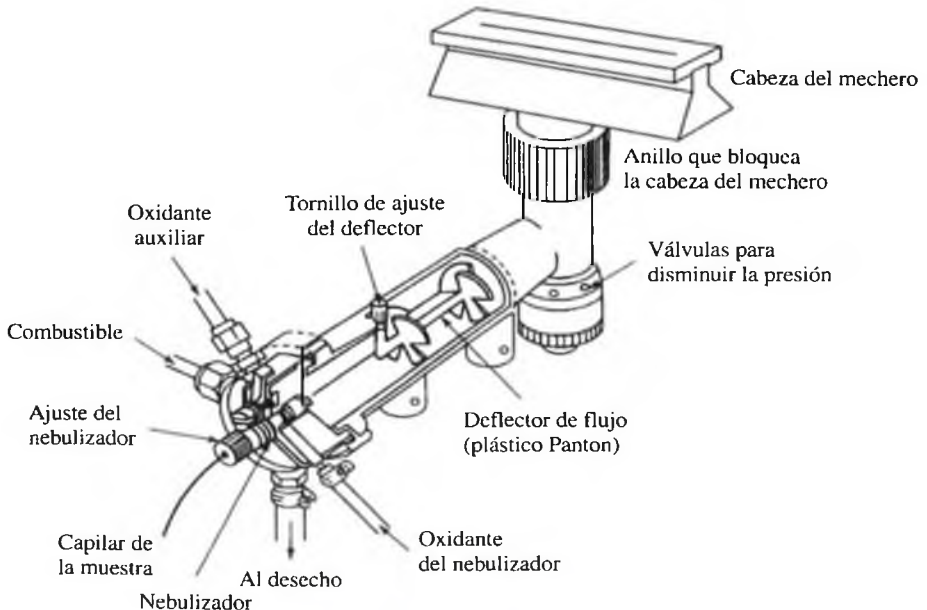


Figura 2.12. Sistema del quemador

El atomizador de un espectrofotómetro de absorción atómica debe generar átomos en estado fundamental en el paso óptico del fotómetro. La técnica más ampliamente utilizada es la aspiración directa en la llama de la solución de la muestra. La solución de la muestra es aspirada a través de un nebulizador que genera un aerosol fino dentro de una cámara de mezclas. Este se mezcla con los gases combustible y oxidante y luego es llevado a la cabeza del quemador en donde ocurre la combustión y la atomización de la muestra.

### 2.3.6 Espectrometría de emisión de llama

En la espectrometría de emisión de llama, la muestra en solución es nebulizada (convertida en aerosol fino) e introducida dentro de la llama, en donde es desolvatada, vaporizada y atomizada, todo esto en rápida sección. Subsecuentemente, los átomos y las moléculas se elevan a estados excitados por colisiones térmicas con los constituyentes de los componentes de la llama parcialmente quemados.

Durante su regreso a un estado electrónico basal o más bajo, los átomos y las moléculas emiten la radiación característica de los componentes de la muestra. La luz emitida pasa por un monocromador que aísla la longitud específica para el análisis deseado. Un fotoelectrón mide la potencia radiante de la radiación seleccionada, que entonces es amplificada y enviada a un dispositivo de lectura medido en una microcomputadora.

**Vaporización química:** consiste en la formación de hidruros metálicos o vapores de mercurio que después se introducirán al atomizador por medio de una corriente gaseosa de inserción. Para esta técnica se utilizan las lámparas de descarga sin electrodos.

### 2.3.7 Selección de la llama

Puesto que la energía de la llama es responsable por la producción de las especies que absorben, la temperatura de la llama es un parámetro importante en el proceso de atomización.

La siguiente tabla muestra la temperatura de la llama de acuerdo con los gases

Tabla 2.1. Temperaturas de llama de acuerdo con la mezcla de los gases

COMBUSTIBLE	OXIDANTE	TEMPERATURA °C
Gas natural	Aire	1700-1900
Gas natural	Oxígeno	2700-2800
Hidrogeno	Aire	2000-2100
Hidrogeno	Oxígeno	2550-2700
Acetileno	Aire	2100-2400
Acetileno	Oxígeno	3050-3150
Acetileno	Oxido nitroso	2600-2800

### 2.3.8 Aplicaciones

Espectroscopía de absorción y emisión Atómica, son técnicas cuantitativas, basadas en la ley de Beer, aplicadas especialmente al análisis de trazas de metales.

### **2.3.9 Consideraciones generales para el análisis por absorción atómica**

Al realizar un análisis basado en la absorción atómica de llama o electrotérmica, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

**Preparación de la muestra:** La muestra se ha de introducir, necesariamente, en la fuente de excitación, disuelta, por lo general en agua. Cuando la muestra no es directamente soluble en los disolventes comunes, se requiere un tratamiento previo para obtener una disolución del analito adecuada para la atomización. Para la descomposición y disolución de las muestras, algunos de los procedimientos habituales que se utilizan incluyen el tratamiento con ácidos minerales en caliente; la oxidación con reactivos líquidos como los ácidos sulfúrico, nítrico o perclórico; la combustión en una bomba de oxígeno u otro tipo de contenedor cerrado (para evitar la pérdida del analito); mineralización a alta temperatura; y la fusión a elevada temperatura con reactivos como óxido bórico, carbonato de sodio, peróxido de sodio o piro sulfato de potasio. En la atomización electrotérmica algunos materiales se pueden atomizar directamente sin necesidad de disolverlos, aunque la calibración del equipo es por lo general difícil.

**Patrones de calibración:** Idealmente estos patrones deben contener el analito a una concentración exactamente conocida, también deben parecerse lo más posible a la muestra.

**Curvas de calibración:** En teoría, las medidas de absorción atómica habrían de cumplir la ley de Beer, siendo la absorbancia directamente proporcional a la concentración. Debido a que se encuentran desviaciones, se debe preparar periódicamente una curva de calibración que cubra el intervalo de concentraciones que se encuentra en una muestra. Cualquier desviación del patrón con respecto a la curva de calibración original se puede utilizar para corregir el resultado analítico

## CAPÍTULO 3

### CARACTERÍSTICAS FÍSICAS – ORGANOLÉPTICAS

#### 3.1 Turbidez. Método Nefelométrico

##### 3.1.1 Aspectos generales

La claridad del agua es importante, en la obtención de productos destinados al consumo humano como la producción de bebidas y alimentos procesados; y en muchas industrias manufactureras. La turbidez en el agua es causada por materiales en suspensión tales como arcilla, lodos, partículas de materia orgánica o inorgánica fragmentadas finamente, coloides, compuestos orgánicos coloreados y otros microorganismos. La turbiedad es una expresión de la propiedad óptica que hace que la luz blanca se disperse y absorba en lugar de transmitirse en línea recta a través de la muestra.

##### 3.1.2 Fundamento teórico

Este método está basado en una comparación de la intensidad de la luz desviada por la muestra bajo condiciones definidas, con la intensidad de la luz desviada por una suspensión estándar de referencia, bajo las mismas condiciones. A mayor intensidad de la luz desviada mayor será la turbidez.

Como patrón de referencia se usa una solución patrón de polímero de formazina. Esta solución es de fácil preparación y sus propiedades para desviar la luz son mejores que las soluciones preparadas con aguas turbias.

##### 3.1.3 Muestreo y almacenamiento

Determine la turbidez el mismo día que tome la muestra, en caso de que sea indispensable almacene hasta 24 horas, en la oscuridad. Períodos más prolongados producen cambios irreversibles en la turbidez. Es importante que se agite vigorosamente la muestra antes de la determinación.

##### 3.1.4 Interferencias

La turbidez debe ser determinada en agua libre de residuo y partículas de rápida sedimentación. Los vidrios sucios, la presencia de burbujas de aire y vibraciones afectan los resultados. El color verdadero producido por sustancias disueltas que absorben luz causan una pequeña turbiedad; este efecto generalmente no es significativo en el caso de aguas tratadas.



### 3.1.5 Materiales y equipos

1. Turbidímetro
2. Equipo de filtración
3. Filtro de membrana de 0.45 micras

### 3.1.6 Reactivos

Solución patrón de formazina:

**Solución I:** Disuelva 1,000 gr. de sulfato de hidrazina ( $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ) en agua destilada y diluya a 100 mL en un frasco volumétrico.

**Precaución:** La hidracina es un carcinógeno, evite la inhalación, ingestión y contacto con la piel

**Solución II:** Disuelva 10,000 gr. de hexametenotetramina ( $(CH_2)_6N_4$ ) en agua destilada y diluya a 100 mL en un frasco volumétrico.

**Solución stock:** Mezcle 5,0 mL de Solución I y 5,0 de solución II. Deje en reposo la solución durante 24 horas a  $25^\circ C \pm 3^\circ C$ . Esta solución tiene 4000 U.N.T. Almacénela en un frasco ambar para protegerla de los rayos UV, esta suspensión es estable hasta por un año cuando se almacena apropiadamente.

A partir de la solución stock prepare patrones diluidos de 1, 10, 100 y 1000 U.N.T. Los estándares de formazina diluidos son estables por corto tiempo.

**Agua libre de turbidez:** Pase agua destilada a través de una membrana de filtro con orificios de precisión  $0,2 \mu m$ , enjuague el matraz de recolección al menos dos veces con agua filtrada y deseche los 200 mL siguientes.

### 3.1.7 Procedimiento

Pretratamiento de la muestra

#### 1. Eliminación de interferencias

**Burbujas de aire:** Las burbujas influyen en la determinación de la turbidez y deben ser eliminadas si se encuentran en la muestra o adheridas a un lado de la celda, estas pueden ser removidas por varios métodos; uno de ellos es la aplicación de vacío. Este método es ideal porque no altera los sólidos de la muestra; brevemente sumerja el final de la celda con la muestra en un baño ultrasónico, con lo cual se purga la muestra de burbujas.

**Partículas grandes:** Las partículas grandes en la muestra pueden causar incrementos en las lecturas de la turbidez, por lo tanto se deben eliminar antes de la determinación.

#### 2. Medida de la Turbidez de la muestra

Las condiciones de la celda para la muestra son muy importantes, las huellas pueden interferir en la determinación especialmente si se va medir una turbidez baja. Limpie la celda evitando usar algodón.

Calibre el equipo de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

Enjuague la celda varias veces con la solución a analizar, llene la celda con aproximadamente 25 mL de la muestra y seque con un paño libre de algodón, elimine las burbujas de aire de la celda, coloque la celda en el equipo y lea directamente la turbidez.

### 3. Análisis de muestras con turbidez superior a 1.000

Diluya la muestra con agua libre de turbidez.

Determine la turbidez de la muestra diluida

#### 3.1.8 Cálculo

Para la muestra sin diluir

$$\text{Turbidez en UNT} = \text{Lectura en el equipo}$$

Muestras diluidas

$$\text{Turbidez}_{(UNT)} = \frac{A \times (B - C)}{C}$$

A: UNT encontradas en la muestra diluida

B: Volumen en mL del agua de dilución

C: Volumen de muestra tomada para la dilución

### 3.2 Color. Método colorimétrico

#### 3.2.1 Aspectos generales

El color en el agua se debe a los sólidos disueltos, pueden tener origen orgánico o inorgánico. Puede ser ocasionado por la presencia de iones metálicos (hierro, manganeso), humus, lodo, arcilla, residuos industriales. Tal coloración debe ser eliminada del agua para usos doméstico o industriales.

Las aguas residuales industriales suelen requerir la supresión de color antes de su vertimiento.

#### 3.2.2 Definición

1. **Color Aparente:** Es el color causado por la materia suspendida y disuelta, se determina en la muestra original, sin filtrado ni centrifugado.
2. **Color Real:** El color del agua, cuya turbidez ha sido eliminada, mediante centrifugación o filtración

El color se expresa en la escala platino – cobalto (Pt-Co), y se determina por método colorimétrico. Se ha definido la unidad de color como el color producido por 1 mg/L de platino (Pt) en forma de ion cloroplatinato.

El índice cobalto platino puede variarse para equiparar tonalidades en casos especiales.

### 3.2.3 Fundamento teórico

El color se determina mediante comparación colorimétrica de soluciones de concentraciones conocidas; la comparación puede hacerse con discos de cristal calibrados, por comparación en tubos de Nessler o midiendo la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 456 nm

### 3.2.4 Muestreo y almacenamiento

La muestra se debe almacenar en recipientes de vidrio. La determinación se debe hacer lo más pronto posible ya que la actividad biológica puede cambiar las características del color, si no es posible se debe refrigerar la muestra por un máximo de 24 horas a 4 °C.

### 3.2.5 Interferencias

La turbidez aún en pequeñas concentraciones, hace que el color aparente sea mayor que el color verdadero. Para determinar el color verdadero se debe eliminar la turbidez. El color depende del pH, al incrementarse el pH se aumenta la coloración; por esto debe reportarse el pH al que se realice el análisis.

### 3.2.6 Materiales y equipos

1. Espectrofotómetro
2. pH-Metro
3. Balanza analítica
4. Centrífuga
5. Balones volumétricos
6. Pipetas volumétricas

### 3.2.7 Reactivos

Solución madre de Pt-Co: Disuelva 1,246 gr. de cloroplatinato de potasio  $K_2PtCl_6$  (Equivalente a 500 mg de platino metálico), 1 gr. de cloruro de cobalto cristalizado,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (Equivalente a 250 mg de Co metálico), en agua destilada, con 100 mL de HCl concentrado. Diluya a 1.000 mL con agua destilada. Esta solución tiene una concentración de 500 unidades de color en escala Pt-Co.

### 3.2.8 Procedimiento

#### Preparación de la Curva Patrón

Mida la absorbancia de las soluciones estándar, ver Tabla 3 1., a 456 nm en un espectrofotómetro y haga la curva de absorbancia contra concentración (U. Pt-Co).

Tabla 3 1. Preparación de los estándares de la curva patrón de color

SOLUCIÓN PATRÓN (mL)	VOLUMEN FINAL (mL)	U.Pt -Co
0.5	50	5
1.0	50	10
2.0	50	20
3.0	50	30
4.0	50	40
5.0	50	50

SOLUCIÓN PATRÓN (mL)	VOLUMEN FINAL (mL)	U.Pt -Co
6.0	50	60
7.0	50	70
8.0	50	80
9.0	50	90
0.0	50	100

### Análisis de la muestra

**Color Aparente:** Lea la absorbancia de la muestra a 456 nm sin ningún tratamiento previo, en un espectrofotómetro y determine el color en la curva patrón. Si el color excede la concentración de la curva patrón, diluya la muestra con agua destilada, tomando una alícuota y aforando a 50 mL. Determine la absorbancia de la muestra diluida. Mida el pH.

**Color Real:** Por medio de una centrifuga separe la turbidez presente en la muestra. El tiempo requerido de centrifugación depende de la naturaleza de la muestra y la velocidad de centrifugación. Compare la muestra centrifugada con agua destilada para asegurarse que la turbiedad ha sido removida. Lea la absorbancia de la muestra tratada en el espectrofotómetro y determine el color de la misma manera que se determina el color aparente.

#### 3.2.9 Cálculo

En muestras sin diluir la concentración se lee directamente en la curva patrón.

Cuando se ha diluido la muestra hasta un volumen de 50 ml:

$$\text{Unidades de color (U.Pt - Co)} = \frac{A \times 50}{B}$$

A: Unidades de color determinado en la curva patrón en la muestra diluida

B: mL de muestra para la dilución

Reporte el pH de la muestra.

### 3.3 Sólidos totales, suspendidos y disueltos. Método Gravimétrico

#### 3.3.1 Fundamento teórico

Se consideran sólidos todas las sustancias presentes diferentes al H<sub>2</sub>O, materiales suspendidos o disueltos en el agua. Los sólidos afectan la calidad del agua de diferentes formas: aguas con alta concentración de sólidos disueltos generalmente son de baja potabilidad y pueden inducir reacciones fisiológicas desfavorables en el ser humano. Altos contenidos de minerales son perjudiciales para muchas aplicaciones industriales. El análisis de los sólidos es importante para el control de procesos de tratamientos físicos y biológicos de aguas residuales y para asegurar el cumplimiento de las normas legales vigentes.

La determinación de los sólidos en una muestra comprende los términos: sólidos totales, sólidos suspendidos, y sólidos disueltos.

### 3.3.1.1 Sólidos totales:

Residuo que queda después de la evaporación y el secado a una temperatura definida (103°C).

Los sólidos totales incluyen el residuo retenido por un filtro (sólidos suspendidos) y el residuo que pasa a través del filtro (sólidos disueltos).

La medición de la conductividad está directamente relacionada con los sólidos disueltos, y puede ser usado como un parámetro para determinar el tamaño de la muestra.

De acuerdo con la temperatura a la que se somete el residuo, se tienen los términos:

### 3.3.1.2 Sólidos fijos:

Expresión aplicada al residuo de los sólidos totales, suspendidos o disueltos, que queda después de someter la muestra a calcinación durante un tiempo determinado y una temperatura específica que generalmente es de 550°C.

La pérdida de peso se debe a los sólidos volátiles. La determinación de sólidos fijos y volátiles no distingue exactamente entre materia orgánica e inorgánica, porque puede darse la volatilización de sales minerales.

Generalmente se usa el secado a 103°C, temperaturas de 180°C se usan para muestras con bajo contenido de materia orgánica y alto contenido de material inorgánico.

Los sólidos suspendidos están constituidos por la materia suspendida que es retenida sobre un filtro de fibra de vidrio, cuando se ha pasado una muestra de agua residual previamente agitada. Por esto, la determinación de los sólidos suspendidos es de gran valor en el análisis de aguas contaminadas, siendo considerado como uno de los mejores parámetros usados para evaluar la contaminación de las aguas residuales domésticas y determinar la eficiencia de las plantas de tratamiento.

En los trabajos de control de polución de las corrientes, todos los sólidos suspendidos se considera que tienden a ser sólidos estables. La deposición ocurre a través de la floculación biológica o química. La medición de los sólidos suspendidos se considera una variable tan significativa como la DBO.

### 3.3.2 Muestreo y almacenamiento

Inicie el análisis tan pronto como sea posible, porque no se pueden preservar las muestras; excluya las partículas que flotan o el material no homogéneo.

En caso de no poder realizar el análisis en forma inmediata, almacene las muestras a 4°C, para reducir al mínimo la descomposición microbiana.

Recolecte las muestras en botellas de vidrio resistente o material plástico, para impedir que las partículas se adhieran a la pared.

Si la muestra contiene hierro o manganeso, debe analizarla rápidamente para minimizar los posibles cambios físicos o químicos durante el almacenamiento.

### 3.3.3 Materiales y equipos

1. Placas de calentamiento.
2. Estufa de laboratorio
3. Mufla.
4. Balanza analítica (Resolución 0,1 mg)
5. Embudo de filtración para discos de fibra de vidrio.

6. Bomba de vacío.
7. Erlenmeyer con tubuladura lateral
8. Cápsulas de porcelana de 100 mL
9. Crisol de Gooch o disco de fibra de vidrio tipo Gelman A/E o equivalente, con diámetro de 4 cm
10. Probetas graduadas de 100 mL.

### 3.3.4 Procedimiento para Sólidos totales a 103 °C - 105 °C.

1. Calcine la cápsula vacía en la mufla a 550 °C durante 1 hora
2. Enfríe en el desecador y pese.
3. Transfiera 100 mL de la muestra o el volumen adecuado a la cápsula pesada, elija un volumen de muestra que proporcione un residuo entre 2,5 y 200 mg,
4. Evapore en una placa de calentamiento
5. Lleve la cápsula con la muestra evaporada a una estufa a 103-105°C durante 1 hora
6. Enfríe la cápsula en el desecador y pese
7. Repita la operación hasta peso constante.

#### Cálculo

$$\text{Sólidos totales (STT)} \langle \text{mg/l} \rangle = \frac{(B - A) \times 1000}{ml_{\text{muestra}}}$$

A: Peso de la cápsula vacía en mg.

B: Peso de la cápsula más el residuo en mg.

### 3.3.5 Procedimiento para Sólidos totales volátiles y fijos a 550°C.

1. Calcine en la mufla la cápsula que contiene el residuo de los sólidos totales a 550°C ± 50°C, hasta obtener un peso constante, (se ha encontrado que un tiempo de 15 a 20 minutos es suficiente),
2. Enfríe en un desecador y pese.

#### Cálculos:

La pérdida de peso durante la calcinación representa los sólidos volátiles, y el residuo remanente en la cápsula, los sólidos fijos.

$$\text{Sólidos totales volátiles (STV)} \langle \text{mg/l} \rangle = \frac{(B - C) \times 1000}{ml_{\text{muestra}}}$$

$$\text{Sólidos totales fijos (STF)} \langle \text{mg/l} \rangle = \frac{(C - A) \times 1000}{ml_{\text{muestra}}}$$

- A: Peso de la cápsula vacía en mg.  
 B: Peso de la cápsula más el residuo antes de la calcinación en mg.  
 C: Peso de la cápsula más el residuo después de la calcinación en mg.

También se puede calcular por diferencia a partir de la siguiente relación:

$$STT=STV+STF$$

### 3.3.6 Procedimiento para Sólidos suspendidos totales a 103°C-105°C.

#### Interferencias

Se debe eliminar de la muestra las partículas gruesas flotables o los aglomerados sumergibles de materiales no homogéneos, si se decide que su inclusión no es deseable en el resultado final.

#### Procedimiento.

1. Inserte el disco con la cara rugosa hacia arriba en el embudo de filtración, conecte el vacío y lave el disco con 20 mL de agua destilada
2. Continúe la succión hasta eliminar totalmente los residuos de agua.
3. Seque el disco en la estufa a 103°C durante una hora. Si va a medir sólidos volátiles calcine en la mufla a 550°C±50°C durante 20 minutos
4. Enfríe en el desecador y pese.
5. Mida 100 mL de muestra o un volumen que proporcione entre 2,5 y 200 mg de residuo.
6. Inserte el filtro en el embudo de filtración, conecte el vacío e inicie la succión
7. Filtre la muestra previamente agitada a través del filtro de fibra de vidrio.
8. Lave con tres porciones de 10 mL de agua destilada
9. Continúe la succión por cerca de tres minutos.
10. Retire del filtro del embudo y séquelo en la estufa a 103°C-105°C durante una hora
11. Enfríe en el desecador y pese.
12. Repita el ciclo de secado, enfriamiento y pesada hasta peso constante.

#### Cálculos.

$$\text{Sólidos suspendidos totales (SST) } \langle \text{mg/l} \rangle = \frac{(B - A) \times 1000}{\text{ml}_{\text{muestra}}}$$

A: Peso del filtro en mg.

B : Peso del filtro más el residuo seco en mg.

### 3.3.7 Procedimiento para Sólidos suspendidos volátiles y fijos a 550°C.

El residuo que queda en el filtro se calcina a 550°C. Los sólidos remanentes representan los sólidos suspendidos fijos y la pérdida de peso por la calcinación representa los sólidos suspendidos volátiles.

Calcine el residuo que queda en el filtro después de determinar los sólidos suspendidos totales a 550°C±50°C durante 15 minutos, enfríe en el desecador y pese. Repita el ciclo de calcinación enfriado y pesada hasta peso constante.

**Cálculos.**

$$\text{Sólidos Suspendidos volátiles (SSV)} \langle \text{mg/l} \rangle = \frac{(B - C) \times 1000}{\text{ml}_{\text{muestra}}}$$

$$\text{Sólidos Suspendidos fijos (SSF)} \langle \text{mg/l} \rangle = \frac{(C - A) \times 1000}{\text{ml}_{\text{muestra}}}$$

- A: Peso del filtro en mg.  
 B: Peso de filtro más el residuo antes de la calcinación en mg.  
 C: Peso del filtro más el residuo después de la calcinación en mg.

Los sólidos suspendidos fijos también se pueden calcular por diferencia:

$$SST = SSV + SSF$$

Los Sólidos disueltos totales volátiles y fijo se calculan por diferencia así:

1. Sólidos disueltos totales mg/L = sólidos totales - sólidos suspendidos totales.
2. Sólidos disueltos volátiles mg/L = Sólidos totales volátiles - sólidos suspendidos volátiles
3. Sólidos disueltos fijos mg/L = Sólidos fijos totales - sólidos suspendidos fijos

**3.3.8 Procedimiento para Sólidos sedimentables.**

Las partículas sólidas presentes en un agua, pueden sedimentarse debido a su densidad o permanecer flotando en ella. Estas materias sedimentables pueden ser determinadas y reportadas en peso o en volumen.

**Muestreo y preservación**

Los muestreos deben recolectarse en recipientes de vidrio resistente o en recipientes plásticos que minimicen las adherencias de partículas a las paredes. El análisis debe efectuarse lo más pronto posible después de tomada la muestra, para evitar cambios físicos o químicos por almacenamiento. El máximo tiempo de almacenamiento es de 24 horas.

**Procedimiento para la determinación de los sólidos por volumen.**

1. Agite la muestra y vierta un litro de ésta en un cono de Imhoff.
2. Deje sedimentar por 45 minutos.
3. Agite suavemente el líquido contenido en el cono con un agitador, o mediante rotación del cono, para que se desprendan y sedimenten los sólidos de la pared del recipiente.
4. Deje sedimentar durante 15 minutos más.
5. Registre la cantidad de sólidos sedimentables en ml/(l\*h), leyendo directamente en el cono.



Se expresan los resultados como:

Sólidos sedimentables en ml/(litro\* hora)

### 3.4 Olor y sabor

#### 3.4.1 Aspectos generales

Los problemas estéticos de sabor, olor y color son efectos producidos a causa de compuestos orgánicos que se encuentran en el agua, principalmente orgánicos, en la naturaleza, vegetación en descomposición, algas, compuestos químicos industriales presentes en desechos, sulfuros, metales y sales. Deben estudiarse las causas por las cuales se presentan estas trazas en el agua.

El sabor y el olor están estrechamente relacionados; por eso es común decir que “A lo que huele, sabe el agua”. Estas características constituyen el motivo principal de rechazo por parte del consumidor. Las sustancias generadoras de olor y sabor en aguas pueden ser compuestos orgánicos derivados de actividad microbiana y algas o provenir de descargas de desechos industriales.

En términos prácticos, la falta de olor puede ser un indicio indirecto de la ausencia de contaminantes, tales como los compuestos fenólicos. Por otra parte, la presencia de olor a sulfuro de hidrógeno puede indicar una acción séptica de compuestos orgánicos en el agua.

En el agua se pueden considerar cuatro sabores básicos: ácido, salado, dulce y amargo.

### 3.5 Temperatura

#### 3.5.1 Aspectos generales

La temperatura absoluta es una de las magnitudes fundamentales que definen el Sistema Internacional de Unidades (SI) y cuya unidad es el grado kelvin (K). Esta unidad se utiliza tanto para expresar valores de temperatura absoluta como intervalos de temperatura. Es usual expresar la temperatura con base en la escala Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), definida con relación a la temperatura termodinámica por:

$$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$$

El método de prueba normalizado establece el procedimiento para realizar la medición en el sitio donde se encuentra el agua, y el resultado se expresa en grados centígrados ( $^{\circ}\text{C}$ ). Las temperaturas superiores a la temperatura ambiente en el agua son indicadores de actividad biológica, química y física, por esto es necesario medir la temperatura como un indicador de la presencia de compuestos y contaminantes en el agua.

El valor de temperatura es un criterio de calidad del agua para la protección de la vida acuática y para las fuentes de abastecimiento de agua potable ( $<40^{\circ}\text{C}$ ), es también un parámetro establecido como límite máximo permitido en vertimientos de aguas residuales y una especificación importante en cálculos de balance de energía de los procesos industriales.

### 3.5.2 Materiales y equipos

- Termómetro de mercurio en vidrio de inmersión parcial o termómetro electrónico de sonda con sensor de termopar, con precisión mínimas en  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en un intervalo de temperatura que incluya la de los diferentes tipos de aguas por examinar, de buena calidad de fabricación o termómetro con sensor de termistor, de termopar o de resistencia de platino, cuya exactitud se haya establecido en el laboratorio, por calibración con termómetros certificado.
- Envases de polietileno o de vidrio limpios con capacidad mínima de 500 mL.

### 3.5.3 Recolección y Almacenamiento de las Muestras

No se requiere preparación ni conservación de las muestras. Las determinaciones de temperatura deben efectuarse de inmediato en el lugar de muestreo.

Preferiblemente la medición de temperatura se realiza sumergiendo el termómetro en el cuerpo de agua por examinar, sin extraer muestra, cuando esto sea indispensable, se toma un volumen mínimo de 500 mL por inmersión parcial de un envase de polietileno o de vidrio limpio y se determina la temperatura inmediatamente. Si la temperatura de la muestra es apreciablemente mayor o menor que la del ambiente (superior a  $5^{\circ}\text{C}$ ), se recomienda extraer la muestra con un recipiente de doble pared, de tipo vaso Dewar, colocar la tapa de espuma polietileno perforada en el centro para permitir la introducción del termómetro y determinar de inmediato la temperatura. Si la diferencia de temperatura, entre la muestra y el ambiente, es mayor a  $20^{\circ}\text{C}$ , la incertidumbre puede superar los  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ , debido a pérdidas térmicas.

### 3.5.4 Procedimiento

La medición preferiblemente debe realizarse directamente sobre el cuerpo de agua o tomarse un volumen de muestra tal que el termómetro quede debidamente sumergido; se debe también esperar el tiempo suficiente para obtener mediciones constantes. Al finalizar es necesario limpiar el termómetro. El valor de temperatura se toma directamente de la escala del instrumento de medición y se informan en  $^{\circ}\text{C}$ , con aproximación a la décima de  $^{\circ}\text{C}$ . Para las aguas residuales, las lecturas deben realizarse directamente sobre la descarga o en un sitio de fácil acceso del conducto más próximo al vertimiento. Se recomienda la inserción del cuerpo del termómetro de frente a la corriente aguas arriba. En tuberías de pequeño diámetro, esta posición es obligatoria.

#### Medición de la temperatura en aguas poco profundas:

- Si es indispensable la toma de muestra, sumerja el recipiente y muévelo de forma circular durante un minuto para que se equilibre su temperatura con la del agua
- Retirar el recipiente con la muestra.
- Sumerja el termómetro en el centro del recipiente realizando suaves movimientos circulares durante al menos un minuto o hasta que la lectura del termómetro se estabilice. El termómetro debe estar separado al menos dos (2) cm. de las paredes del recipiente.

#### Medición de la temperatura en aguas residuales:

- Determine la temperatura en lugar del vertimiento o en un sitio de fácil acceso y lo más próximo posible al punto de descarga.

- Deje el recipiente para toma de muestra en contacto con el fluido durante el tiempo suficiente para equilibrar la temperatura del fluido
- Retirar el recipiente con la muestra.
- Sumerja el termómetro en el centro del recipiente realizando suaves movimientos circulares durante al menos un minuto o hasta que la lectura del termómetro se estabilice. El termómetro debe estar separado al menos dos (2) cm. de las paredes del recipiente.

### 3.5.5 Cálculos:

- Se calcula el promedio de las tres lecturas realizadas luego de realizar las correcciones pertinentes.
- Los resultados se expresan en °C.

## 3.6 Conductividad. Método conductivimétrico

### 3.6.1 Fundamento teórico

La conductividad es la propiedad que presentan las soluciones para conducir el flujo de la corriente eléctrica y depende de la presencia de iones, su concentración y la temperatura de medición.

La conductancia de una solución es el recíproco de su resistencia y se expresa en unidades mhos (recíproco de ohms).

La mayoría de los ácidos, bases y sales inorgánicas son mejores conductores de la electricidad, que las moléculas de compuestos orgánicos que no se disocian en soluciones acuosas y por lo tanto conducen muy poco la corriente.

La conductancia específica ( $K_s$ ) de una solución es la conductancia de un centímetro cúbico de solución entre dos electrodos de 1 cm<sup>2</sup> de área, separados un cm y tiene como unidades mhos/cm en el sistema internacional de unidades (SI) se acostumbra reportarlo en micro mhos/cm.

Las mediciones de conductividad se hacen en una celda de igual nombre, con un puente de **Wheatstone** que trabaja con corriente alterna, para evitar cambios en la composición de los electrodos.

Cuando la celda no cumple con las características específicas, se debe hacer una corrección utilizando la constante de la celda:

$$C = \frac{R_m}{R_s} = \frac{K_s}{K_m}$$

C: Constante de la celda

R<sub>m</sub>: Medida de resistencia

R<sub>s</sub>: Resistencia específica

K<sub>s</sub>: Conductancia específica

K<sub>m</sub>: Valor de conductividad medida en condiciones específicas (generalmente KCl 0,01M a 25°C).

La conductancia equivalente ( $\Lambda$ ) es la cantidad de electricidad que pasa a través de una solución que contiene un (1) equivalente-gr. de sustancia y está situada entre dos placas paralelas con una distancia entre ellas de un (1) cm., cuando la diferencia de potencial es de un (1) vol/cm.

$$\Lambda = \frac{1000 \times K_s}{N}$$

N: Normalidad de la solución.

Ks: Conductancia específica.

Para una solución iónica ideal, Ks varía directamente con N, y de este modo,  $\Lambda$  debería permanecer constante al variar la normalidad de la solución, sin embargo, debido a la desviación del comportamiento ideal,  $\Lambda$  disminuye un poco al aumentar la concentración de la sal.

Para los electrolitos fuertes la conductividad específica será tanto mayor cuanto más alta sea la concentración de iones y más grandes sus velocidades absolutas.

La conductividad eléctrica de los electrolitos débiles crece muy poco con el aumento de la concentración, su disminución es causada por la caída del grado de disociación.

La conductividad eléctrica equivalente de los electrolitos débiles y fuertes aumenta con la dilución. Para los electrolitos débiles por el aumento del grado de disociación del electrolito; para los fuertes por la disminución de la atracción mutua.

El agua destilada y fresca tiene una conductividad de 0,5 a 2 micromhos/cm, incrementándose después de unas cuantas semanas de almacenamiento, de 2 a 4 microhos/cm, esto es debido a la absorción de CO<sub>2</sub> de la atmósfera.

La conductividad del agua potable en las unidades SI, tiene un rango de 50 a 1.500 micromhos.

La conductividad de las aguas residuales domésticas y algunas industriales puede estar por encima de 10.000 micromhos/cm.

La conductividad representa la concentración de sales en aguas naturales, permite describir las variaciones de los sólidos disueltos en las descargas, facilita el trabajo de laboratorio, pues se emplea para calcular diluciones y controlar la calidad de otras pruebas; en la industria se emplea para conocer el grado de corrosión del agua de calderas y la eficiencia de los suavizadores.

### 3.6.2 Muestreo y almacenamiento

La determinación debe ser in situ, si en el sitio no se dispone del equipo, se recomienda un volumen de muestra mayor de 100 ml recolectada en recipiente plástico o de vidrio, almacenada por un tiempo no mayor de 24 horas y a  $4 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 3.6.3 Reactivos

1. Agua destilada con una conductividad entre 0,5 y 3  $\mu\text{mhos/cm}$
2. Solución estándar de KCl, 0,0100M: Disuelva 745,6 mg de KCl anhidro en agua libre de conductividad y diluya a 1 L con el mismo tipo de agua. Almacene la solución en un ambiente libre de  $\text{CO}_2$ . Esta solución a 25°C tiene una conductividad de 1412  $\mu\text{mhos/cm}$ . Este estándar es satisfactorio para la mayoría de las muestras cuando la celda tiene una constante entre 1 y 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6.4 Material y equipo

Beaker de 50 mL

Conductímetro

### 3.6.5 Procedimiento

#### Análisis de la muestra:

Enjuague la celda con la solución de KCl estándar y ajuste equipo al valor de 1412 de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

Enjuague la celda con varias porciones de la muestra, pase la muestra a un beaker, ajuste la temperatura de la muestra a 25°C e introduzca la celda en la muestra. Tome la lectura directamente del equipo.

## CAPÍTULO 4

### RELACIONES pH, ACIDEZ, ALCALINIDAD, DUREZA y CO<sub>2</sub>

#### 4.1 Determinación del pH, método potenciométrico

##### 4.1.1 Aspectos generales

La medida del pH es una de las pruebas más importantes y frecuentes utilizadas en el análisis químico del agua.

Prácticamente todas las fases del tratamiento del agua para suministro y residual, como la neutralización ácido-base, suavizado, precipitación, coagulación, desinfección y control de la corrosión dependen del pH.

El pH representa la concentración de H<sup>+</sup> en su logaritmo negativo.

$$pH = -\log[H^+] \text{ o } pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

El agua pura está muy poco ionizada y en el equilibrio el producto iónico es:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ C$$

Estas condiciones significan que  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  y el pH es igual a 7, lo cual se considera el pH neutro para el agua. La escala de pH está usualmente representada en un rango de 0 a 14. Valores por debajo de 7 indican que la concentración del ion hidrogenión es más grande que la concentración del ion hidroxilo y el agua es ácida, condiciones opuestas, indican que el pH excede de 7 y el agua es básica.

Las aguas naturales tienen normalmente valores de pH en la zona de 4 a 9 y la mayoría son ligeramente básicas debido a la presencia de bicarbonatos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos.

#### 4.1.2 Fundamento teórico

El principio básico de la determinación potenciométrica del pH es la medida de la actividad de los iones hidrógeno por mediciones potenciométricas utilizando un electrodo patrón de hidrógeno y otro de referencia. La potencimetría consiste en la medida de la fuerza electromotriz de una célula galvánica, a través de la cual la corriente que pase es virtualmente cero.

La variable de interés es la modificación del potencial de un electrodo sencillo o de la semicélula en la que tienen lugar las variaciones de una o de ambos componentes.

Como el potencial de un electrodo sencillo no puede medirse directamente, el par de electrodos de la célula consiste en un electrodo de referencia que mantiene un potencial constante y un electrodo indicador, cuyo potencial depende de la composición de la solución electrolítica.

#### 4.1.3 Muestreo y almacenamiento

La determinación del pH debe hacerse en el sitio de muestreo, para evitar alteraciones por reacciones durante el almacenamiento.

#### 4.1.4 Interferencias

La temperatura afecta la medida del pH. En general la determinación con electrodos está libre de interferencias por color, turbidez, materia coloidal oxidante.

#### 4.1.5 Material y equipo

1. pH-metro
2. Electrodo combinado
3. Agitador magnético
4. Beakers

#### 4.1.6 Reactivos

1. Solución Buffer pH 7
2. Solución Buffer pH 4
3. Solución Buffer pH 10
4. Solución de KCl 3 M: Disuelva y lleve hasta un litro con agua destilada 223,5 gr. De KCl.

#### 4.1.7 Procedimiento

- Mantenga el electrodo en agua destilada por lo menos durante 4 horas si la membrana de vidrio está seca.
- Si la solución de referencia interna del electrodo está a un nivel inferior a 5 cm de altura, llene con KCl 3 M; hasta 1 cm por debajo del hueco de llenado.
- Examine si hay burbujas de aire atrapadas. En caso de estar presentes, agite el electrodo suavemente hasta hacerlas desaparecer.
- Lave con agua destilada el bulbo de vidrio del electrodo, elimine el exceso de agua del bulbo con agitación suave, (no seque con un papel o tela ni toque con los dedos la superficie del electrodo).
- Conecte el electrodo al pH-metro.

- Calibre el equipo con las soluciones buffer de acuerdo con las indicaciones del fabricante.
- Sumerja el bulbo del electrodo en un beaker que contenga la muestra y espere a que la lectura del equipo esté estable
- Tome el pH de la lectura que indique el equipo

$$pH = \text{--- unidades de } pH$$

## 4.2 Acidez. Método de titulométrico

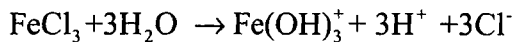
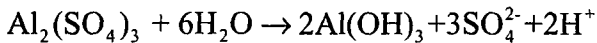
### 4.2.1 Aspectos generales

La acidez de un agua es una medida de su capacidad para reaccionar con bases fuertes a determinado pH, o sea, es la capacidad para donar protones. Los valores de la medición pueden variar significativamente con el punto final, la acidez es una medición de las propiedades agregadas del agua y puede ser interpretada en términos de las sustancias específicas, sólo cuando se conoce la composición química de la muestra.

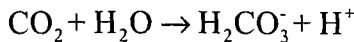
Los ácidos minerales fuertes; los ácidos débiles tales como carbónico, acético y las sales hidrolizadas como las ferrosas o sulfatos de aluminio; pueden contribuir a la acidez del agua.

### Origen

1. Ácidos minerales cuando el pH es bajo: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>.
2. Sales hidrolizables de algunos metales como sulfato de aluminio y cloruro férrico



3. Porciones ionizadas de ácidos débiles tales como el gas carbónico, ácido tánico, ácido fosfórico, ácidos grasos y compuestos proteicos



El CO<sub>2</sub> es el principal causante de la acidez en aguas naturales, se introduce de la atmósfera cuando la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el aire es mayor que su presión parcial en el agua.

### 4.2.2 Fundamento teórico

Los iones hidrógeno presentes en una muestra son el resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos que reaccionan con la adición de un álcali; la adición depende del punto final o del indicador usado.

La construcción de una curva de titulación por medición de pH después de sucesivas adiciones de álcali, permite encontrar el punto de inflexión y la capacidad buffer.

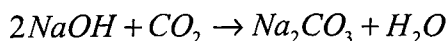


En la titulación de ácidos fuertes y la estandarización de reactivos, lo más común es hacer la curva de titulación y buscar el punto de inflexión; en el caso de soluciones buffer o mezclas complejas, esta determinación puede dificultarse.

En análisis rutinarios de control o estimación preliminar de la acidez puede usarse un indicador como punto final.

Muestras de residuos industriales u otras soluciones que contengan apreciables cantidades de iones metálicos hidrolizables, tales como hierro, aluminio o manganeso, son tratados con peróxido de hidrógeno para asegurar la oxidación de todas las formas reducidas de cationes polivalentes y con calentamiento para asegurar la hidrólisis.

El CO<sub>2</sub> es el producto final de la oxidación aeróbica y anaeróbica de bacterias, y la neutralización con NaOH ocurre según la siguiente reacción:



#### 4.2.3 Interferencias

Los gases disueltos tales como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, o NH<sub>4</sub>, contribuyen a la acidez o alcalinidad y pueden aumentar o disminuir su concentración durante el almacenamiento; por lo tanto, la muestra debe ser titulada tan pronto como sea posible después del muestreo.

En la titulación potenciométrica, los aceites, sólidos en suspensión, precipitados u otros materiales que formen capas sobre las paredes del electrodo causan errores o demoras en las respuestas. No se debe filtrar la muestra porque estas sustancias también contribuyen a la acidez; en este caso se debe esperar después de cada adición para que se equilibre el electrodo.

En muestras que contengan iones oxidables o hidrolizables tales como iones férricos o ferrosos, aluminio y manganeso, las ratas de reacción pueden ser bastante bajas a temperatura ambiente causando imprecisión en los puntos finales.

Se recomienda no usar indicadores en la titulación de muestras coloreadas, ya que interfieren para detectar el punto final en el indicador.

El cloro residual libre puede decolorar el indicador; esta interferencia se elimina adicionando una gota de tiosulfato de sodio 0.1 N.

#### 4.2.4 Materiales y equipos

1. pH-metro con electrodo combinado y escala que permita leer 0.05 unidades de pH.  
**Nota:** Calibre el equipo de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Si no tiene compensador automático de temperatura titule a 25±2°C.
2. Vaso de titulación: El tamaño y la forma dependen de los electrodos y tamaño de la muestra.

3. Agitador magnético.
4. Pipeta volumétrica.
5. Balones volumétricos.
6. Bureta.

#### 4.2.5 Reactivos

Agua libre de dióxido de carbono: Prepare todos los reactivos y diluya las muestras con agua destilada recientemente hervida durante 15 minutos y enfriada a temperatura ambiente. El pH final del agua debe ser mayor o igual a 6 y la conductividad ser menor de 2 mhos/cm

Solución de ftalato ácido de potasio aproximadamente 0,05 N: Pese 10,2100 g de ftalato ácido de potasio, que hayan sido previamente secados a 110°C durante (2) horas, transfíralos a un frasco volumétrico de un litro y diluya hasta la marca.

Solución de NaOH 0,1 N: Disuelva 4 gr. de NaOH en 100 mL de agua destilada; enfríe y diluya o a un litro con agua destilada.

Peróxido de hidrógeno al 30%

**Solución de fenolftaleína:** Disuelva 100 mg de fenolftaleína en 100 mL de una mezcla etanol-agua 1:1.

**Solución de metil naranja:** Disuelva 100 mg de naranja de metilo en 100 mL de agua destilada.

**Solución de azul de bromofenol:** Disuelva 100 mg de azul de bromofenol en 100 mL de agua destilada

**Tiosulfato de sodio 0,1 N:** Disuelva 25 gr. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y diluya a un litro con agua destilada.

Estandarización de la Solución de NaOH

1. Tome una alícuota de la solución estándar de ftalato ácido de potasio
2. Titule con la solución de NaOH hasta el punto de inflexión que puede ser obtenido a pH 8,7.

$$\text{Normalidad del NaOH} = \frac{A \times B}{C}$$

A: mL de solución de ftalato

B: Normalidad de la solución de ftalato

C: mL NaOH consumidos en la titulación

Ajuste la normalidad de la solución a 0,1.

$$1 \text{ ml de NaOH } 0,1 \text{ N} = 5 \text{ mg de CaCO}_3$$

Solución estándar de hidróxido de sodio 0,02 N: Diluya 200 mL de NaOH 0,1 N a un litro, almacene en frasco de polietileno.

Estandarice de nuevo la solución, usando 15 mL de solución de ftalato; titule hasta el punto de inflexión y luego calcule la normalidad con la formula anterior.

$$1 \text{ ml de NaOH } 0,02 \text{ N} = 1 \text{ mg de CaCO}_3$$

#### 4.2.6 Procedimiento

##### Selección del tamaño de la muestra

El rango de acidez encontrado en aguas residuales es muy grande; por lo tanto, no se puede definir un tamaño de muestra y normalidad de la base titulante. Si es necesario haga titulaciones preliminares, iniciando con 20 ml, para determinar el tamaño óptimo de muestra y la normalidad de titulante.

Usando un volumen suficiente de titulante (20 mL o menos en una bureta de 50 mL) se obtiene una buena precisión, mientras el volumen de muestra es suficientemente pequeño para permitir un punto final claro y definido. Para muestras que contienen una acidez menor de 1000 mg/L como CaCO<sub>3</sub>, se selecciona un volumen con menos de 50 mg de acidez como CaCO<sub>3</sub> equivalente y se titula con NaOH 0,02 N.

Si la acidez es superior a 1000 mg/L como CaCO<sub>3</sub>, tome un volumen que contenga una acidez inferior a 250 mg como CaCO<sub>3</sub> y titule con NaOH 0,1 N.

##### Titulación con indicadores

1. Seleccione el tamaño de la muestra y la normalidad del titulante de acuerdo con lo descrito en el tamaño de muestra
2. Ajuste la muestra a temperatura ambiente.
3. Tome una alícuota con una pipeta volumétrica.
4. Si el cloro residual está presente, adicione una gota de tiosulfato 0,1 N.
5. Adicione dos gotas de indicador metil naranja (MN) o azul de bromofenol (AB) y titule sobre una superficie blanca, con NaOH 0,02 N hasta que el indicador vire de rojo a amarillo (pH 3,7 aproximadamente) con MN o de amarillo a azul para el AB. Si en el momento de adicionar el indicador la solución se torna amarilla para el MN o azul para el AB, no es necesario titular. Entonces se determina la acidez con fenolftaleína sobre otra muestra.
6. Acidez a la fenolftaleína: Siga el mismo procedimiento anterior, cambiando el indicador por fenolftaleína titulando hasta que el indicador cambie de incoloro a rosa (pH aproximadamente 8,3).
7. Caliente otra muestra hasta ebullición durante un minuto y titule en caliente con fenolftaleína como indicador.

##### Titulación potenciométrica

1. Enjuague el electrodo y el vaso de titulación con agua destilada y seque.
2. Seleccione el tamaño de la muestra y la concentración del titulante.
3. Con una pipeta volumétrica mida la alícuota a titular.
4. Tome el pH de la muestra.
5. Adicione el NaOH en incrementos de 0,5 mL, agite vigorosamente después de cada adición con ayuda del agitador magnético y lea el pH. Continúe la adición del titulante hasta que se registre un pH > 9.
6. Construya una curva de titulación, trazando el pH de cada punto, contra los mL de titulante, busque el punto de inflexión.
7. Determine la acidez de la muestra a un pH específico utilizando la curva de valoración para tomar el volumen consumido en la valoración y con este volumen determine la acidez.
8. Titulación potenciométrica a pH 3,7 u 8,3:

9. Tome con pipeta volumétrica la cantidad de muestra y mida el pH inicial. Titule adicionando pequeñas cantidades de NaOH 0,02N y agitando con agitador magnético titule hasta el pH seleccionado (3,7 u 8,3), sin registrar los valores de pH intermedio.
10. Cuando se aproxime el punto final, adicione pequeñas cantidades de titulante y espere a que el pH del equilibrio sea alcanzado antes de la próxima adición.
11. Caliente otra muestra hasta ebullición durante un minuto y titule en caliente hasta pH 8,3.

#### Tratamiento con peróxido en caliente:

1. Transfiera una alícuota de la muestra a un erlenmeyer, mida el pH, si está por encima de 4 bájelo adicionando cinco mL de  $H_2SO_4$  0,02N.
2. Retire los electrodos. Adicione cinco gotas de peróxido de hidrógeno al 30% y caliente por tres a cinco minutos; enfríe a temperatura ambiente y titule con la solución estándar de NaOH 0,02N hasta pH 8,3.

#### Unidades de medida

La acidez se expresa en mg/l de  $CaCO_3$   
 Peso equivalente de  $CaCO_3 = 100$  mg

#### 4.2.7 Cálculos:

$$Acidez \left\langle \frac{mg \text{ CaCO}_3}{l} \right\rangle = \frac{((A \times B) - (C \times D)) \times 50.000}{ml_{muestra}}$$

A: mL de NaOH gastados en la titulación.

B: Normalidad del NaOH.

C: mL de  $H_2SO_4$  adicionados (en el tratamiento con peróxido)

D: Normalidad del  $H_2SO_4$ .

#### Reporte el pH del punto final:

Acidez a pH \_\_\_\_\_ = mg  $CaCO_3$ /L . Un valor negativo indica alcalinidad.

Reporte la acidez así:

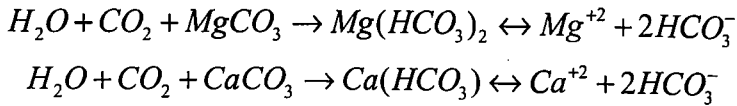
pH=3,7	a.M =	ácidez mineral	(1)
pH=8,5	a.T = a.M + a.CO2 + a.SH	ácidez total	(1+2+3)
pH=8,5	a.Fcaliente = a.M + a.SH		(1+2)
	a.CO2 = a.T - a.Fcaliente	ácidez por ácidos débiles	(1+2+3-1-2=3)
	a.SH = a.Fcaliente - a.M	ácidez debida a sales hidrolizables	(1+2-1=2)

### 4.3 Alcalinidad. Método de titulométrico

#### 4.3.1 Aspectos generales

La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar ácidos.

La alcalinidad de la mayor parte de los recursos acuíferos naturales es causada por las sales de bicarbonato disueltos, que se forma por la acción del CO<sub>2</sub> sobre los materiales básicos:

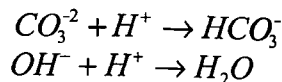


Otras sales débiles como silicatos, fosfatos, boratos, también pueden contribuir en pequeñas cantidades a la alcalinidad. En la Figura 4.1 se muestran los diferentes tipos de alcalinidad. Algunos ácidos orgánicos poco resistentes a la oxidación biológica forman sales que aumentan la alcalinidad en las aguas contaminadas y en estado anaerobio, se pueden producir sales de ácidos débiles tales como propiónico, acético e hidrosulfúrico que pueden contribuir a la alcalinidad. En otros casos los hidróxidos y el amoníaco también pueden contribuir a la alcalinidad total. Aunque son muchos los materiales que pueden contribuir a la alcalinidad, en aguas naturales o tratadas; ésta es primariamente una función del contenido de Carbonatos, Bicarbonatos e Hidróxidos.

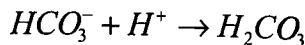
#### 4.3.2 Fundamento teórico

Se hace una titulación de la muestra hasta un pH de 3,7 (cambio del metil naranja); en esta titulación se determina la alcalinidad total correspondiente; causada por carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, o las combinaciones de estos en la muestra.

Para muestras con pH por encima de 8,3, la titulación se hace en dos etapas: En una primera etapa, se titula la muestra hasta pH 8,3 o hasta el cambio de la fenoltaleína; en este punto se neutralizan hidróxidos y se dá la conversión de carbonatos en bicarbonatos según la siguiente reacción.



En una segunda fase, se titula hasta pH 3,8; (cambio del metil naranja), que corresponde al pH de neutralización de los bicarbonatos en ácido carbónico.



Cuando la alcalinidad se debe enteramente al contenido de carbonato o bicarbonato, el pH en el punto de equivalencia se determina en función de la concentración de CO<sub>2</sub> en esta fase. La concentración de CO<sub>2</sub> depende de las especies de carbonato total originalmente presentes en la muestra.

#### 4.3.3 Muestreo y almacenamiento

Las muestras se deben recoger en botellas de polietileno o vidrio borosilicato y conservar a baja temperatura; llene las botellas por completo y tape herméticamente. Dado que las muestras de aguas residuales pueden estar sujetas a la acción microbiana y a pérdida o ganancia de CO<sub>2</sub> u otros gases cuando se exponen al aire, la determinación debe realizarse sin demora, preferiblemente el primer

día. Si se sospecha la presencia de alguna actividad biológica, se debe realizar el análisis dentro de las seis primeras horas; evite la agitación de la muestra y su exposición prolongado al aire.

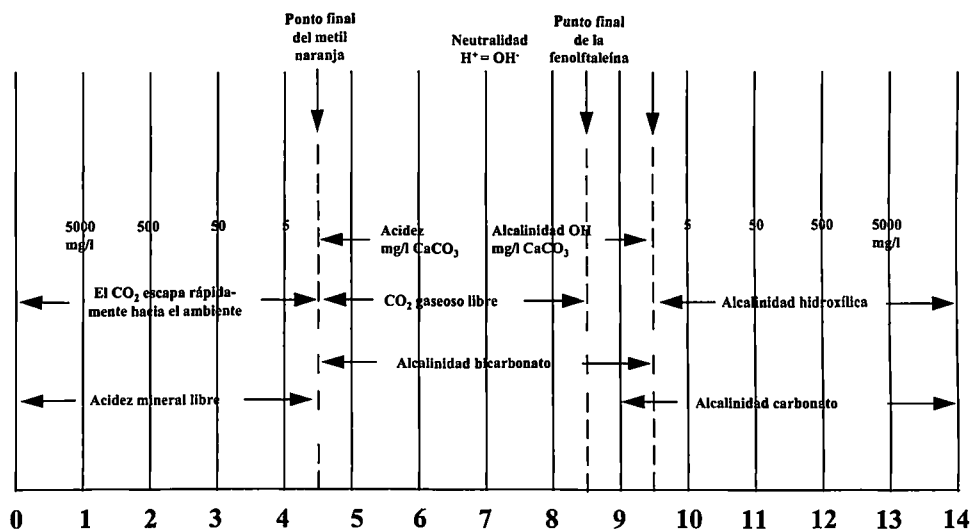


Figura 4.1. Acidez y los diferentes tipos de alcalinidad según los rangos de pH

#### 4.3.4 Materiales y equipos

1. pH-Metro con electrodo combinado y escala que permita leer 0.05 Unidades de pH. Calibre el equipo de acuerdo con las construcciones del fabricante, si no se tiene, compensador automático de temperatura, titule a  $25 \pm 2$  °C.
2. Vaso de titulación: El tamaño y la forma dependen de los electrodos y tamaño de la muestra.
3. Agitador magnético
4. Pipetas volumétricas
5. Balones volumétricos.
6. Buretas de borosilicato o plástico.

#### 4.3.5 Reactivos

1. Carbonato de Sodio tipo reactivo.
2. Solución de ácido Sulfúrico 0.1 N: Tome 2,8 mL de  $H_2SO_4$  concentrado (96% y 1.84 de densidad), calidad analítica y páselos a un balón volumétrico de 1000 mL, el cual contiene 400 mL de agua destilada, diluya hasta la marca con agua destilada.
3. Solución indicadora verde de bromocresol: Indicador pH 4,5. Disuelva 100 mg de púrpura de verde de bromocresol, sal sódica, en 100 mL de agua destilada.
4. Solución de Fenolftaleína: Disuelva 100 mg de fenolftaleína en 100 mL de una mezcla etanol-agua 1:1.
5. Solución de Metil Naranja: Disuelva 100 mg de naranja de metilo en 100 mL de agua destilada.

6. Tiosulfato de Sodio 0,1 N: Disuelva 25 gr. de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O en agua destilada, diluya a un litro con agua destilada.

### Estandarización de la Solución

1. Seque 2,3 gr. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> estándar primario a 250 °C durante 4 horas, enfríe en un desecador.
2. Pese con exactitud 40 a 50 mg de carbonato de sodio seco, en un erlenmeyer de 250 mL, disuélvalos en 100 mL de agua destilada hervida y fría; titule potenciométricamente hasta pH 5. Eleve los electrodos, enjuague con agua destilada, y hierva la solución durante tres minutos; para expulsar el CO<sub>2</sub>, cubriendo el erlenmeyer con un vidrio de reloj.
3. Enfríe a temperatura ambiente y continúe la titulación hasta el punto de inflexión.
4. Titulación con indicador: adicione 2 gotas de metil naranja, titule con el ácido desde la bureta con agitación constante. A cada adición de ácido aparece un color rosado que pronto cambia a amarillo a cuanto más tarde en aparecer el color amarillo, menos cantidad de ácido debe adicionar. La valoración termina en momento en que una gota de ácido cambia el color del indicador de amarillo a naranja.

$$N_{H_2SO_4} = \frac{mg_{Na_2CO_3}}{53 \times V}$$

V: Volumen de ácido gastados en la titulación.

Ajuste la normalidad del ácido a 0.1

1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N = 5 mg de CaCO<sub>3</sub>

Ácido Sulfúrico 0,02 N: Diluya 200 mL de la solución de ácido estándar 0,100 N hasta 1000 mL con agua destilada.

#### 4.3.6 Procedimiento

Tamaño de la muestra: Para definir el tamaño de la muestra, se sigue el mismo procedimiento utilizado para la acidez, teniendo en cuenta que el titulante es el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para alcalinidad baja titule 200 mL de muestra con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 N; utilice una bureta de 10 mL.

#### Cambio de color: Indicadores.

- **Alcalinidad a la fenolftaleína.**

Seleccione el tamaño de muestra apropiado y la normalidad del titulante, (generalmente se toman 50-100 mL de muestra y titule con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 N). Ajuste la muestra a la temperatura ambiente, si la muestra contiene cloro residual libre, adicione 0.05 mL (1 gota de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 0,1 N). Adicione dos gotas de fenolftaleína y titule hasta cambio de color.

- **Alcalinidad Total con Metil Naranja.**

Adicione dos gotas de indicador en la misma muestra que tituló con fenolftaleína, continúe la titulación hasta cambio de color, de amarillo a naranja (pH 3,7).

### 4.3.7 Titulación Potenciométrica.

1. Seleccione el tamaño de la muestra. Viértala en un beaker, mezcle con agitador magnético y determine el pH.
2. Adicione el  $H_2SO_4$  0,02 N desde una bureta, con incrementos de 0,5 mL, determine el pH continúe la titulación hasta pH 3,7.
3. Construya la curva de titulación de pH vs. mL de  $H_2SO_4$  adicionados. Determine el punto de inflexión.
4. Tome el volumen en el punto de inflexión para calcular la alcalinidad total de la muestra.

### Titulación Potenciométrica de alcalinidad baja.

1. Para alcalinidades menores de 20 mg /L de  $CaCO_3$  titulen 200 mL de muestra con  $H_2SO_4$  0,02 N utilizando una microbureta de 10 mL.
2. Detenga la titulación a un pH de 4,3 a 4,7 y registre el volumen exacto de titulante.
3. Añada más titulante hasta reducir el pH exactamente en 0,3 unidades, registre de nuevo el volumen.

### 4.3.8 Cálculos

Alcalinidad Total a pH 3,7 o el cambio de color de metil naranja.

$$Alcalinidad \left\langle \frac{mg \text{ CaCO}_3}{l} \right\rangle = \frac{A \times B \times 50.000}{ml_{muestra}}$$

A: Volumen de ácido gastados en la titulación

B: Normalidad del ácido

Reporte el pH del punto final así:

Alcalinidad a pH \_\_\_\_ = \_\_\_\_\_ mg de  $CaCO_3$  /L,

Indique si el pH corresponde a un punto de inflexión de la curva.

Para alcalinidades bajas.

$$Alcalinidad \text{ Total} \left\langle \frac{mg \text{ CaCO}_3}{l} \right\rangle = \frac{(2B \times C) \times N \times 50.000}{ml_{muestra}}$$

B: mL de titulante para el primer pH registrado

C: mL totales de titulante para alcanzar el pH inferior en 0.3 unidades

N: Normalidad del ácido

**Cálculo de relaciones de alcalinidad.**

1. Se asume que la alcalinidad se debe a la presencia de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos.



2. Se presume además la incompatibilidad de hidróxidos y bicarbonatos.
3. Se analizan los volúmenes gastados para la titulación con fenolftaleína y metil naranja.

Tomando como  $V_1$  el volumen gastado hasta el cambio de la fenolftaleína (pH 8,3) y  $V_2$  el volumen gastado desde el cambio de la fenolftaleína hasta el de metil naranja (pH 3,7); se tienen las siguientes relaciones:

$V_1 > V_2$  Alcalinidad debido a la presencia de hidróxidos y carbonatos

$V_1 = V_2$  Alcalinidad debido a la presencia de carbonatos.

$V_1 < V_2$  Alcalinidad debido a carbonatos y bicarbonatos.

El volumen para el cálculo de cada una de las reacciones se da en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Volúmenes para el cálculo de los componentes de la alcalinidad

	HIDRÓXIDOS	CARBONATOS	BICARBONATOS
$V_1 > V_2$	$V_1 - V_2$	$V_2$	
$V_1 = V_2$		$2V_2$	
$V_1 < V_2$		$2V_1$	$V_2 - V_1$

#### 4.4. Dureza. Método Titulométrico

##### 4.4.1 Aspectos Generales

La dureza total del agua se define como la suma de las concentraciones de los iones calcio y magnesio. Originalmente el término dureza se entendió como una medida de la capacidad del agua para precipitar el jabón. Químicamente la dureza del agua es una propiedad causada por la presencia de cationes metálicos bivalentes y se manifiesta por su reacción con el jabón para formar precipitados y con ciertos aniones para formar incrustaciones.

La dureza se mide en grados de dureza alemanes °DH, o en mg/L de CaCO<sub>3</sub>. (1 °DH=10 mg de CaO/L)

Las aguas se clasifican por su dureza según la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Clasificación de las aguas según la dureza

DUREZA	mg/L de CaCO <sub>3</sub>	TIPO DE AGUA
0-75		Suave
75-150		Agua poco dura
150-300		Agua dura
Más de 300		Agua muy dura

Los principales iones causantes de la dureza son el calcio y el magnesio. Los iones hierro y aluminio se consideran también causantes de dureza, pero su solubilidad al pH del agua natural es tan limitada, que sus concentraciones se consideran despreciables.

La dureza varía de un lugar a otro. Se origina por contacto de agua con el suelo de formación rocosa y en áreas donde la capa del suelo es gruesa y hay calizas presentes, por esto refleja la naturaleza de las formaciones geológicas con las que ha tenido contacto.

### Tipos de dureza

La dureza se clasifica con respecto a:

1. Los iones metálicos en: dureza de calcio y de magnesio.
2. Los aniones asociados con los iones metálicos: dureza carbonatada y no carbonatada.

La alcalinidad de los carbonatos y los bicarbonatos se considera la dureza carbonatada.

Si la dureza y la alcalinidad se expresan en términos de mg de  $\text{CaCO}_3$ , se puede observar la siguiente relación:

Cuando la alcalinidad es menor que la dureza total: La dureza carbonatada es igual a la alcalinidad.

Dureza no carbonatada = Dureza total - Dureza carbonatada.

Cuando la alcalinidad es mayor o igual que la dureza total: La dureza carbonatada es igual a la dureza total.

La dureza no carbonatada (o permanente) no se puede remover o precipitar por acción del calor.

La dureza no carbonatada se debe a los cationes asociados con aniones sulfatos, cloruros y nitratos.

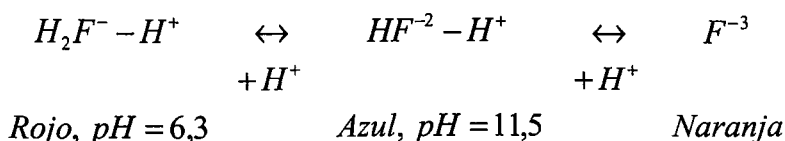
**Dureza aparente:** las aguas saladas aportan grandes cantidades de iones sodio y presentan una acción con el jabón similar a la dureza, debido al efecto del ión común. Este efecto es denominado dureza aparente.

#### 4.4.2 Fundamento teórico

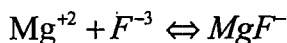
Algunos compuestos orgánicos nitrogenados, forman con los iones metálicos, complejos internos o quelatos que sirven para la determinación cuantitativa de los metales. Estos compuestos orgánicos se llaman complexonas y las determinaciones se denominan valoraciones complexométricas.

El ácido etilendiaminotetracético (EDTA o TITRIPLEX III) ha sido uno de los compuestos que más se han utilizado en valoraciones complexométricas. Éste forma con muchos metales sales solubles de complejos internos. En este caso, el metal sustituye los átomos de hidrógeno de los carboxilos  $-\text{COOH}$ , y se liga por un enlace de coordinación con los átomos de nitrógeno.

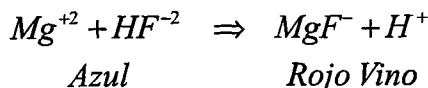
Se titula la dureza total con EDTA a pH 10, en presencia de negro de eriocromo-T como indicador. Este es un colorante triácido el cual funciona como indicador ácido-base con dos cambios de color:



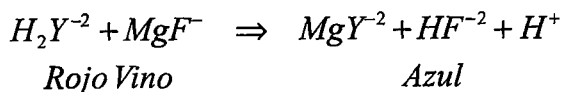
De estas tres formas sólo la  $\text{F}^{-3}$  produce compuestos no ionizables con los metales alcalinotérreos.



La constante de equilibrio de esta reacción es tan grande ( $K = 10^7$ ) que en el rango de pH 8-10 la forma azul  $\text{HF}^{-2}$  es transformada en el complejo de magnesio de color rojo vino.



Por la adición de EDTA a tal solución, los iones magnesio los cuales forman con el EDTA un complejo más estable, son desplazados del complejo indicador y el color cambia inmediatamente a azul.



Durante la titulación de la dureza del agua con EDTA, este último se combina primero con los iones calcio libre, luego con los iones magnesio y finalmente en el punto final, el EDTA desplaza el magnesio del complejo magnesio-indicador ocasionando un cambio de color del rojo vino al azul.

Como es necesario que el ión magnesio reaccione con el indicador, es generalmente adicionado a la solución de EDTA antes de la estandarización para eliminar la necesidad de hacer un blanco de corrección. El pH es especialmente importante en esta titulación siendo un valor aproximado de 10 el más satisfactorio. A un pH mayor, el magnesio puede ser precipitado como hidróxido y también el ión azul  $\text{HF}^{-2}$  es parcialmente convertido en el ión naranja  $\text{F}^{-3}$ . A un pH menor el ión magnesio y el indicador están muy débilmente unidos para mantener el complejo rojo  $\text{MgF}^{-}$  hasta el punto de equivalencia.

#### 4.4.3 Muestreo y almacenamiento

Las muestras no requieren conservación y pueden ser almacenadas hasta por 7 días.

#### 4.4.4 Interferencias

Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales débiles o indiferenciados, o provocando un consumo estequiométrico de EDTA. Esta interferencia se reduce adicionando algunos inhibidores antes de la titulación. El Mg-EDTA secuestra selectivamente a los metales pesados y libera magnesio en la muestra. La Tabla 4.3 muestra el uso de inhibidores para cada uno de los metales. Está basada en el uso de 25 ml de muestra diluida a 50 con agua destilada.

Las materias orgánicas coloidales también pueden interferir en el punto final. Se elimina esta interferencia mediante evaporación de la muestra por secado en un baño de vapor y calentamiento en la mufia a 550 °C hasta que se produzca la oxidación completa de la materia orgánica. Diluya el residuo en 20 mL de HCl 1N y neutralice a pH 7 con NaOH 1N, complete hasta 50 con agua destilada, enfríe a temperatura ambiente y continúe de acuerdo con el procedimiento general.

Tabla 4 3. Concentración máxima de interferencia según el inhibidor

SUSTANCIA	Concentración máxima en la interferencia (mg/L)	
	Inhibidor I	Inhibidor II
Aluminio	20	20
Bario	*	*
Cadmio	*	20
Cobalto	más de 20	0.3
Cobre	más de 20	20
Hierro	más de 20	5
Plomo	*	20
Manganeso (+2)	*	1
Níquel	más de 20	0.3
Estroncio	*	*
Zinc	*	200
Polifosfato	*	10

\* Titulación en dureza.

#### 4.4.5 Material y equipo

1. Balanza analítica
2. Buretas
3. Pipetas volumétricas
4. Balones volumétricos
5. Erlenmeyer

#### 4.4.6 Reactivos

##### Solución tampón

- a. Disuelva 16,9 gr. de cloruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) en 143 mL de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), añada 1,25 gr. de sal de magnesio de EDTA y diluya hasta 250 con agua destilada.
- b. Si no se dispone del Mg de EDTA, disuelva 1,179 gr. de sal disódica de EDTA, 780 mg de sulfato de Magnesio Heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), o 640 mg de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 50 mL de agua destilada.

Esta solución se adiciona a la solución preparada con 16,9 gr. de cloruro de amonio y 143 mL de hidróxido de amonio y se diluye hasta 250 mL con agua destilada.

Estas soluciones deben conservarse en frascos de plástico o vidrio de borosilicato, por un período no mayor de un mes. Se deben tapar herméticamente para evitar pérdidas de  $\text{NH}_3$  o absorción de  $\text{CO}_2$ .

1. Hidróxido de amonio grado reactivo

##### Agentes acomplejantes:

2. Inhibidor I: Cianuro de sodio  $\text{NaCN}$ , se utiliza de la siguiente manera: ajuste la muestra ácida a pH 6 o más con  $\text{NaOH}$  0,1N, adicione 250 mg de  $\text{NaCN}$ , luego añada tampón suficiente para obtener un pH de 10.

**Nota:** El cianuro sódico es extremadamente tóxico, deben tenerse cuidados extremos en la manipulación. Cuando se utiliza este inhibidor, antes de desecharse la muestra debe diluirse con bastante agua para asegurar que no queda ácido capaz de liberar cianhídrico tóxico volátil.

- Inhibidor II : Disuelva 5 gramos de Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O o 3,7 gr. de Na<sub>2</sub>S· 5H<sub>2</sub>O en 100 mL de agua destilada. Evite el contacto con el aire por medio de un tapón hermético de caucho. Este inhibidor se deteriora por oxidación del aire y produce un precipitado de sulfuro que oscurece el punto final cuando existen concentraciones apreciables de metales pesados. Emplee un mL.

#### Indicadores:

- Negro de eriocromo T: Disuelva 0,5 de indicador en 100 mL de trietanolamina. Agregue 2 gotas por 50 mL de solución a titular.
- Tabletas tampón indicadoras: Estas se adquieren comercialmente y llevan incorporado el indicador.
- EDTA 0,01M: Pese 3,723 g de EDTA (sal disódica del ácido etilendiamino tetracético dihidratado) grado reactivo analítico, disuélvalos en agua destilada y afore a 1.000 mL con agua destilada. **Esta solución debe conservarse en recipientes plásticos.**
- Solución de calcio estándar: Pese 1,000 gr. de CaCO<sub>3</sub> anhidro, calidad analítico, en un erlenmeyer de 500 mL, añada HCl 1 + 1 hasta disolución total. Añada 200 mL de agua destilada y caliente hasta ebullición para expulsar el CO<sub>2</sub>. Enfríe, añada unas gotas de indicador rojo de metilo y ajuste el color naranja intermedio, agregando según se requiera NH<sub>4</sub>OH 3N ó HCl 1 + 1 .
- Pase cuantitativamente la solución a un balón volumétrico de 1000 mL y afore con agua destilada. Esta solución tiene una concentración de 1000 mg/ l de CaCO<sub>3</sub> equivalente a una concentración 0,01M

#### Estandarización de la solución de EDTA:

- Tome una alícuota de la solución de CaCO<sub>3</sub> 0,01M de 10 mL pásela a un erlenmeyer y complete hasta 100 con agua destilada.
- Adicione 1-2 mL de solución tampón (hasta pH 10).
- Añada dos gotas de indicador negro de eriocromo y títule con la solución de EDTA, hasta viraje del indicador de rojo vino a azul

$$M_{EDTA} = \frac{A \times B}{C}$$

A: Alícuota de solución de CaCO<sub>3</sub>

B: Molaridad de la solución

C: Volumen de EDTA consumidos en la titulación

#### 4.4.7 Procedimiento

Pretratamiento de las muestras de aguas contaminadas y residuales: Se sigue el procedimiento indicado en la eliminación de interferencias

**Titulación de la muestra para muestras con dureza alta:**

1. Tome una alícuota (que requiera menos de 15 mL de EDTA en la titulación).
2. Diluya hasta 50 mL con agua destilada
3. Adicione 1-2 mL de solución tampón (hasta pH aproximado de 10)
4. Adicione 2 gotas de indicador
5. Titule con EDTA hasta cambio de color, de rojo vinoso a azul.
6. Realice la titulación cinco minutos después de la adición de la solución tampón.
7. Realice un blanco con agua destilada.

En caso de no presentarse el cambio de color, es necesario adicionar un inhibidor.

**Titulación de la muestra para muestras con dureza baja:**

1. Tome 100 mL de muestra,
2. Adicione cantidades proporcionales de tampón, inhibidor e indicador
3. Titule con la solución de EDTA.
4. Realice un blanco con agua destilada.
- 5.

**4.4.8 Cálculo**

$$DUREZA \left\langle \frac{\text{mg CaCO}_3}{l} \right\rangle = \frac{(A - B) \times M \times 100.000}{ml_{muestra}}$$

A: Volumen de EDTA utilizados en la titulación de la muestra

B: Volumen de EDTA para la titulación del blanco

M: Molaridad de la solución de EDTA.

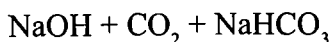
Cuando se reemplaza el negro de eriocromo-T por tabletas tampón indicadoras, se reemplaza la solución buffer por solución de hidróxido de amonio (1 mL generalmente es suficiente) y el cambio de color es de rojo vinoso a un verde.

**4.5 Determinación de dióxido de carbono libre. Método Titulométrico****4.5.1 Aspectos generales**

Las aguas superficiales contienen normalmente menos de 10 mg de dióxido de carbono libre (CO<sub>2</sub>) por litro; aunque algunas aguas subterráneas pueden superar fácilmente esas concentraciones. El contenido de CO<sub>2</sub> de un agua puede contribuir significativamente a la corrosión.

**4.5.2 Fundamento teórico**

El CO<sub>2</sub> libre reacciona con el NaOH para formar el bicarbonato de sodio



La titulación puede hacerse potenciométricamente hasta pH 8,3 o utilizando fenolftaleína como indicador.

#### 4.5.3 Muestreo y almacenamiento

Se deben tener extremas precauciones en la toma de la muestra, entre ellas, evitar el contacto con el aire y en lo posible realizar el análisis en el sitio de muestreo. Para la toma de la muestra se debe sumergir la botella, llenarla y eliminar las burbujas de aire, si no se realiza el análisis en el sitio, se debe realizar lo antes posible y almacenar la muestra a una temperatura cercana a la de recolección.

#### 4.5.4 Interferencias

Los cationes y aniones que alteran cuantitativamente el equilibrio normal del CO<sub>2</sub> carbonato, interfieren en la determinación entre ellos los iones metálicos que precipitan en solución alcalina, las bases débiles como el amoníaco y las aminas, sales de ácidos débiles y bases fuertes como boratos, nitratos, fosfatos, silicatos y sulfuros.

#### 4.5.5 Material y equipo

1. pH-metro
2. Agitador magnético
3. Vasos de titulación
4. Pipetas volumétricas

#### 4.5.6 Reactivos

Los mismos que se utilizan en la determinación de la acidez.

#### 4.5.7 Procedimiento

1. Mida 100 ml de muestra
2. Adicione 2-3 gotas de fenolftaleína
3. Titule con solución de NaOH hasta la aparición de un color rosa. **Si realiza la titulación potenciométricamente, titule hasta pH 8,3**

#### 4.5.8 Cálculos

$$CO_2 \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{A \times N \times 44.000}{ml \text{ de muestra}}$$

A: ml de NaOH consumidos en la titulación

N: Normalidad de la solución de NaOH

## CAPÍTULO 5

### ANIONES Y CATIONES

#### 5.1 Determinación de cianuros. Método electrodo de ión selectivo

##### 5.1.1 Aspectos generales

El efecto tóxico de concentraciones aún muy bajas de algunas formas de cianuros sobre la vida acuática y la biota de proceso de tratamientos de aguas residuales, hacen de esta determinación, una de las más importantes dentro de la caracterización de vertimientos líquidos industriales.

Los cianuros provenientes de procesos industriales pueden estar presentes en un desecho como: cianuros simples  $A(CN)_x$ , donde A es el ión cargado positivamente (catión) y x es el número de grupos CN necesarios para neutralizar la carga positiva de A; y los cianuros complejos  $AyM(CN)_x$ , donde A es un catión, M un metal pesado, ( $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ag^+$ , .etc.) y x es la suma del estado de oxidación de A y M. En estos cianuros complejos el anión es el grupo  $M(CN)_x^-$ . La toxicidad de los cianuros complejos depende de la constante de disociación; es así como los cianuros complejos de plomo, zinc, cadmio y los cianuros alcalinos complejos tienen un alto grado de toxicidad, ya que ellos en solución acuosa se disocian fácilmente; el grado de disociación aumenta al disminuir la concentración y el pH. En cambio los cianuros complejos de plata, oro, níquel o cobalto, en solución acuosa tienen pequeño porcentaje de disociación.

Los cianuros complejos de hierro, son muy estables y no son tan tóxicos en la oscuridad, sin embargo, pueden ser descompuestos fotolíticamente, liberando HCN que es un gas tóxico. Esta descomposición por la luz solar, depende de factores como tiempo, mezclas, transparencias, velocidad de flujo y descomposición bacteriana de cianuros. El método del electrodo de ión selectivo es recomendable para concentraciones de 0,05 a 10 mg/L.

##### 5.1.2 Muestreo y almacenamiento

Las muestras deben ser recolectadas en un frasco plástico de un litro de capacidad o mayor. Para los cianuros totales las muestras se deben alcalinizar con NaOH hasta pH >12, refrigerar en la oscuridad hasta por 14 días; pero si hay presencia de sulfuros sólo puede almacenarse hasta por 24 horas. Los agentes oxidantes como el cloro, descomponen la mayoría de los cianuros, si están presentes se añade 0,1 gr. de arsenito sódico  $NaAsO_2/L$ .



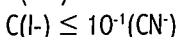
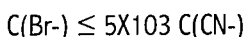
Los productos de sulfuro oxidados transforman rápidamente el  $\text{CN}^-$  en  $\text{SCN}^-$ ; especialmente a pH elevado, adicione acetato de plomo o, si la concentración de sulfuros es muy alta, carbonato de plomo. Se debe filtrar la muestra antes de alcalinizar la solución para almacenarla.

Los aldehídos transforman los cianuros en ciahidrinas. Los tiempos de contacto prolongados entre cianuros y aldehídos y la proporción mayor de aldehídos respecto del cianuro dan lugar a pérdidas mayores de cianuros que no son reversibles durante el análisis. Cuando se sospecha la presencia de aldehídos, se debe estabilizar la solución con NaOH en el momento de recolectar la muestra y adicionar 2 ml de solución de etilendiamina al 3,5% por cada 100 ml de muestra. Para analizar CNCl, se debe recolectar una muestra aparte y omitir la adición del NaOH porque el CNCl se transforma rápidamente en  $\text{CON}^-$  a pH elevados.

### 5.1.3 Interferencias

Según las especificaciones del fabricante, el electrodo de ión selectivo para cianuros presenta las siguientes interferencias:

La concentración de cloruros debe ser  $\leq 10^6$  veces la concentración de cianuros.



Los sulfuros y los complejos de plata deben estar ausentes.

Cuando sea necesario eliminar interferencias, se debe hacer una destilación al vacío de la muestra acidificada, absorbiendo el HCN destilado en solución de NaOH.

### 5.1.4 Material y equipo

1. Medidor de iones Ión Meter 692
2. Agitador magnético
3. Electrodo Selectivo de Cianuros
4. Electrodo de Referencia.
5. Vasos de titulación

### 5.1.5 Reactivos

1. Solución ISA (Amortiguadora): NaOH 0,1M: Pese 4 gr. de NaOH, disuelva en agua destilada y diluya a un litro.
2. KCl 3M: Pese 223,68 gr. de KCl puros, disuelva en agua destilada y diluya a un litro
3. Solución Standard de Cianuros de 1000 mg CN/L (0,0386N): Pese 2,51 gr. de KCN, adicione 2 gr. de KOH, páselos a un balón volumétrico de 1000, disuelva con agua destilada y diluya a un litro.

(Recuerde que el cianuro es muy tóxico, evite inhalación o contacto con la piel).

### Estandarización de la solución de KCN.

1. Mida 10 ml de solución de KCN (el KCN es muy tóxico)
2. Adicione 25 ml de solución de  $\text{AgNO}_3$  0,05N estándar,
3. Adicione 2 a 3 ml de solución indicadora de alumbre férrico

4. Titule con una solución de KSCN 0,05N con agitación fuerte, hasta la aparición de un color rojizo permanente.
5. Titule un blanco.

$$\text{Normalidad de KCN} = \frac{(A - B) \times N}{\text{ml de KCN}}$$

A: Volumen de KSCN gastados en la titulación del blanco

B: Volumen de KSCN gastados en la titulación de la solución de KCN

**NOTA:** Ajuste la concentración de la solución a 0.0386N

### Preparación de los patrones para la curva de calibración:

Diluya 10 ml de la solución estándar de cianuros a un litro. Concentración de la solución: 10 mg/L.

A partir de la solución anterior prepare patrones de 0,1 y 1 mg/L, diluyendo 1 y 10 ml hasta 100 con agua destilada.

#### 5.1.6 Procedimiento

##### 5.1.6.1 Preparación del Electrodo

1. Llene la cámara interna del electrodo de referencia con solución de NaOH 0,1M.
2. Conecte el electrodo de referencia y el electrodo selectivo al equipo.

##### 5.1.6.2 Curva de calibración

1. Mida 20 ml de cada una de las soluciones patrón
2. Adicione 20 ml de solución de NaOH 0,1M
3. Realice la calibración del equipo como se indica en el procedimiento general para el manejo del instrumento, teniendo en cuenta de hacer las mediciones a una temperatura y velocidad de agitación constante. Empiece la calibración con la solución más diluida.

**NOTA:** Entre cada medición enjuague el electrodo con agua destilada y séquelo cuidadosamente con papel suave.

##### 5.1.6.3 Análisis de la muestra

Una vez calibrado el equipo proceda a hacer la medición de la muestra:

1. Tome 20 ml de muestra
2. Adicione 20 ml de solución de NaOH 0,1M.
3. Enjuague los electrodos con un pequeño volumen de muestra
4. Sumerja los electrodos en la muestra
5. Determine la concentración por lectura directa, cuando se haya alcanzado el equilibrio.

**NOTA:** Se debe mantener una temperatura y velocidad de agitación igual a la que se tuvo con los patrones para la calibración del equipo.

#### 5.1.7 Cálculos

- 1 Cuando no se ha hecho una dilución previa de la muestra:

$$\text{CN}^- \left( \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = \text{Lectura tomada en el equipo}$$

1 Cuando se ha hecho dilución de la muestra:

$$CN^{-} \left\langle \frac{mg}{l} \right\rangle = \text{Lectura tomada en el equipo} * \text{Factor de dilución}$$

## 5.2 Determinación de cloro residual

### 5.2.1 Aspectos generales

La adición de cloro al agua se emplea para:

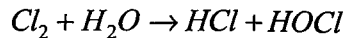
- Desinfección de las aguas.
- Control de olores y sabores
- Prevención del crecimiento de algas y microorganismos.

Un beneficio secundario es el mejoramiento de la calidad del agua como resultado de la reacción del cloro con compuestos como el hierro, manganeso, sulfuros; modificando sus características químicas. La cloración puede producir efectos adversos, los compuestos orgánicos clorados son carcinógenos, tales como el cloroformo que puede formarse. El cloro combinado con el amonio afecta la vida acuática. El cloro es un compuesto extremadamente activo que reacciona con un gran número de compuestos, como elementos reductores, nitrogenados y materia orgánica.

### 5.2.2 Reacciones del cloro en el agua

Básicamente podemos considerar dos tipos de reacciones del cloro en el agua que se producen en el siguiente orden:

Hidrólisis



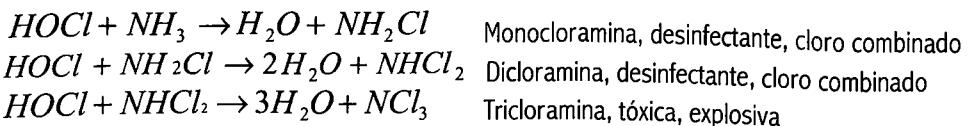
Al agregar cloro al agua, lo primero que ocurre es que éste se hidroliza para producir ácido hipocloroso y luego este se ioniza y se establece un equilibrio con el ion hipoclorito



A estos compuestos se les llama cloro libre el primero es un desinfectante muy activo, bactericida y el segundo ( $OCl^-$ ) muy pobre.

A continuación se producen reacciones de oxidación – reducción así:

- Cede uno o varios de los siete electrones periféricos para formar cloraminas con el amoniaco:



Las monocloraminas y dicloraminas son desinfectantes menos eficaces que el cloro libre, pero más estables, las tricloraminas son tóxicas y explosivas. El cloro puede aplicarse de tal forma que

el compuesto predominante se ácido hipocloroso, ion hipoclorito, monocloroaminas, dicloraminas o una combinación de las sustancias anteriores. El adicionar amoníaco para formar las cloraminas ocasiona un aumento en los costos de desinfección. La dosis de  $\text{NH}_3$  esta comprendida entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{1}{2}$  de la dosis en cloro, depende del pH y de la temperatura. Las cloraminas disminuyen el riesgo de la formación de trihalometanos en el agua.

**Con materia organica: son reacciones muy lentas**



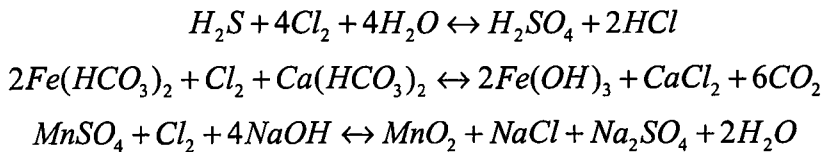
**Con fenoles:**



Con compuestos halogenados a partir de ácido fulvico, húmico, biomasa, desechos, algas



El cloro puede aceptar un electrón para completar los ocho periféricos, como cuando forma cloruros, son reacciones muy rápidas



Si se adiciona la cantidad de cloro suficiente para reaccionar con todos los compuestos reductores, cualquier cantidad adicional de cloro, destruirá las cloraminas y a partir de este punto empieza a aparecer cloro libre como HOCl y OCl<sup>-</sup> según el pH, y pequeñas cantidades de cloraminas, el HOCl sólo puede existir si no hay amonio presente.

El cloro utilizado por todas estas sustancias se define como "demanda de cloro" y es igual a la cantidad de cloro aplicada menos el cloro medido después de un determinado tiempo de contacto, y que se define como "cloro residual", que es el que lleva a efecto la desinfección, expresándose en mg/L.

El cloro residual puede existir en dos formas, como cloro combinado y como cloro libre.

La dosis de cloro ideal que se aplique al agua, debe ser la necesaria para destruir todos los organismos patógenos presentes en ella, antes de que sea consumida por la población.

Los principales problemas analíticos han sido la distinción entre las formas libre y combinada del cloro residual.

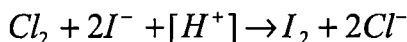
### 5.3 Determinación de cloro residual. Método yodométrico

#### 5.3.1 Fundamentos teóricos

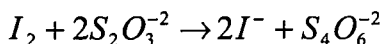
El cloro libera yodo libre de una solución de yoduro de potasio, a un pH de 8 o menor.

La cantidad de yodo liberado es equivalente a la de cloro. El yodo liberado se titula con solución estándar de tiosulfato de sodio, usando como indicador almidón. La reacción se efectúa preferiblemente a un pH de 3 o 4, porque el pH neutro puede causar la oxidación de algunos tiosulfatos a sulfatos.

Las reacciones que se efectúan son:



$I_2 + \text{almidón} \rightarrow \text{color azul (Indica presencia de cloro residual)}$



#### 5.3.2 Interferencias

Interfieren las formas oxidadas del manganeso y otros agentes oxidantes. Agentes reductores tales como sulfuros orgánicos. Aunque la titulación neutra minimiza el efecto interferente de los iones nitrito y férrico, se prefiere la titulación ácida porque algunas formas de cloro residual disponible combinado reaccionan a pH 7. Se recomienda usar solamente ácido acético para la acidulación, ya que el  $H_2SO_4$  incrementa las interferencias. Nunca utilice HCl.

**Concentración mínima detectable:** Este método es ideal para medir concentraciones mayores a 1 mg/L, pero no tiene exactitud en concentraciones menores, o en presencia de interferencias. En estos casos se recomienda el método de titulación amperométrica. La concentración mínima detectable es 40 mg/L.

#### 5.3.3 Muestreo y almacenamiento

El cloro es inestable en soluciones acuosas y el contenido de éste en las muestras o soluciones, particularmente soluciones débiles, decrece rápidamente. La exposición a la luz solar fuerte y la agitación aceleran la reducción del cloro; por lo tanto, la determinación debe iniciarse inmediatamente después del muestreo, evitando la luz y la agitación excesivas. Las muestras no deben ser almacenadas.

#### 5.3.4 Material y equipo

1. Balanza analítica
2. Agitador magnético
3. Bureta
4. Erlenmeyer de 1000 ml
5. Pipetas volumétricas

#### 5.3.5 Reactivos

1. Ácido acético concentrado

2. Yoduro de potasio. Reactivo puro
3. Solución de tiosulfato de sodio 0,1 N: Disuelva 25 gr. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua destilada recién hervida y fría. Estandarice esta solución con dicromato de potasio 0.1N después de dos semanas de conservación.
4. Solución de tiosulfato de sodio 0,01 N: Se prepara a partir de la solución anterior. Se diluyen 100 ml de solución estandarizada de tiosulfato 0,1 N a un litro.
5. Almidón: A 5 gr. de almidón, adicione un poco de agua fría y triture en un mortero hasta obtener una pasta delgada. Coloque la mezcla en un litro de agua destilada hirviendo, mezcle y deje sedimentar toda una noche. Use el sobrenadante claro. Preserve con 1,25 gr. de ácido salicílico, 4 gr. de cloruro de zinc, o una combinación de 4 gr. de propionato de sodio y 2 gr. de azida de sodio por litro de solución de almidón. Algunos almidones comerciales son sustitutos satisfactorios.
6. Solución patrón de yodo 0,1 N: Pese 40 gr. de KI en un beaker, adicione 25 ml de agua destilada y coloque esta solución en la balanza, tare el peso del conjunto, adicione 13 gr. de yodo tipo reactivo y agite hasta disolución completa, transfiera la solución a un balón volumétrico de un litro y diluya hasta la marca con agua destilada. Determine el título con la solución valorada de arsenito de sodio.
7. Solución valorada de arsenito de sodio 0,1 N: Pese aproximadamente una botella que contenga 4,95 gr. de trióxido de arsénico  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Transfiera sin pérdidas a un matraz volumétrico de un litro y pese el recipiente otra vez. No intente eliminar el óxido adherido; humedezca el  $\text{As}_2\text{O}_3$  con agua y añada 15 gr. de NaOH y 100 ml de agua destilada. Mezcle lentamente el contenido del matraz para disolver el  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Diluya 250 ml con agua destilada y sature la solución con  $\text{CO}_2$  para convertir todo el  $\text{NaOH}$  a  $\text{NaHCO}_3$ .

Diluya hasta la marca, tape el matraz y mezcle perfectamente. La solución así preparada conservará su concentración casi indefinidamente.

**NOTA: EXTREMADAMENTE TÓXICA**

$$\text{Normalidad del Arsenito de sodio} = \frac{\text{gr de As}_2\text{O}_3}{49,455}$$

(PE= PM/4)

Esta solución sirve para estandarizar el yodo.

1. Solución valorada de yodo 0,0282 N: Disuelva 25 gr. de KI en una pequeña cantidad de agua destilada en un matraz volumétrico de un litro; añada la cantidad correcta de yodo 0,1 N valorada con exactitud para obtener una solución 0,0282 y diluya a un litro. Esta solución debe ser valorada siempre que se utilice, con la solución de arsenito de sodio. Debe guardarse en frasco color ámbar, protegerse de la luz y evitar que haya contacto con caucho o hule.

**Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio 0,1N**

1. Tome 10 ml de solución de dicromato de potasio 0.1N
2. Adicione 80 ml de agua destilada
3. Adicione 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado
4. Adicione 1 gr. de KI en cristales.
5. Titule con la solución de tiosulfato hasta que la solución tome un color amarillo claro

6. Adicione 1 ml de solución indicadora de almidón y continúe la titulación hasta que la solución tome un color verde suave.

$$\text{Normalidad del tiosulfato} = \frac{A \times B}{C}$$

A: Volumen de dicromato

B: Normalidad del dicromato

C: Volumen de tiosulfato consumidos en la titulación.

**NOTA:** Ajuste la concentración del tiosulfato a 0,1N.

### Estandarización de la solución de yodo.

1. Mida exactamente 50 ml de la solución de arsenito de sodio 0,1N (Tenga cuidado en la manipulación de la solución)
2. Adicione almidón como indicador
3. Titule con la solución de yodo hasta la aparición de un color azul.

$$\text{Normalidad del yodo} = \frac{V \times N}{C}$$

V: Volumen de solución de arsenito

N: Normalidad de la solución de arsenito

C: Volumen de solución de yodo gastados en la titulación

### 5.3.6 Procedimiento

1. Seleccione un volumen de muestra que no requiera más de 20 ml, ni menos de 0,2 ml de tiosulfato de sodio 0,01 N. Para concentraciones de 1 a 10 mg/L, use 500 ml de muestra. Para concentraciones mayores se disminuye proporcional a la muestra.
2. Coloque en un matraz 5,0 ml de ácido acético, o la cantidad necesaria para dejar el pH entre 3 y 4.
3. Adicione 1 gr. de KI, agregue la muestra y mezcle con un agitador.
4. Titule con tiosulfato 0,025 o 0.01 N hasta que casi desaparezca el color amarillo del yodo liberado.
5. Adicione 1 ml de la solución de almidón
6. Continúe titulando hasta que desaparezca el color azul.
7. Si la titulación es hecha con tiosulfato 0,025 N una gota es equivalente aproximadamente 50 µg/L (0.05 mg/L) no siendo posible discernir el punto final con mayor precisión.

### 5.3.7 Titulación del blanco

Corrija los resultados, determinando impurezas de los reactivos, tales como el yodo libre o yodato en el KI que liberan yodo extra o las trazas de agentes reductores que pueden reducir algo de yodo liberado.

1. Tome un volumen de agua destilada que corresponda al de la muestra usada
2. Adicione 5,0 ml de ácido acético
3. Adicione 1 gr. de KI
4. Adicione 1 ml de la solución de almidón.
5. Titule según:
  - a. Si se desarrolla color azul titule con tiosulfato 0,01 N o 0,025 hasta que desaparezca el color (A).
  - b. Si no se desarrolla color azul, titule con la solución de yodo 0,028 N hasta que aparezca el color azul. Titule con tiosulfato 0,01 o 0,025 y registre la diferencia (B).
6. Si se procede como en (a) reste el valor del blanco al valor de la titulación de la muestra.
7. Si se procede como en (b), se suma el valor equivalente neto de titulación del blanco.

### 5.3.8 Cálculos

Para valorar la solución de cloro para patrones temporales

$$Cl \text{ como } Cl_2 \left( \frac{mg}{ml} \right) = \frac{(A \pm B) \times N \times 35,45}{ml \text{ de muestra}}$$

Para determinar el total de cloro residual disponible en una muestra de agua:

$$Cl \text{ como } Cl_2 \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{(A \pm B) \times N \times 35.450}{ml \text{ de muestra}}$$

A: ml de titulante para la muestra

B: ml de titulante para el blanco (positivo o negativo)

N: Normalidad del tiosulfato

## 5.4 Determinación de cloro residual. Método de la DPD ferrosa.

Este método se aplica para concentraciones de cloro menores de 5 mg/l .

### 5.4.1 Fundamento teórico

Cuando se añade N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPF) a una muestra que contiene cloro residual libre, ocurre una reacción instantánea que produce un color rojo. Cuando no se requiere una diferenciación completa de las especies, el procedimiento se puede simplificar para dar cloro libre o combinado o cloro total. En ausencia de yodo, el cloro libre reacciona instantáneamente con el indicador DPD para producir un color rojo. La adición de una pequeña cantidad de yoduro actúa catalíticamente y hace que la monocloramina produzca el color. La adición de un exceso de yoduro produce una rápida respuesta de la dicloramina. En presencia de yoduro, parte del tricloruro de nitrógeno (NCl<sub>3</sub>) es incluido como con dicloramina y parte con cloro libre.

### 5.4.2 Materiales y equipo

1. Erlemeyer de 250 ml
2. Pipetas volumétricas de 5 ml.



3. Buretas de 25 o 50 ml.
4. Agitadores de vidrio
5. Agitadores magnéticos
6. Espátula
7. Probeta de 100 ml.

### 5.4.3 Interferencias

El dicromato de potasio y los sulfatos pueden interferir en los análisis. Si el dicromato es mayor de 2 mg/l se adicionan 0,2 gr de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por cada 100 ml de muestra a analizar y antes de adicionar los demás reactivos. Si hay más de 500 mg/l de sulfatos debe adicionarse 0,4 gr de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por cada 100 ml de muestra.

### 5.4.4 Reactivos

1. Solución tampón de fosfatos: disolver 24 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  anhidro y 46 gr de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anhidro en agua destilada en la que se disuelven 800 gr de EDTA, llevar a un litro y agregar cristales de  $\text{HgCl}_2$ .
2. Solución indicadora de N,N-dietil-p-fenil diamina (DPD): disuelva un gramo de oxalato de DPD pentahidratado o 1,1 g de sulfato de DPD anhidro en agua destilada exenta de cloro, con 8 ml de ácido sulfúrico (1+3), 200 g de EDTA disódico y complete a un litro. Compruebe absorbancia a 515 nm, deseche si excede de 0,002 por cm.
3. Solución titulante de sulfato amónico ferroso patrón FAS (0,00282N): Disuelva 1,105 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada que contenga 1 mL de una mezcla de agua ácido sulfúrico en relación 1+3 y diluya a un litro con agua destilada que previamente ha sido hervida y enfriada. Esta solución es estable por un mes y el título debe ser chequeado con dicromato de potasio. Estandarización del FAS: Tome 100 mL de solución de FAS, adicione 10 mL de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1+5, 5 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 2 mL de solución indicadora, difenilfulfonato de bario y titule con solución de dicromato hasta que un color violeta persista por 30 s. La titulación de 100 mL de FAS con un equivalente a 100  $\mu\text{g}$  de Cl como  $\text{Cl}_2$ /1,00 mL se requieren 20 mL de solución de dicromato
4. Yoduro de potasio, KI. Cristales.
5. Solución de KI: 500 mg en 100 ml de agua destilada recién hervida y fría. Almacene en un frasco oscuro preferiblemente en refrigerador. Deseche la solución cuando se torna amarilla.
6. Solución de dicromato de potasio (0,0141N): Pese 0,691 g de dicromato de potasio, disuelva en agua destilada y afore a 1 L
7. Solución de difenilaminsulfonato de bario: Disuelva 0,1 g del compuesto en 100 ml de agua destilada
8. Arsenito de sodio: Disuelva 5,0 gr de  $\text{NaAsO}_2$  en agua destilada y diluya hasta 1 litro
9. Solución de tioacetamida: 250 mg llevarlos hasta completar un litro con agua destilada
10. Agua sin demanda de cloro
11. Solución de glicina: 20 g de ácido amino acético llevarlo hasta 100 ml con agua libre de cloro.
12. Cristales de cloruro de bario.

### 5.4.5 Procedimiento

1. Mida el amoniaco en la muestra problema
2. En un erlemeyer adicione 5 ml de solución tampón y 5 ml de DPD
3. Adicione 100 ml de muestra en el erlemeyer anterior, si se adiciona primero la muestra, no funciona la prueba.
4. Titule con FAS hasta desaparición del color rojo.
5. Mida el volumen de FAS ( $V_{1FAS}$ )
6. Adicione un cristal pequeño de KI o 2 gotas de solución y siga titulando hasta desaparición del color rojo.
7. Mida el volumen de FAS ( $V_{2FAS}$ )
8. Agregue 1 gr de cristales de KI, mezcle para disolver y deje reposar por 2 minutos
9. Continúe titulando hasta desaparición del color rojo
10. Mida el volumen de FAS ( $V_{3FAS}$ )

Para concentraciones mayores de 1 mg de cloro, deje reposar dos minutos más, hasta que el retroceso del color indique que la reacción es completa. Si la concentración es pequeña se debe usar la mitad del KI. Para una muestra de 100 ml, un ml de FAS patrón gastado en la titulación equivale a 1 mg/l de cloro.

### 5.4.6 Cálculo

$V_{1FAS}$  = cloro libre en la muestra

$V_{2FAS}$  = cloro como monocloramina

$V_{3FAS}$  = cloro como dicloramina

Cloro residual combinado =  $V_{2FAS} + V_{3FAS}$

Cloro residual total =  $V_{1FAS} + V_{2FAS} + V_{3FAS}$

## 5.5 Determinación de cloruros

### 5.5.1 Aspectos generales

El cloruro en forma de Cl<sup>-</sup>, es uno de los aniones inorgánicos más abundantes en aguas naturales y de desecho. El contenido de cloruros normalmente se incrementa con el aumento de los minerales.

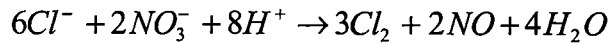
En las montañas de tierras elevadas los abastecimientos de aguas son bajos en cloruros, las aguas de los ríos y de los abastecimientos subterráneos presentan concentraciones mayores. Las aguas de los mares y los océanos tienen concentraciones más elevadas por contener los residuos resultantes de la evaporación parcial de aguas naturales que fluyen de ellos. La concentración de cloruros es mayor en las aguas de desecho que en los cuerpos de aguas naturales, debido a que la excreta humana particularmente la orina contiene cloruros en cantidad igual a la consumida en la alimentación. La cantidad promedio es de casi 6 gr. de cloruros por persona al día, incrementándose la cantidad de cloruros en 15 mg/L en las aguas residuales.

Los cloruros en una proporción razonable no son dañinos para la salud. Concentraciones por encima de 250 mg/L dan sabor salino al agua, haciéndola desagradable para el consumo humano.

Altas concentraciones de cloruros aceleran la corrosión en los reactores, calderas, etc., además interfieren en procesos industriales tales como refinación del azúcar, envasado de alimentos, etc...

Para conocer posibles contaminantes de las aguas subterráneas por aguas residuales, es necesario, además de las pruebas bacteriológicas contar con análisis de cloruros y nitrógeno (en todas sus formas).

Los cloruros interfieren en la determinación de nitratos debido a su acción reductora



Esta interferencia se elimina adicionando  $Ag_2SO_4$  para ocasionar precipitación.

También interfieren en la determinación de la DQO, para ello se hace una adición del sulfato de mercurio, para formar  $HgCl_2$ .

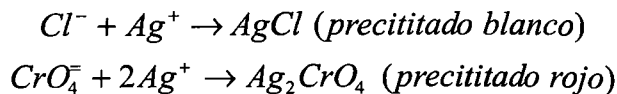
### 5.5.2 Muestreo y almacenamiento

Recolecte una muestra representativa en frascos de vidrio o de plástico bien limpios. No necesita reactivo para la preservación.

### 5.5.3 Método Argentométrico

#### Fundamento teórico

Los cloruros reaccionan con el nitrato de plata formando un precipitado blanco de cloruro de plata, para detectar el punto final se utiliza cromato de potasio que da un precipitado rojo anaranjado de cromato de plata, que aparece cuando la precipitación del cloruro de plata se ha completado.



El método se basa en la diferencia de solubilidades del cloruro de plata y el cromato de plata; el  $AgCl$  es menos soluble que el  $Ag_2CrO_4$  y, este último no precipita hasta que los iones cloruros estén precipitados en la forma de cloruro de plata.

#### Interferencias

Los bromuros, yoduros, cianuros, se registran como concentración equivalente de cloruros; sulfuros, tiosulfatos y sulfitos interfieren, pero pueden ser removidos con peróxido de hidrógeno. El hierro en exceso de 10 mg/L, interfiere para detectar el punto final; los iones ortofosfato en concentraciones por encima de 25 mg/L interfieren porque pueden precipitar como fosfato de plata.

#### Material y equipo

1. Balanza analítica
2. Agitador magnético
3. Balón volumétrico
4. Bureta

5. Erlenmeyer
6. Pipeta graduada

### Reactivos

#### Para las interferencias

1. Suspensión de hidróxido de aluminio: Disuelva 125 gr. de potasio-aluminio-sulfato  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua destilada, caliente a  $60^\circ\text{C}$  y adicione 55 ml de hidróxido de amonio, lentamente con agitación. Deje en reposo una hora y envase el líquido claro.
2. Fenolftaleína: 0,1 gr. en 100 ml de una solución etanol-agua 1:1.
3.  $\text{NaOH}$  1 N: Disuelva 40 gr. en un litro de solución.
4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N: Disuelva 28 ml de densidad 1,84 y 95-97% de pureza en un litro con agua destilada.
5. Peróxido de hidrógeno 30%.

#### Para el análisis de la muestra

1. Nitrato de plata 0,0141 N: Pese 2,395 gr. de  $\text{AgNO}_3$  puro, disuélvalos en un poco de agua destilada, vacíe la solución en un balón volumétrico de 1000 ml y completa hasta la marca con agua destilada.
2. Cloruro de sodio 0,0141N: Pese 0,824 gr. de  $\text{NaCl}$  tipo reactivo, previamente secado a  $110^\circ\text{C}$  durante dos horas, disuelva en agua destilada y diluya a un litro.
3. Solución indicadora de cromato de potasio: disuelva 50 gr. de cromato de potasio grado reactivo en un poco de agua destilada, adicione solución de  $\text{AgNO}_3$  hasta que forme un precipitado rojizo. Deje en reposo 12 horas y filtre. Diluya a un litro con agua destilada.

#### Estandarización de la solución de Nitrato de Plata

1. Tome 10 ml de solución de  $\text{NaCl}$
2. Ajuste el pH entre 7 y 10
3. Adicione 1 ml de solución indicadora
4. Titule con la solución de  $\text{AgNO}_3$  hasta la aparición de un precipitado pardo rojizo.

$$\text{Normalidad } \text{AgNO}_3 = \frac{\text{mg de NaCl}}{58,5 \times \text{ml de AgNO}_3}$$

#### Procedimiento

1. Preparación de la muestra: Si la muestra es altamente coloreada, tome 100 ml, adicione 3 ml de la suspensión de hidróxido de aluminio; mezcle, deje en reposo y filtre. Si están presentes sulfuros, sulfitos o tiosulfatos, adicione un ml de peróxido de hidrógeno y agite durante un minuto.
2. Ajuste el pH entre 8 y 10 con  $\text{NaOH}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , según el caso.
3. Titulación: Adicione 1 ml de solución indicadora de cromato de potasio.
4. Titule con la solución de  $\text{AgNO}_3$  hasta que la solución cambie de amarillo a pardo rojizo, debido a la formación del precipitado de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .
5. Repita el procedimiento con un blanco de reactivos.

## Cálculos

$$Cl^{-} \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{(A - B) \times 35.5000}{ml \text{ de muestra}}$$

A: ml de  $AgNO_3$  gastados para la titulación de la muestra.

B: ml de  $AgNO_3$  gastados para la titulación del blanco.

N: Normalidad de la solución de  $AgNO_3$

### 5.5.4 Método de ión selectivo

#### Interferencias

Los iones  $Hg^{+2}$ , deben estar ausentes, los iones  $OH^{-}$ , no debe exceder de 80 veces la concentración de cloruros, interfieren los iones  $Br^{-}$ ,  $I^{-}$ ,  $S^{-2}$ ,  $CN^{-}$ ,  $NH_3^{-}$ ,  $S_2O_3^{-2}$ .

Los niveles de concentración permitidos en la muestra son:

$Br^{-} 3 \times 10^{-3}$ ,  $I^{-} 5 \times 10^{-7}$ ,  $S^{-2} 1 \times 10^{-6}$ ,  $CN^{-} 2 \times 10^{-7}$ ,  $NH_3^{-} 0,1$ ,  $S_2O_3^{-2} 10^{-2}$ , veces la concentración de iones cloruros

#### Material y equipo

1. Medidor de iones Ion meter
2. Electrodo de referencia
3. Electrodo de ion selectivo
4. Beaker

#### Reactivos

1. Solución ISA de  $KNO_3$  0,2M: Disuelva 202 gr. de  $KNO_3$  en agua destilada y diluya a un litro.
2. Solución ISA de nitrato de sodio 2M: Disuelva 170 gr de  $NaNO_3$  en agua destilada y diluya a un litro.
3. Solución saturada de nitrato de potasio.
4. Cloruro de sodio 0,1M: Disuelva 5,85 gr de  $NaCl$  en agua destilada y diluya a un litro.
5. Solución patrón de cloruro de sodio 1M: Disuelva 58,453 gr. de  $NaCl$  tipo reactivo en agua destilada, y diluya a un litro.

#### Para la curva de calibración

1. Solución 0,5M: Diluya 50 ml de solución patrón hasta 100 ml con agua destilada
2. Solución 0,1M: Diluya 20 ml de la solución 0,5M hasta 100 ml con agua destilada
3. Tome 10 ml de esta solución 0,1M y diluya hasta 100 ml para obtener una solución 0,01M y de esta misma forma prepare soluciones 0,001, 0,0001, y 0,00001M.

#### Procedimiento

1. Llene la cámara interna y la cámara externa del electrodo de referencia con solución saturada de  $KNO_3$ .
2. Tome 20 ml de cada patrón y mezcle cada uno de estos con 20 ml de solución ISA  $KNO_3$  2M o  $NaNO_3$  2M, manteniendo agitación constante haga la calibración del equipo siguiendo las instrucciones indicadas en el procedimiento general para el manejo del equipo.

3. Determine la concentración de cloruros en la muestra por lectura directa.

## **5.6 Determinación de fluoruros. Método de ión selectivo**

### **5.6.1 Aspectos generales**

El fluor es el más electronegativo de todos los elementos químicos y posee una reactividad química tan intensa que prácticamente no se encuentra en la naturaleza en forma de fluor elemental. Casi siempre se encuentra combinado en forma de fluoruros. El fluor puede aparecer naturalmente en el agua o se puede adicionar en cantidades controladas.

Una concentración de fluoruros de aproximadamente 1 mg/L en aguas para bebidas reduce efectivamente la caries dental, sin ocasionar daños a la salud. En la práctica de la ingeniería ambiental la determinación de fluoruros está dirigida a saber si es necesaria su remoción o la dosificación en cantidades adecuadas. Cuando el nivel de fluoruros excede los límites recomendados puede producir fluorosis. En casos excepcionales la concentración de fluoruros puede acercarse a los 10 mg/L; estas aguas deberán desfluorizarse.

### **5.6.2 Muestreo y almacenamiento**

Utilice preferentemente botellas de polietileno para la toma y conservación de muestras de análisis de fluoruros.

### **5.6.3 Interferencias**

Iones hidróxido (OH), cloruros, bromuros, yoduros, sulfatos nitratos, bicarbonatos, fosfatos y acetatos en concentraciones superiores a mil veces la concentración de fluoruros.

### **5.6.4 Material y equipo**

#### **Para la destilación**

1. Aparato de destilación
2. Matraz de ebullición de vidrio de borosilicato, con fondo redondo y cuello largo
3. Condensador
4. Termómetro con escala hasta 200.
5. Agitador magnético

#### **Para el análisis**

1. Medidor de iones Ion Meter
2. Agitador Magnético
3. Electrodo de selectivo de fluoruro
4. Electrodo de referencia

### **5.6.5 Reactivos**

#### **Para la destilación**

1. Ácido sulfúrico
2. Sulfato de plata

### Para el análisis

1. Solución estándar de fluoruros: Pese 2,2105 gr. de NaF anhidro y que ha sido secado previamente en la estufa a 110°C, disuelva en agua destilada y diluya a un litro en un balón aforado.
2. Concentración de la solución 1000 mg/L.
3. Solución patrón de fluoruro de sodio: Diluya 100 ml de la solución madre en un litro con agua destilada
4. Concentración de la solución 100 mg/L
5. Curva Patrón: A partir de la solución patrón prepare patrones de 1, 5, 10, 20 mg/L tomando 1, 5, 10 y 20 ml de la solución patrón y diluyendo hasta 100 con agua destilada.
6. Solución Amortiguadora: Disuelva 58 gr. de NaCl, 57,5 mL de ácido acético glacial y 5 gr. de complexon IV (trans 1-2 diaminociclohexano NNN tetracético, ácido monohidrato), coloque la solución en un baño de hielo, ajuste el pH a 5,5 con NaOH 6N y diluya hasta la marca con agua desionizada.

En caso de no contar con el complexon IV prepare la solución amortiguadora así: Mezcle 500 ml de agua destilada y desionizada, 57 ml de ácido acético glacial, 58 gr. de cloruro de sodio, disuelva y adicione 0,3 gr. de citrato de sodio y coloque la mezcla en un baño con hielo, agregue lentamente solución de NaOH 6N (125 ml) hasta que el pH esté entre 5,3 y 5,5. Transfiera a un balón aforado de un litro y diluya hasta la marca.

Solución de KCl 3N para el electrodo de referencia.: Disuelva 223,5 gr. de KCl tipo reactivo en agua destilada y diluya a un litro.

### 5.6.6 Procedimiento

#### Tratamiento Preliminar

Dado que el método este sometido a algunas interferencias, puede ser necesario destilar la muestra antes de hacer la determinación. Cuando los iones interferentes no excedan la tolerancia del método la determinación puede hacerse directamente sin destilación.

**Destilación Preliminar:** Los fluoruros pueden separarse de otros componentes no volátiles en medios acuosos mediante conversión en ácido fluorhídrico o fluorsilico. La conversión se lleva a cabo empleando un ácido fuerte, de ebullición intensa.

La destilación separa el fluoruro de la mayor parte de las muestras de agua.

1. Mezcle 400 ml de agua con 200 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, mantenga la solución en constante agitación.
2. Caliente el contenido hasta 180°C.
3. Deseche el destilado. (Este proceso elimina la contaminación)
4. Enfriado la mezcla ácida a 80°C, o menos
5. Añada 300 ml de muestra y agite
6. Destile hasta que la temperatura alcance 180°C. Para evitar el arrastre de sulfato, desconecte el calor a 178°C.
7. Retenga el destilado para análisis

8. Añada  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  al matraz de destilación en una proporción de 5 mg/mg Cl cuando la concentración de cloruro sea muy alta.

La solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se pueda usar repetidamente hasta que los contaminantes de la muestra se acumulen de forma que afecten la recuperación o aparezcan interferencias en el destilado.

Compruebe periódicamente la eficacia del ácido, destilando muestras patrón de fluoruro y analizando el fluoruro y el sulfato.

#### **Análisis de la muestra:**

1. Tome 20 ml de cada uno de los estándares de 1, 5, 10, 20, 100 mg/L,
2. Diluya con 20 ml de solución amortiguadora (Si toma un volumen diferente, siempre la dilución debe hacerse 1:1)
3. Sumerja el electrodo de ión selectivo y el de referencia en cada uno de los patrones iniciando por la menor concentración, haga la curva de calibración de acuerdo con las especificaciones del manejo del equipo antes mencionadas.
4. Diluya la muestra en iguales condiciones que los patrones y determine la concentración por lectura directa.

#### **5.6.7 Observaciones**

##### **Cuidados para el uso del electrodo**

Para obtener unas mediciones óptimas se deben tener las siguientes precauciones:

- La parte sensora del electrodo de fluoruro consiste en un cristal de fluoruro de lantano, no toque con los dedos para evitar contaminar la membrana.
- Si el electrodo presenta una reacción defectuosa, después de un uso prolongado (ejemplo respuestas lentas para altos contenidos de fluor), el sensor está sucio y se debe pulir con una suspensión acuosa de óxido de aluminio o con pasta dental.
- Use solamente el electrodo en soluciones acuosas.
- Antes de determinar concentraciones por debajo de 1 mg/L de F precondicione el electrodo en agua destilada durante aproximadamente 30 minutos.
- Para una serie regular de medición de muestras se deben conservar iguales condiciones de agitación y temperatura.
- Después de cada medición enjuague el electrodo con agua destilada y seque las gotas de agua.
- Los valores de la medición dependen del pH y del total de la fuerza iónica de la solución.
- Un descenso en la fuerza iónica origina un incremento en el coeficiente de actividad.
- Valores de pH por debajo de 5 y por encima de 8, disminuyen la sensibilidad del electrodo.
- El fluoruro está limitado por cationes como Ca, Al, Fe y la medición no es confiable.
- La adición de solución amortiguadora antes de la medición sirve para proporcionar el valor del pH y actividad iónica.
- Para la lectura, agitar la muestra en las mismas condiciones que los patrones e introducir el electrodo de ión selectivo y el de referencia.



## 5.7 Determinación de fósforo. Método del cloruro estanoso

### 5.7.1 Aspectos generales

El fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales sólo como fosfato. Las formas de los fosfatos tienen variedad de oxígeno. Pequeñas cantidades de fosfatos condensados son adicionados a algunas aguas durante el tratamiento; grandes cantidades son usadas en lavanderías y otras limpiezas, porque estos materiales son los mejores constituyentes de muchos limpiadores comerciales, los ortofosfatos son aplicados a la agricultura como fertilizantes, los fosfatos orgánicos son formados en procesos biológicos.

#### Formas de Fósforo

**Fósforo Soluble:** Cuando la muestra es filtrada a través de una membrana 0.45 µm.

**Fósforo Reactivo:** Los fosfatos que responden al análisis colorimétrico sin hidrólisis ni digestión preliminar.

**Fósforo Total:** Fósforo determinado luego de someter la muestra a una digestión.

**Fósforo Orgánico:** Fracciones de fosfatos que son convertidas a ortofosfatos solamente por destrucción oxidativa de la materia orgánica presente

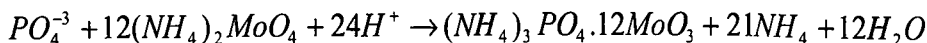
La hidrólisis ácida convierte los fosfatos condensados a ortofosfatos filtrables.

#### Selección del método

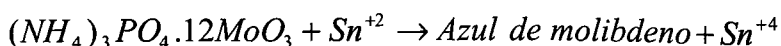
**Digestión:** El Fósforo puede encontrarse combinado con la materia orgánica, la digestión se utiliza para determinar el fósforo total, oxidando la materia orgánica y liberando el fósforo orgánico como ortofosfatos.

### 5.7.2 Fundamento teórico

El ión fosfato se combina con el molibdato de amonio en condiciones ácidas formando un complejo conocido como fosfomolibdato de amonio, según la siguiente reacción:



El molibdato contenido en el o-fosfato es reducido para formar un complejo de color azul proporcional a la cantidad del fósforo presente.



### 5.7.3 Muestreo y almacenamiento

Si va a determinar las diferentes formas de fósforo, filtre inmediatamente la muestra después de la recolección. Se debe conservar congelada a -10°C, si va a almacenar por periodos prolongados adicione 40 mg/L de HgCl<sub>2</sub>. Cuando se van a determinar las diferentes formas de fósforo no adicione ácido ni CHCl<sub>3</sub> como conservante. Si sólo va a determinar fósforo total adicione 1 ml de HCl concentrado por litro de muestra, o congele sin adición de reactivos. No almacene la muestra con

bajas concentraciones de fósforo en frascos plásticos, a no ser que se guarde congelada; porque, el fósforo se puede absorber en las paredes de recipiente plástico.

No use nunca detergentes fosfatados para lavar el material que use en el análisis.

Enjuague todo el material con una solución de HCl diluida caliente después con agua destilada.

#### 5.7.4 Interferencias

Sílice y arsenato interfieren positivamente sólo cuando se calienta la muestra. Arsenato, fluoruro, talio, bismuto, sulfuro, tiosulfato, tiocinato, o exceso de molibdato producen interferencias negativas. El hierro ferroso produce un color azul pero no afecta a los resultados si su concentración es inferior a 100 mg/L.

La interferencia del sulfuro se puede eliminar por oxidación con agua de bromo. Los siguientes iones no interfieren en concentraciones de hasta 1.000 mg/L:  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{U}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{AsO}_3^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{ClO}_4^{-}$ ,  $\text{CN}^{-}$ ,  $\text{IO}_3^{-}$ ,  $\text{SiO}_4^{-4}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{NO}_2^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ .

**Concentración mínima detectable.** La concentración mínima detectable es de aproximadamente 3 mg P/L. La sensibilidad a 0,3010 de absorbancia es cercana a 10 mg P/L, para un cambio de absorbancia de 0,009.

#### 5.7.5 Preparación de muestras

**Digestión con ácido perclórico:**

**Material y equipo:**

1. Placa de calentamiento
2. Careta protectora
3. Gafas protectoras
4. Erlenmeyer, de 125 mL, lavados con ácido y enjuagados con agua destilada.

**Reactivos:**

1. Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  concentrado
2. Ácido perclórico,  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , suministrado como  $\text{HClO}_4$  70 a 72 % calidad reactivo.
3. Hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$  6N.
4. Solución indicadora de fenoltaleína.
5. Solución indicadora de metil naranja

**Procedimiento:**

**PRECAUCIÓN:** el calentamiento de la mezcla de  $\text{HClO}_4$  y materia orgánica pueden explotar violentamente, tenga las siguientes precauciones:

- No adicione  $\text{HClO}_4$  a una solución caliente que contenga materia orgánica.

- Inicie la digestión de las muestras que contengan materia orgánica con  $\text{HNO}_3$ , y finalice con una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HClO}_4$ .
- No emplee vitrinas ordinarias para la digestión con  $\text{HClO}_4$ , utilice vitrinas especiales para  $\text{HClO}_4$  o un extractor de gases de vidrio, conectado a una trampa de agua
- No permita que las muestras digeridas con  $\text{HClO}_4$  se evaporen a sequedad.

Mida la muestra que contenga la cantidad de fósforo deseada en un erlenmeyer de 125 mL. Acidifique al naranja de metilo con  $\text{HNO}_3$  conc., añada otros 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y evapore sobre un baño de vapor o placa caliente hasta 15-20 mL.

Adicione 10 mL de  $\text{HNO}_3$  conc. y otros 10 de  $\text{HClO}_4$  a los matraces cónicos de 125 mL, enfriando el matraz entre adiciones. Adicione perlas de ebullición para ayudar a la ebullición, caliente en placa y evapore suavemente hasta que empiecen a aparecer humos blancos de  $\text{HClO}_4$ . Si la solución no es transparente, tape el cuello del matraz con un vidrio de reloj y mantenga la ebullición hasta que se aclare. Si es necesario adicione 10 mL más de  $\text{HNO}_3$  para completar la oxidación. Enfríe la solución digerida y añada una gota de solución acuosa de fenoltaleína. Añada solución acuosa de NaOH 6N hasta que la solución viere al color rosa. Si es necesario, filtre la solución neutralizada y lave el filtro con agua destilada en abundancia. Complete a 100mL con agua destilada.

Determine el contenido de  $\text{PO}_4^{3-} - P$  en la muestra tratada. Prepare una curva de calibración con una serie de patrones que contengan ortofosfato sometidos al paso de digestión. No usar patrones de ortofosfato sin tratamiento.

### Digestión con ácido sulfúrico y ácido nítrico

#### Material y equipo:

Equipo de digestión: Equipo de digestión eléctrico o de gas, provisto de una trampa para gases. Son recomendados los equipos de digestión usados para digestiones micro-Kjeldahl.  
Tubos micro-Kjeldahl.

#### Reactivos:

Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  concentrado.

Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

Hidróxido de sodio, NaOH 1N.

Solución indicadora de fenoltaleína.

#### Procedimiento

1. Dentro de un frasco micro-Kjeldahl, mida una muestra que contenga la cantidad deseada de fósforo (esto lo determina el método colorimétrico).
2. Adicionar 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado.
3. Digestar hasta un volumen de 1 ml y entonces continuar hasta que la solución llegue a ser incolora para remover el  $\text{HNO}_3$ .

4. Enfríe y adicione aproximadamente 20 ml de agua destilada, adicione 0.05 ml (1 gota) de solución indicadora de fenftaleína y adicione cuanto sea necesario NaOH 1N para neutralizar hasta producir un ligero color rosa.
5. Transfiera la solución neutralizada a un balón de 100 ml, filtrando si es necesario para remover material particulado o turbiedad. Los lavados del filtro se deben pasar al balón y ajustar el volumen de la muestra a 100 ml con agua destilada.
6. Determine el fósforo usando el método colorimétrico empleado, para lo cual se debe construir una curva de calibración usando patrones a los cuales se debe someter a todo el procedimiento de digestión.

## Digestion con persulfato

### Material y equipo:

Placa de calentamiento: superficie de calentamiento de 30 x50 cm.

Autoclave: Se puede reemplazar la placa calentadora por una autoclave o hervidor a presión que sea capaz de desarrollar 98 a 137 kpa.

Instrumento de vidrio en forma de cuchara: Para sostener la cantidad requerida de cristales de persulfato

### Reactivos:

Solución de Ácido sulfúrico: Cuidadosamente adicionar 300 ml de  $H_2SO_4$  concentrado a aproximadamente 600 ml de agua destilada y diluya a 1 litro con agua destilada.

Persulfato de amonio sólido  $(NH_4)_2S_2O_8$  o Persulfato de Potasio sólido  $K_2S_2O_8$

Hidróxido de sodio, NaOH 1N.

Solución indicadora de fenolftaleína.

### Procedimiento

1. Use 50 ml o una porción de muestra. Adicione 0.05 ml (1 gota) de solución indicadora de fenolftaleína. Si un color rojo se desarrolla, adicione gota a gota la solución de  $H_2SO_4$  hasta que se descargue el color. Luego adicione un ml de solución  $H_2SO_4$  y 0.4 g de Persulfato de amonio sólido  $(NH_4)_2S_2O_8$  o 0.5 g Persulfato de Potasio sólido  $K_2S_2O_8$ .
2. Caliente hasta ebullición sobre una placa de calentamiento precalentada, de 30 a 40 minutos o hasta alcanzar un volumen final de 10 ml. Los compuestos organo-fosforados pueden requerir de 1.5 a 2 horas para completar la digestión.
3. Enfríe y diluya a 30 ml con agua destilada, adicione 0.05 ml (1 gota) de solución indicadora de fenolftaleína y neutralice con NaOH hasta obtener un color rosa pálido. Alternativamente se puede calentar por 30 minutos en una autoclave o hervidor a presión a 98-137 kpa. Enfríe y adicione 0.05 ml (1 gota) de solución indicadora de fenolftaleína y neutralice con NaOH hasta obtener un color rosa pálido. Lleve a 100 ml con agua destilada.
4. En algunas muestras un precipitado se puede formar en esta etapa, pero no se debe filtrar. Para alguna posterior división de la muestra se debe agitar muy bien, el precipitado (el cual es posiblemente fosfato de calcio) se disuelve bajo las condiciones ácidas de la prueba colorimétrica del fósforo.

- Determine el fósforo por el método colorimétrico.

### Procedimiento

#### Material y equipo

Para la colorimetría

- Espectrofotómetro
- Celdas de vidrio o cuarzo de 1 cm de paso de luz

#### 5.7.6 Reactivos

Para la colorimetría

- Fenoltaleína: Solución al 0,5% en agua destilada.
- Solución de ácido sulfúrico: La misma utilizada en la digestión.
- Reactivo I de molibdato de amonio: Disuelva 25 gr. de heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en 175 ml de agua destilada. Adicione 280 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a 400 de agua destilada enfríe, mezcle con la solución de molibdato y diluya a un litro.
- Reactivo de cloruro Estanoso: Disuelva 2,5 gr. de cloruro Estanoso  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de glicerol. Este reactivo es estable.
- Solución patrón de fosfato: Pese 219,4 mg de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anhidro que ha sido secado previamente en la estufa durante una hora a  $110^\circ\text{C}$ , disuelva en agua destilada, afore a un litro.
- Concentración de la solución: 50 mg de  $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{L}$ .

#### Preparación de la curva patrón

- A partir de la solución de 50 mg de  $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{L}$  prepare una solución patrón de 10 mg de  $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{L}$ , por dilución de 100 ml hasta 500 con agua destilada.

Con esta última solución prepare estándares como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5.1. Preparación de los estándares de la curva patrón de fósforo

ml de solución de 10 mg de $\text{P-PO}_4^{3-}/\text{L}$	Volumen final (ml)	mg de P	mg/L de P
0,1	100	0.001	0.01
0,5	100	0,005	0.05
1	100	0.01	0,1
3	100	0.03	0.3
5	100	0.05	0,5
10	100	0.1	1

#### Curva de calibración

- Tome 100 ml de cada uno de los patrones
- Adicione 4 ml del reactivo de molibdato de amonio
- Adicione 0,5 ml de cloruro estanoso
- Deje en reposo 10 minutos
- Mida la absorbancia en el espectrofotómetro a 690 nm.

## 6. Trace una curva de absorbancia vs concentración

### Tratamiento previo de la muestra

1. Adicione 4 ml del reactivo de molibdato
2. Adicione 0,5 ml de reactivo de cloruro estanoso

La velocidad con que aparece el color y la intensidad del mismo dependen de la temperatura de la solución final; por esto la muestra, los reactivos y los patrones deben mantenerse entre 20°C y 30°C, sin diferencias superiores a 2°C .

1. Al cabo de 10 minutos, pero antes de 12, mida la absorbancia en el espectrofotómetro a 690 nm.
2. Determine la concentración de P en la curva.

## 5.8 Determinación de sulfitos, método yodométrico

### 5.8.1 Aspectos generales

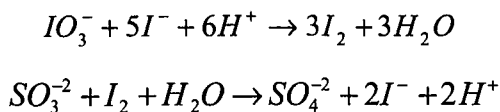
Los iones sulfitos pueden estar presentes en aguas de caldera y aguas de alimentación de calderas tratadas con sulfito, para el control del oxígeno disuelto, en aguas naturales o residuales como resultado de la polución industrial y en plantas de tratamiento de decoloración con dióxido de sulfuro. El exceso de sulfitos en aguas de caldera, promueve la corrosión por los bajos valores de pH.

El control del ion sulfito en el tratamiento de aguas residuales y descargas, es importante principalmente por su toxicidad para la vida y la rápida demanda de oxígeno.

### 5.8.2 Fundamento teórico

Una muestra acidificada que contiene sulfitos se titula en una solución estandarizada de yodato y yoduro de potasio.

El yodo libre, liberado por el reactivo de yoduro y yodato reacción con el ion sulfito. El punto final de la titulación, se detecta por la aparición del color azul, resultante del primer exceso de yodo que reacciona con el almidón.



### 5.8.3 Interferencias

La presencia de otros materiales oxidables, tales como sulfuros, tiosulfatos y hierro (II), pueden acusar resultados altos, algunos iones metálicos tales como Cu(II), pueden catalizar la oxidación de sulfito a sulfato cuando la muestra es expuesta al aire y dan bajos resultados. El ion nitrito en medio ácido reacciona con los sulfitos, se elimina la interferencia con la adición del ácido sulfámico. La adición de EDTA como acomplejante inhibe la catálisis del Cu(II), y promueve la oxidación del Fe(II) o Fe(III) antes del análisis.

Los sulfuros y tiosulfatos regularmente sólo se presentan en muestras provenientes de ciertas descargas industriales, pero si están presentes hay que tenerlos en cuenta. El sulfuro puede ser removido por adición de 0,5 gr. de acetato de zinc, y tomar la muestra del sobrenadante. El tiosulfato puede determinarse con un método independiente y luego el sulfito se determina por diferencia.

Concentración mínimo detectable 2 mg  $SO_3^{2-}$  /L.

#### 5.8.4 Reactivos

1.  $H_2SO_4$  1+1
2. Solución estandarizada de yoduro de potasio yodato 0,0125N: Disuelva 445,8 mg de  $KIO_3$  primario reactivo, que ha sido secado previamente por 4 horas  $120^\circ C$ , 4,35 gr. de KI y 310 mg de bicarbonato de sodio ( $NHCO_3$ ) en agua destilada y diluya aun litro
3. 1 ml equivale a: 500  $\mu g$  de  $SO_3^{2-}$
4. Ácido sulfámico
5. EDTA: Disuelva 2,5 gr. en 100 ml de agua destilada.
6. Almidón: Pese 5 gr. de almidón y mézclelos con un poco de agua, en un mortero, forme una pasta. Adicione a la mezcla un litro de agua destilada hirviendo agite y deje en reposo durante la noche. Use el sobrenadante claro. Preserve la solución adicionando 1,3 gr. de ácido salicílico o 4 gr. de  $ZnCl_2$ , o una combinación de 4 gr. de propionato de sodio y 2 gr. de azida de sodio por litro de solución.

#### 5.8.5 Procedimiento

##### Toma de la muestra.

1. Colecte una muestra fresca para evitar el contacto con el aire
2. Preserve inmediatamente por la adición de 1 ml de EDTA por 100 ml de muestra
3. Conserve en un lugar fresco.
4. No filtre.

##### Titulación:

1. En un frasco de 250 ml coloque 1 ml de  $H_2SO_4$
2. Adicione 0,1 gr. de ácido sulfámico
3. Adicione exactamente 50 o 100 ml de la muestra preservada con EDTA
4. Manteniendo la punta de la pipeta por debajo de la superficie del líquido.
5. Agregue 1 ml de solución indicadora
6. Titule inmediatamente con la solución de yoduro-yodato, agitando la muestra por rotación, hasta aparición del color azul permanente.
7. Analice un blanco utilizando agua destilada en reemplazo de la muestra.

#### 5.8.6 Cálculos

$$SO_3^{2-} \left( \frac{mg}{l} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 40.000}{ml \text{ de muestra}}$$

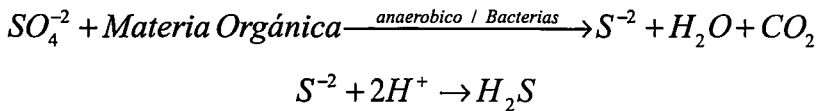
A: ml gastado para titulación de la muestra

B: ml gastado para la titulación del blanco

## 5.9 Determinación de sulfatos. Método turbidimétrico

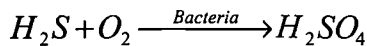
### 5.9.1 Aspectos generales

El ión sulfato es uno de los aniones que con mayor frecuencia se encuentran en las aguas naturales. La concentración de sulfatos es de importante consideración debido que a menudo se presentan problemas con el tratamiento de aguas residuales, como el olor y corrosión de las alcantarillas, resultados de la reducción de los sulfatos a sulfuros de hidrógeno, bajo condiciones anaeróbicas.



En ausencia de oxígeno disuelto y nitratos, los sulfatos sirven como fuente de oxígeno para las oxidaciones bioquímicas producidas por bacteria anaeróbicas. Bajo condiciones anaeróbicas el ión sulfato es reducido a ión sulfuro, el cual establece un equilibrio con el hidrógeno y el ácido sulfhídrico. A valores de pH por encima de 8 la mayoría de los sulfuros existen en solución como  $HS^-$  y  $S^{2-}$  y la cantidad de  $H_2S$  libre es tan pequeña que la presión parcial es insignificante y los problemas por el olor no ocurren. A pH por debajo de 8 el equilibrio se desplaza rápidamente hacia la formación de  $H_2S$  no ionizado y se completa cerca del 80% a un pH de 7. Bajo tales condiciones la presión parcial del  $H_2S$  es lo suficientemente grande para causar problemas de olor, siempre que la reducción del ión sulfato produzca una cantidad apreciable de sulfuros.

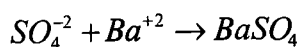
En los sistemas de drenaje, cuando se tienen tiempos de retención altos, las temperaturas elevadas y concentraciones significativas de sulfatos se presentan problemas de corrosión en la corona de las alcantarillas, debido a la reducción de los sulfatos a sulfuros de hidrógeno que produce la corrosión. A nivel de pH usual en las aguas residuales domésticas la mayoría de los sulfuros se transforman en  $H_2S$ . Las bacterias capaces de oxidar el  $H_2S$  a  $H_2SO_4$ , están presentes en las aguas residuales domésticas. La parte superior de las alcantarillas, normalmente presentan condiciones aeróbicas, bajo estas condiciones las bacterias oxidan el  $H_2S$  a  $H_2SO_4$ .



Lo que ocasiona el desarrollo de una acidez fuerte, que ataca el concreto. Esto ocasiona serios problemas en las coronas de las alcantarillas, donde el drenaje es mínimo.

### 5.9.2 Fundamento teórico

El ión sulfato tiende a precipitar en forma coloidal en un medio ácido acético con cloruro de bario, formando cristales de  $BaSO_4$  de tamaño uniforme; esta tendencia se incrementa con la presencia de cloruros. La turbidez de la solución se mide en un espectrofotómetro a 420 nm.





El método se aplica en concentraciones de 1 a 40 mg/L .

### 5.9.3 Muestreo y almacenamiento

En presencia de materia orgánica, algunas bacterias pueden reducir el  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{S}^{2-}$ , por esto se debe conservar la muestra a  $4 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 5.9.4 Material y equipo

1. Espectrofotómetro
2. Balanza analítica
3. Agitador magnético
4. Cronómetro
5. Erlenmeyers
6. Pipetas volumétricas.

### 5.9.5 Reactivos

1. Solución Tampón A: Disuelva 30 gr. de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 5 gr. de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); 1 gr. de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) y 5 ml de ácido acético del 99% de pureza ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en agua destilada y complete hasta un litro.
2. Solución Tampón B ( para concentraciones por debajo de 10 mg/L): Disuelva 30 gr. de cloruro de magnesio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 5 gr. de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 1 gr. de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ); 0,111 gr. de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y 20 ml de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en agua destilada y complete la solución a un litro
3. Cloruro de Bario tipo reactivo.
4. Solución patrón de sulfatos: Pese 0,1479 gr. de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro que previamente ha sido secado en la estufa a  $110^\circ\text{C}$ ; disuélvalos en agua destilada; pase la solución a un balón volumétrico de 1000 ml y complete hasta la marca con agua destilada.
5. Esta solución preparada anteriormente queda con una concentración de 100 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Curva de Calibración.

A partir de la solución patrón prepara los estándares para la curva de calibración como se indica en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Preparación de los estándares de la curva patrón de sulfatos

Solución patrón ml	Volumen final ml	Concentración mg $\text{SO}_4^{2-}$ /L
5	100	5
10	100	10
15	100	15
20	100	20
25	100	25
30	100	30
35	100	35
40	100	40

### 5.9.6 Procedimiento

#### Preparación de la curva de la calibración.

1. Mida con pipeta volumétrica 100 ml de cada uno de los patrones, páselos a un erlenmeyer de 250 ml.
2. Adicione 20 ml de la solución tampón (A ó B, de acuerdo con la concentración) a cada uno de los patrones
3. Agite en un agitador magnético.
4. Mientras agita, adicione 0,2 ó 0,3 gr. de cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en cristales.
5. Continúe agitando durante  $60 \pm 2$  s contados a partir de la adición del  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a velocidad constante.
6. Mida la absorbancia de la solución a 420 nm.
7. Trace una curva de Absorbancia Vs. concentración.

#### Tratamiento de la muestra.

1. Mida 100 ml de muestra y trátelos de igual forma que los patrones.
2. Realice un blanco para corrección por color y turbidez, sin adicionar el  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.9.7 Cálculos

Determine la concentración de la muestra en la curva patrón.

Si hizo dilución, multiplique la lectura por el factor de dilución.

## 5.10 Determinación de metales (cationes)

### 5.10.1 Aspectos Generales

La presencia de metales en agua potable, aguas residuales, y en los cuerpos de aguas receptores, constituye un serio problema, ya que su toxicidad afecta adversamente a los seres vivos que consumen agua, a los sistemas de tratamiento de aguas residuales y a los ecosistemas.

Los metales pueden ser analizados por medio de espectroscopia de absorción atómica, polarografía o colorimetría. Los métodos colorimétricos deben incluir algún procedimiento para eliminar las posibles interferencias que causen otros metales.

Los metales se pueden clasificar según su condición física en:

**Metales filtrables disueltos:** Son aquellos constituyentes de una muestra no acidificada que pasan a través de un filtro de membrana de 0,45 micras.

**Metales suspendidos:** Son los componentes (metálicos) de una muestra sin acidular que son retenidos por un filtro de membrana 0,45 micras.

**Metales totales:** Concentración de metales determinados en una muestra sin filtrar tras una digestión intensa, o la suma de fracciones disuelta y suspendida.

**Metales extraíbles con ácido:** La concentración de metales en solución, tras el tratamiento de una muestra sin filtrar con ácido mineral diluido caliente.

Para determinar metales filtrables y no filtrables, filtre inmediatamente después de la colección de la muestra. No preserve con ácido hasta después de la filtración.

### 5.10.2 Muestreo y almacenamiento

Recolecte las muestras en frascos de polietileno o propileno, o en recipientes de vidrio borosilicato; la preservación se puede realizar acidulando con ácido nítrico concentrado hasta  $\text{pH} < 2$  inmediatamente después de la toma. Generalmente se requiere 1.5 ml/L de muestra. Después de acidular se debe conservar refrigerada a  $4^\circ\text{C}$ .

### 5.10.3 Procedimiento

#### Tratamiento Preliminar

Las muestras que contienen materia orgánica requieren en general, un tratamiento previo antes del análisis. Los metales totales incluyen todos los metales combinados orgánica o inorgánicamente, tanto disueltos como en partículas. Las muestras incoloras, inodoras y con una turbidez menor a 1 UNT, se analizan directamente, y no requieren digestión previa.

Para todas las otras muestras se requiere una digestión preliminar. Si va a analizar metales disueltos, debe filtrar la muestra, acidular el filtrado y en el determinar los metales disueltos. Para analizar los metales suspendidos, filtre la muestra y haga digestión del filtro y del residuo.

#### Filtración preliminar

Para analizar metales disueltos o suspendidos, filtre la muestra en el momento de la recolección, utilice un filtro de membrana 0,45 micras previamente lavado con 50 ml de agua desionizada. Para los metales disueltos, después de la filtración acidule el filtrado a  $\text{pH} 2$  con ácido nítrico y determine los metales en el filtrado.

#### Digestión de la muestra para análisis de cationes

Para analizar metales totales, es necesaria la digestión de la muestra sin filtración. La digestión se realiza para reducir interferencias de la materia orgánica. El ácido nítrico puede utilizarse para la mayoría de las muestras. En casos donde se presente materia orgánica de difícil oxidación, debe realizar una digestión con ácido Nítrico y ácido perclórico. Cuando la cantidad de materia orgánica es muy grande haga una combustión seca de la muestra. El volumen de la muestra para el análisis depende de la concentración esperada del metal; tómelo según la siguiente Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Selección del volumen de muestra para análisis de cationes

Concentración estimada mg/L	Volumen (ml)
0 - 1	1000
1 - 10	100
10 - 100	10
100 - 1000	1

#### Material y equipo

1. Plancha de calentamiento.
2. Beaker de vidrio.

#### 5.10.4 Digestión con ácido nítrico

##### Reactivos

Ácido Nítrico.

##### Procedimiento

1. Mezcle la muestra y pase el volumen necesario a un erlemeyer de 125 ml
2. Adicione 5 ml. de  $\text{HNO}_3$
3. Caliente hasta ebullición sobre una placa caliente y evapore hasta el menor volumen posible (10-20 ml.), antes que se presente una precipitación.
4. Continúe calentando y adicionando  $\text{HNO}_3$  hasta que la solución se torne transparente y ligeramente coloreada. (Punto en el cual ha terminado la digestión)
5. Enjuague con agua las paredes del matraz y filtre
6. Transfiera el filtrado a un matraz volumétrico de 100 ml, usando porciones de 5 ml de agua para enjuagar el erlenmeyer
7. Enfríe y diluya hasta la marca, mezcle vigorosamente.
8. En esta solución, determine el metal requerido

#### 5.10.5 Digestión con ácido nítrico-ácido clorhídrico

##### Reactivos

1. Ácido nítrico
2. Ácido clorhídrico 1+1

##### Procedimiento

1. Tome el volumen apropiado de muestra bien mezclada en un beaker
2. Adicione 3 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado
3. Coloque el beaker sobre una plancha de calentamiento y evapore con precaución hasta reducir el volumen a menos de 5 ml.
4. Enfríe y añada 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado
5. Cubra el beaker con un vidrio de reloj y caliente nuevamente, hasta completar la digestión, lo cual se consigue cuando ésta tome un color claro.
6. Evapore a menos de 5 ml
7. Adicione 10 ml de  $\text{HCl}$  1+1 y 15 ml de agua por cada 100 ml de volumen final previsto.
8. Caliente 15 minutos más y Enfríe.
9. Filtre para evitar obstruir el nebulizador, cuando se determinan metales por absorción atómica
10. Enjuague las paredes del beaker con agua destilada, recoja el filtrado y las aguas de lavado en un balón aforado de 100
11. Afore con agua destilada y guarde esta solución para la determinación de metales totales.

#### 5.10.6 Digestión con ácido nítrico-ácido sulfúrico

##### Reactivos

1. Solución indicadora de naranja de metilo
2. Ácido nítrico concentrado
3. Peróxido de hidrógeno al 30%

## 4. Ácido sulfúrico concentrado

**Procedimiento**

1. Mezcle la muestra y mida el volumen apropiado, páselo a un beaker de vidrio.
2. Acidifique al naranja de metilo con ácido sulfúrico concentrado (pH 3,7)
3. Adicione 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 2 ml de peróxido de hidrógeno al 30%.
4. Evapore con un calentamiento suave hasta 15 o 20 ml.
5. Adicione 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado
6. Evapore en una vitrina de extracción hasta la aparición de humos de  $\text{SO}_3$
7. Si la solución no clarifica, adicione 10 ml de  $\text{HNO}_3$  y repita la evaporación.
8. Remueva todo el  $\text{HNO}_3$  antes de continuar el tratamiento. El  $\text{HNO}_3$  se ha removido cuando la solución se aclara y no hay evidencia de humo oscuro.
9. Enfríe y diluya hasta aproximadamente 50 ml con agua desionizada.
10. Caliente hasta casi ebullición para disolver las sales disueltas. Filtre.
11. Transfiera el filtrado a un balón volumétrico de 100, lave el filtro con dos porciones de agua de 5 ml y adicione las aguas de lavado al balón.
12. Diluya hasta la marca y guarde la solución para la determinación de los metales.

**5.10.7 Determinación de metales por absorción atómica****Aspectos teóricos**

Los principios de la espectroscopia de absorción atómica fueron descritos con anterioridad.

La tabla 5-4 presenta un resumen de las condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica, para la determinación de los diferentes metales, para cada elemento.

Se indica: la longitud de onda, slip, mezcla de gases de combustión, concentración de chequeo, la cual corresponde a la concentración de una solución usada en el proceso de ajuste del equipo para la cual debe obtenerse una absorbancia mayor o igual a 0,200.

**5.10.8 Determinación de aluminio**

Longitud de onda (nm)	309,3
Slit (nm)	0,7
Gases	Oxido nitroso-acetileno
Llama	reductora rojo fuerte
Cabeza del quemador (cm)	5
Concentracion solucion de chequeo	50,0 ppm
Linealidad	Hasta 100 mg/L
Lámpara	Cátodo hueco

**Solución estándar de 1000 mg/L de Aluminio:**

Disuelva 1,000 gr. de aluminio metálico tipo reactivo, en un pequeña cantidad de HCl 1+1, adicione unas gotas de mercurio como catalizador. Diluya a un litro en solución de HCl 1+99.

## Interferencias

Para eliminar las interferencias por ionización adicione 0.1% de cloruro de potasio o de lantano a la muestra y a los estándares.

La presencia de hierro, titanio, fluoroboratos y ácido acético, pueden producir interferencias positivas. La sílice produce interferencias negativas.

Tabla 5.4. Condiciones estándar y concentración característica para chequear por absorción atómica.

ELEMENTO	LON DE ONDA (nm)	ANCHO DE RANURA (slit nm)	GASES DE COMBUSTIÓN	CONCENTRACIÓN DE CHEQUEO	NOTAS (a)
Ag.	328,1	0,7	A -Ac	2,5	
Al	309,3	0,7	N -Ac	50,0	b
As	193,7	0,7	A -Ac	45,0	
Ba	553,6	0,2	N -Ac	20,0	b
Ca	422,7	0,7	A -Ac	4,0	
Cd	228,8	0,7	A -Ac	1,5	
Co	240,7	0,2	A -Ac	7,0	
Cr	357,9	0,7	A -Ac	4,0	
Cu	324,8	0,7	A -Ac	4,0	
Fe	248,3	0,2	A -Ac	5,0	
Hg	253,7	0,7	A -Ac	200,0	
K	766,5	0,7	A -Ac	2,0	b
Li	670,8	0,7	A -A c	2,0	
Mg	285,2	0,7	A -Ac	0,3	
Mn	279,5	0,2	A -Ac	2,5	
Mo	313,3	0,7	N -Ac	30,0	
Na	589,0	0,2	A -Ac	0,5	b
Ni	232,0	0,2	A -Ac	7,0	
Pb	283,3	0,7	A -Ac	20,0	
Sb	217,6	0,2	A -Ac	25,0	
Se	196,0	0,7	A -Ac	30,0	
Si	251,6	0,2	N -Ac	100,0	
Sn	286,3	0,7	N -Ac	150,0	
Sr	460,7	0,4	N -Ac	5,0	b
Zn	213,9	0,7	A -Ac	1,0	

A-Ac: Aire -Acetileno

N-Ac: Oxido nitroso- Acetileno

A : Concentración del metal que en solución acuosa puede alcanzar 0,2 unidades de absorbancia.

B: Adición de una sal alcalina (NaCl o KCl) recomendada para el control de la ionización

### 5.10.9 Determinación de cobalto

Longitud de onda (nm)	240,7
Slit (nm)	0,2
Gases	Aire- Acetileno
Flujo de gases Aire:	4 / Acetileno: 2,5
Llama	Reductora, azul tenue
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentracion solucion de chequeo	7,0 ppm
Linealidad	Hasta 3,5 mg/L
Lámpara	De cátodo hueco

**Solución estándar de cobalto de 1000 mg/L:**

Disuelva 1,000 gr. de cobalto metálico en un mínimo volumen de HCl 1+1. Diluya a un litro con solución de HCl 1% (v/v).

**Interferencias**

La presencia de metales pesados, producen interferencias negativas. Es importante tener en cuenta las interferencias de matriz.

**5.10.10 Determinación de cromo**

Longitud de onda (nm)	357,9
Slit (nm)	0,7
Gases	Aire- Acetileno
Flujo de gases Aire: 4 / Acetileno:	2,5
Llama	Reductora, amarillo fuerte
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentracion solucion de chequeo	4,0 ppm
Linealidad	Hasta 5 mg/L
Lámpara	De cátodo hueco

Cuando haga el ajuste inicial de la altura del quemador, marque la señal con el doble de la altura con que se realiza para operar los otros metales. (1 cm)

**Solución estándar de 1000 mg/L de Cromo:**

Disuelva 3,735 gr. de cromato de potasio, que previamente ha sido secado en la estufa a 110°C durante una hora, en agua desionizada y diluya a un litro.

**Interferencias**

La absorción de cromo, se disminuye en la llama de aire acetileno, por la presencia de hierro y níquel. Si el análisis se realiza con una llama débil, se puede disminuir la interferencia, pero también se disminuye la sensibilidad. Para controlar las interferencias de hierro y níquel, se adiciona un 2% de cloruro de Amonio a la muestra y a los estándares.

Los fosfatos producen interferencias negativas, para eliminar la interferencia, se adiciona una sal de calcio. El cromo (VI) y el cromo (III), presentan diferentes sensibilidades, Es recomendable pasar todo el cromo existente en la muestra a Cr(VI).

**5.10.11 Determinación de cobre**

Longitud de onda (nm)	324,8
Slit (nm)	0,7
Gases	Aire-Acetileno
Flujo de gases Aire:	4 / Acetileno: 2,5
Llama	Oxidante azul débil
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentracion solucion de chequeo	4,0 ppm

Linealidad	Hasta 5 mg/L
Lámpara	De cátodo hueco

#### **Solución estándar de cobre de 1000 mg/L:**

Disuelva 1,000 gr. de cobre metálico en un mínimo volumen de  $\text{HNO}_3$  1+1. Diluya con  $\text{HNO}_3$  1% (v/v) hasta un litro.

#### **Interferencias**

Cuando se utiliza lámpara multielementos, que contengan níquel y hierro, se debe trabajar con un slit de 0,2.

#### **5.10.12 Determinación de hierro**

Longitud de onda (nm)	248,3
Slit (nm)	0,2
Gases	Aire- Acetileno
Flujo de gases	Aire 4 / Acetileno: 2,5
Llama	Oxidante azul tenue
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentracion solucion de chequeo	5,0 ppm
Linealidad	Hasta 6 mg/L
Lámpara	De cátodo hueco

#### **Solución estándar de hierro de 1,000 mg/L:**

Disuelva 1,000 gr. de alambre de hierro puro en 50 ml de  $\text{HNO}_3$  1+1. Diluya a un litro con agua desionizada.

#### **Interferencias**

Cuando el hierro se determina en presencia de cobalto, cobre y níquel, se observa una reducción de la sensibilidad. Estas interferencias dependen fuertemente de las condiciones de la llama y pueden ser controladas usando una llama caliente (azul débil). El silicio, presenta una interferencia negativa, se puede eliminar la interferencia adicionando 0,2% de cloruro de calcio. Algunas interferencias se pueden eliminar utilizando una llama de oxido nitroso-acetileno, pero disminuye la sensibilidad.

#### **5.10.13 Determinación de manganeso**

Longitud de onda (nm)	279,5
Slit (nm)	0,2
Gases	Aire- Acetileno
Flujo de gases	Aire: 4 / Acetileno: 2,5
Llama	Oxidante Azul tenue
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentracion solucion de chequeo	2,5 ppm
Linealidad	Hasta 2 mg/L
Lámpara	De cátodo hueco



**Solución estándar de manganeso de 1,000 mg/L:**

Disuelva 1,000 gr. de manganeso metálico en un mínimo volumen de  $\text{HNO}_3$  1+1. Diluya a un litro con HCl 1% (v/v).

**Interferencias**

La señal de manganeso se disminuye en presencia de silicio. Esta interferencia se elimina con la adición de 0,2% de  $\text{CaCl}_2$ .

**5.10.14 Determinación de níquel**

Longitud de onda (nm)	232
Slit (nm)	0,2
Gases	Aire-Acetileno
Flujo de gases	Aire: 4 / Acetileno: 2,5
Llama	Oxidante azul tenue
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentración solución de chequeo	7,0 ppm
Linealidad	Hasta 2 mg/L
Lámpara	De cátodo hueco

**Solución estándar de níquel de 1,000 mg/L:**

Disuelva 1,000 de níquel metálico en un mínimo volumen de  $\text{HNO}_3$  1+1. Diluya a un litro con  $\text{HNO}_3$  al 1% (v/v).

**Interferencias**

La presencia de altas concentraciones de hierro o cromo pueden incrementar la señal del níquel. La mayoría de las interferencias se pueden eliminar, utilizando llama de óxido nitroso-acetileno, pero se puede disminuir la sensibilidad del níquel.

**5.10.15 Determinación de potasio**

Longitud de onda (nm)	766,5
Slit (nm)	0,2
Gases	Aire- Acetileno
Flujo de gases	Aire: 4 / Acetileno: 2,5
Llama	Oxidante azul tenue
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentración solución de chequeo	2,0 ppm
Linealidad	Hasta 2 mg/L
Lámpara	Cátodo hueco

Para la determinación del potasio se debe utilizar filtro y la técnica se lleva a cabo por emisión.

**Solución estándar de potasio de 1,000 mg/L:**

Disuelva 1,907 gr. de cloruro de potasio, que previamente se ha secado en la estufa, en agua desionizada y diluya a un litro con agua desionizada.

### Interferencias

Las interferencias por ionización se elimina con la adición de 0,1% de cloruro de cesio, lantano o de sodio a la muestra y a los estándares. Las concentraciones fuertes de ácidos minerales, disminuyen la señal del potasio.

#### 5.10.16 Determinación de sodio

Longitud de onda (nm)	589
Slit (nm)	0,2
Gases	Aire- Acetileno
Flujo de gases	Aire: 4 / Acetileno: 2,5
Llama	Oxidante azul tenue
Cabeza del quemador (cm)	10
Concentracion solucion de chequeo	0,5 ppm
Linealidad	Hasta 1 mg/L
Lámpara	De cátodo hueco

#### Solución estándar de sodio de 1,000 mg/L:

Disuelva 2,542 gr. de cloruro de sodio, que previamente ha sido secado en la estufa a 110°C durante una hora, en agua desionizada, diluya a un litro con agua desionizada.

### Interferencias

La ionización puede ser controlada por la adición de 0,1% de cloruro de cesio o de potasio a la muestra y a los estándares. La presencia de altas concentraciones de ácidos minerales, disminuyen la señal del sodio.

#### 5.10.17 Determinación de calcio, método titulométrico con EDTA

##### Fundamento teórico

El calcio se puede determinar con EDTA (sal disódica del ácido etilendiamono tetracético) a un pH aproximadamente de 12, y utilizando indicadores específicos como el ácido calcón carboxílico o el murexide.

### Interferencias

El ortofosfato precipita el calcio al pH del ensayo. El estroncio y el bario producen interferencias positivas, la alcalinidad por encima de 300 mg/L dificulta la detección del punto final.

### Material y Equipos

- 1 Balanza Analítica.
- 2 Agitador Magnético.
- 3 Balones volumétrico
- 4 Erlenmeyer
- 5 Bureta

### Reactivos

1. Hidróxido de potasio al 25%: Disuelva 250 gr. de KOH en 500 ml de agua destilada; cuando la solución esté fría pásela a un balón de 1000 ml complete hasta la marca con agua destilada.

2. Dietilamina.
3. Ácido calcón carboxílico: Solución: Disuelva 0,4 gr. de indicador 100 ml de metanol. Esta solución es estable durante una semana.
4. Trituración: Mezcle 1 gr. del indicador con 99 gr. de sulfato de sodio anhidro, y tritúrelos finamente un mortero. Esta mezcla es estable indefinidamente.
5. Tritiplex III 0,1 M: Pese exactamente 3,7224 gr. de EDTA, disuélvalos en agua destilada, vacíe la solución completamente a un balón de 1000 ml y complete con agua destilada hasta la marca.
6. Titriplex III 0,01M: Diluya 100 ml de la solución anterior hasta un litro.
7. Hidróxido de sodio 4N: Disuelva 160 gr. de NaOH en agua destilada, enfríe y diluya a un litro.
8. Murexide: Solución: Disuelva 0,17 gr. de murexide en 100 ml de agua destilada. La solución así preparada queda sobresaturada, utilice el sobrenadante. Debe prepararla en el momento de usarla.
9. Trituración: Mezcle 0,5 gr. del indicador con 99,5 gr. de NaCl, triture la mezcla en un mortero.
10. Trietanolamina.
11. KCN sólido.

#### 5.10.18 Determinación de Calcio con ácido calcón carboxílico

El ácido Calcón Carboxílico aún en presencia de grandes cantidades de Mg y un pH >12 forma con el calcio un complejo de color rojo vino que cambia a azul limpio, al finalizar la valoración.

##### Procedimiento

1. Mida 100 ml de muestra
2. Adicione 10 ml de KOH al 25%; (ó 0,5 ml de dietilamina) para precipitar el magnesio
3. Adicione unos mg de indicador.
4. Lentamente y con agitación magnética adicione la solución de Tritiplex III, (la concentración depende de la cantidad de calcio presente en la muestra), hasta que el indicador cambie de rojo vino a azul.

##### Determinación con murexide

El murexide es un indicador específico de calcio. La determinación puede realizarse en presencia de Mg y Ba. Para enmascarar hierro hasta 5 mg se utiliza la trietanolamina. Como enmascarante de Co, Cu, Ni, Hg, Zn, se utiliza el cianuro de potasio. Cuando la cantidad de Mg es muy elevada, se realiza una valoración por retroceso.

##### Procedimiento

1. Mida 100 ml de muestra, o una cantidad inferior, si la concentración de calcio es muy elevada completando a 100 con agua destilada
2. Adicione 1 ml de trietanolamina
3. Adicione unos mg de KCN sólido.
4. Alcalinice con NaOH 4N hasta un pH >12.

5. Inmediatamente adicione unas gotas de solución de murexide o 2-3 mg de la mezcla sólida.
6. Títule con Tritiplex III hasta cambio de color del indicador de rosa a violeta

Cálculos

$$Ca \left\langle \frac{mg}{l} \right\rangle = \frac{A \times M \times 40.000}{ml \text{ de muestra}}$$

Expresado como dureza cálcica:

$$CaCO_3 \left\langle \frac{mg}{l} \right\rangle = \frac{A \times M \times 100.000}{ml \text{ de muestra}}$$

A : ml de Tritiplex III gastados en la titulación.

M : Molaridad de la solución de Tritiplex III

### 5.11 Determinación de magnesio, método titulométrico

El magnesio se puede determinar por cálculo después de haber determinado la dureza total y el calcio por valoración con EDTA, si se utilizan los inhibidores adecuados:

$$Mg \left\langle \frac{mg}{L} \right\rangle = [Dureza_{Total} (Como CaCO_3) - Dureza_{Cálcica} (Como CaCO_3)] * 0,243$$

## CAPÍTULO 6

### INDICADORES DE CONTAMINACIÓN POR MATERIA ORGÁNICA (INDICADORES BIOQUÍMICOS)

#### 6.1 Determinación de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>), método de incubación de 5 días.

##### 6.1.1 Aspectos generales

La demanda bioquímica de oxígeno se usa como medida del contenido de la materia orgánica biodegradable y se mide por la cantidad de oxígeno requerida para su oxidación en la muestra de agua y como resultado de la acción de oxidación bioquímica aerobia. La demanda de oxígeno de las aguas residuales es resultado de tres tipos de materiales:

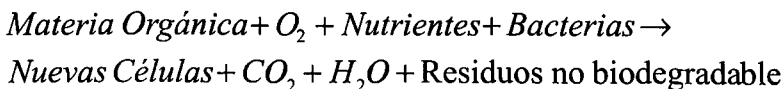
*Materiales orgánicos carbónicos*, utilizables como fuente de alimentación por organismos aeróbicos.

*Nitrógeno oxidable*, derivado de la presencia de nitritos, amoníaco, y en general compuestos orgánicos nitrogenados que sirven como alimentación para bacterias específicas.

*Compuestos químicos reductores* (iones ferrosos, sulfitos, sulfuros) que se oxidan por oxígeno disuelto.

Se utiliza el procedimiento de bioensayos que consiste en medir el oxígeno consumido por los organismos vivos (principalmente bacterias), al utilizar como alimento la materia orgánica presente en el desecho, bajo condiciones aerobias y favorables en cuanto a nutrientes.

La reacción bioquímica:



Es una representación general de todas las complejas reacciones bioquímicas que se suceden en un cuerpo de agua.

Se requiere, estequiométricamente, que la cantidad de oxígeno utilizado en cualquier punto del proceso sea proporcional a la cantidad total de materia orgánica que ha sufrido transformación, o igualmente proporcional al grado de desarrollo al que ha llegado la reacción en ese punto del proceso.

Se ha encontrado, por experiencia que un porcentaje razonablemente grande de la  $DBO_5$  total se logra en cinco días, aproximadamente 70 - 80% en aguas residuales domésticas y muchas industriales, por consiguiente el periodo de cinco días se ha aceptado como patrón; el porcentaje exacto depende del carácter del inóculo y de la naturaleza de la materia orgánica, que puede ser determinada sólo experimentalmente. La Figura 6-1 presenta una curva característica de la oxidación de la materia orgánica carbonacea representada como  $DBO_5$ .

**Los resultados dependen mucho de las condiciones:**

**La temperatura** es uno de los factores más importantes en un sistema biológico. Los cambios de temperatura producirán un aumento o reducción de velocidad de reacción. La temperatura utilizada es de  $20^\circ\text{C}$  que es la temperatura media de los cuerpos de aguas naturales.

**pH:** Los organismos responsables de la degradación de la materia orgánica generalmente ejercen su acción dentro de un ámbito muy pequeño de pH, el cual está alrededor de 6,5 y 8,3.

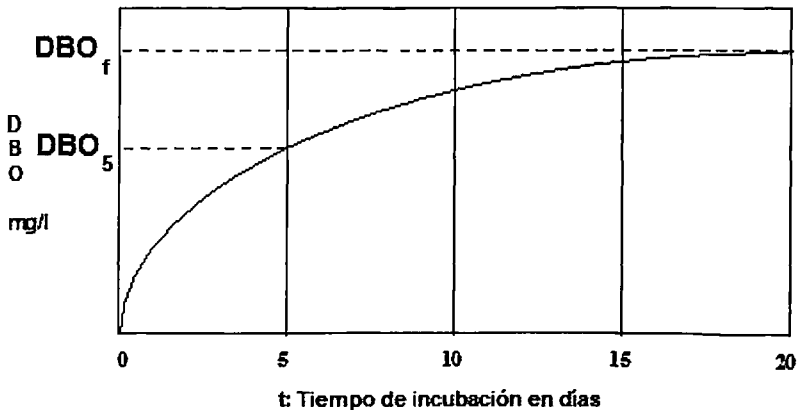


Figura 6.1. Curva característica de  $DBO_5$  por oxidación de la materia orgánica carbonacea

La siguiente figura muestra la variación del porcentaje de  $DBO_5$  óptimo con respecto al pH.

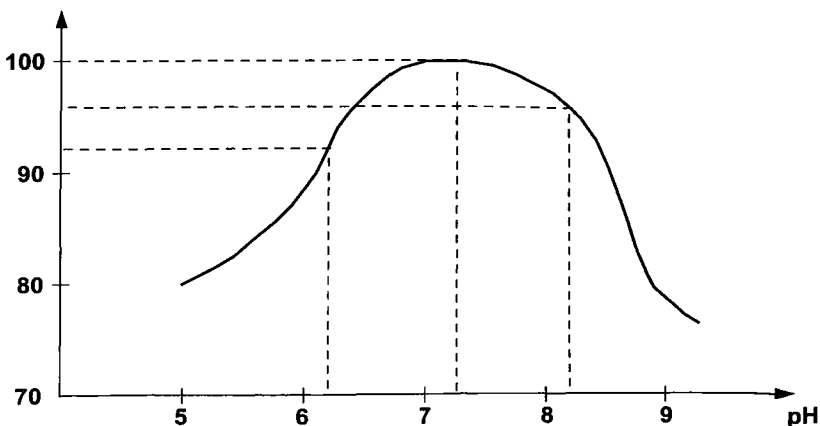


Figura 6.2. Variación de la  $DBO_5$  con respecto al pH

**Nutrientes:** Las bacterias requieren de nutrientes orgánicos e inorgánico para su metabolismo. El nitrógeno, el fósforo y el potasio son los nutrientes mayores.

**Población Bacteriana:** La alimentación de la siembra o inoculación es probablemente el aspecto que más se olvida. La mayor parte de los desechos industriales no cuentan con microorganismos que puedan consumir la materia orgánica y mucho menos el agua de dilución que se utiliza.

**Toxicidad:** Son muchos los compuestos tóxicos para los microorganismos. Concentraciones altas de estos compuestos pueden matar la población microbiana o reducirla considerablemente.

### 6.1.2 Fundamento teórico

El método consiste en la incubación de las muestras en botellas herméticamente cerradas, para evitar la entrada de aire bajo condiciones específicas en un tiempo determinado. Se mide el OD inicial y después de la incubación. La  $DBO_5$  se calcula como la diferencia entre el OD inicial y final.

Muchas aguas residuales contienen más material demandante de oxígeno que el OD disponible, por tanto, es necesario diluir la muestra antes de la incubación para conocer la demanda y suministrar un balance apropiado, además de incorporar los nutrientes y amortiguar el pH de la muestra incubada para que permanezca en el rango apropiado para el crecimiento bacterial.

Las mediciones de  $DBO_5$  que incluyen las demandas de oxígeno carbonácea y nitrogenácea generalmente no son usuales, por esto, donde sea necesario se usa un inhibidor químico para prevenir la oxidación del amoníaco. Así, se puede medir separadamente ambas demandas.

Tales organismos generalmente no están presentes en los desechos crudos o efluentes primarios; para oxidar cantidades significativas de las formas reducidas del nitrógeno en la prueba de  $DBO_5$ , corrientemente, muchos efluentes de plantas de tratamiento biológicas contienen un número significativo de organismos nitrificantes, pudiendo ocurrir en tales muestras la oxidación de compuestos nitrogenados. Entonces, se recomienda inhibir la nitrificación para muestras de efluentes secundarios, o que hayan sido inoculadas con éstos, y para muestras de agua contaminada. La demanda de OD por los compuestos nitrogenados se inicia más o menos a los 11 días.

### 6.1.3 Muestreo y almacenamiento

Se debe analizar la muestra inmediatamente o enfriándola hasta una temperatura próxima a la congelación durante el almacenamiento. Sin embargo, se debe reducir al mínimo el tiempo de almacenamiento y llevar la muestra a 20°C antes del análisis.

**Muestras Simples:** Si va a almacenar la muestra consérvela a 4°C hasta seis horas. En ningún caso efectúe el análisis después de 24 horas.

**Muestras Mixtas:** Conserve la muestra a 4°C durante la mezcla, limite el período de mezcla a seis horas y una vez tenga la muestra compuesta, debe tener las mismas consideraciones de almacenamiento que para la muestra simple.

### 6.1.4 Material y equipo

- 1 Botellas de Winkler de 250 - 300 ml. de capacidad
- 2 Incubadora de aire o baño de agua controlado por termostato a 20°C  $\pm$  1°C.

Elimine la luz para evitar la posibilidad de producción fotosintética de Oxígeno disuelto.

### **6.1.5 Reactivos**

#### **Para el agua de dilución**

1. Solución tampón de fosfatos: Disuelva 8,5 gr. de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 21,75 gr. de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 33,4 gr. de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 1,7 gr. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 500 ml. de agua destilada, diluya a un litro, el pH de esta solución debe ser 7,2. Alternativamente disuelva 42,5 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y 1,7 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en aproximadamente 500 mL de agua destilada, ajuste el pH a 7,2 con NaOH al 30% y diluya a 1L.
2. Solución de sulfato de magnesio: Disuelva 22,5 gr. de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y diluya a un litro.
3. Solución de cloruro calcio: 27,5 gr. de  $\text{CaCl}_2$  en agua destilada, diluya a un litro.
4. Solución de cloruro férrico: Disuelva 0,25 gr. de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y diluya a un litro.
5. Solución de cloruro de amonio: Disuelva 1,15 gr. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en unos 500 ml. de agua destilada, ajuste el pH a 7,2 con NaOH y diluya a un litro.

#### **Para la preparación de la muestra**

1. Solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N: 28 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  del 97% de pureza y 1,84 de densidad hasta un litro.
2. NaOH 1N: Disuelva 40 gr. de NaOH en un litro de solución.
3. Solución de sulfito sódico: Disuelva 1,575 gr. de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en un litro de solución.
4. Inhibidor de la nitrificación: 2-cloro-6 (triclorometil) piridina.

#### **Para el chequeo de las pruebas**

Solución de glucosa ácido glutámico: Seque glucosa y ácido glutámico calidad reactivo a 103°C durante una hora. Pese 150 mg. de glucosa y 150 mg. de ácido glutámico disueltos en agua destilada y diluya a un litro.

### **6.1.6 Procedimiento**

#### **Preparación del agua de dilución**

1. Calcule el volumen de agua necesario
2. Adicione 1 ml. por cada litro de la solución de sulfato de magnesio.
3. Adicione 1 ml. por cada litro de la solución de cloruro calcio.
4. Adicione 1 ml. por cada litro de la solución de cloruro férrico.
5. Adicione 1 ml. por cada litro de la solución amortiguadora de fosfato.
6. Si es necesario inocular el agua de dilución, utilice simientes como se especifica más adelante.
7. Antes de usar el agua de dilución, debe saturarla con oxígeno disuelto agitando en una botella parcialmente llena o aireando con aire filtrado libre de materia orgánica.

#### **Control de agua de Dilución**

Este procedimiento corresponde a una comprobación aproximada de la calidad del agua de dilución:



1. Llene dos botellas de Winkler con el agua de dilución.
2. Determine el Oxígeno Disuelto (OD) (sección 5.3) inicial a una de las botella winkler
3. Incube la otra winkler durante 5 días a 20°C.
4. Al finalizar este tiempo determine el OD final en la botella incubada.

**NOTA:** Si la diferencia entre el OD inicial y final del agua de dilución excede de 0,2 mg/L, obtenga una muestra de agua satisfactoria mejorando la purificación o de otra fuente.

Alternativamente, si se inhibe la nitrificación, almacene el agua de dilución inoculada, en una habitación oscura a temperatura ambiente hasta que la captación de oxígeno se haya reducido lo suficiente para cumplir los criterios de control del agua de dilución. No se recomienda su almacenamiento cuando el DBO<sub>5</sub> se va a determinar sin inhibir la nitrificación ya que pueden desarrollarse organismos nitrificantes durante este tiempo. Compruebe el agua de dilución almacenada para determinar si sigue habiendo suficiente amoníaco después del almacenamiento. Si no es así, añada solución de cloruro de amonio para proporcionar un total de 0,45 mg. de amoníaco/L en calidad de nitrógeno. Si el agua de dilución no ha sido almacenada para mejorar su calidad añada suficiente material de siembra como para producir una captación de OD. de 0,05 a 0,1 mg./L en cinco días a 20°C.

La captación de OD. en 5 días a 20°C no debe ser mayor de 0,2 mg./L y preferiblemente no mayor de 0,1 mg./L.

### **Control de glucosa ácido glutámico**

Debido a que la prueba del DBO<sub>5</sub> es un bioensayo, sus resultados pueden verse influidos en gran medida por la presencia de sustancias tóxicas o por el uso de material de siembra de baja calidad. Las aguas destiladas suelen estar contaminadas con cobre; algunas simientes cloacales son relativamente inactivas. Con tales aguas y simientes siempre se obtienen resultados bajos.

Compruebe periódicamente la calidad del agua de dilución, la efectividad de la simiente, y la técnica analítica mediante determinaciones del DBO<sub>5</sub> en compuestos orgánicos puros y en muestras con adiciones conocidas. En general, para determinaciones del DBO<sub>5</sub> que no requieren una simiente adaptada, utilice una mezcla de 150 mg. de glucosa/L y 150 mg. de ácido glutámico/L como solución de control patrón. La glucosa tiene una tasa excepcionalmente alta y variable de oxidación, pero cuando se utiliza con ácido glutámico, dicha tasa se estabiliza, y es similar a la obtenida con muchas aguas residuales municipales. Alternativamente, si un agua residual particular contiene un componente principal identificable que contribuya al DBO<sub>5</sub>, utilice este compuesto en lugar de la glucosa-ácido glutámico.

Determine el DBO de cinco días a 20°C de una disolución de control patrón de glucosa ácido glutámico incubando una dilución al 2% y determine el OD inicial y final de la solución. El valor de la DBO<sub>5</sub> para esta solución patrón debe ser de  $198 \pm 30,5$  mg./L. Si los resultados están fuera de este rango, debe buscar la causa del problema antes de analizar una muestra.

También puede hacer el chequeo de la prueba con solución de glucosa de 300 mg/L.

La  $DBO_5$  de esta solución es de 224 mg/L  $\pm$  11 mg/L, representa el 70% de la DBO teórica 320 mg/L

## **Siembra**

### **Fuente de semillas**

Es necesario tener presente una población de microorganismos capaces de oxidar la materia orgánica biodegradable de la muestra. El agua residual doméstica, los efluentes no clorados, o desinfectados por otros medios, de las centrales de tratamiento biológico de los residuos, y las aguas de superficie que reciben las descargas de agua residual contienen poblaciones microbianas satisfactorias. Algunas muestras no contienen una población microbiana suficiente (por ejemplo, algunos residuos industriales no tratados, residuos desinfectados, residuos de alta temperatura, o con valores de pH extremos). Para tales residuos, siembre el agua de dilución añadiendo una población de microorganismos. La simiente preferida es el efluente de un sistema de tratamiento biológico procesador de residuos. Cuando no se disponga de ésta, utilice el sobrenadante del agua residual doméstica después de dejarlo reposar a temperatura ambiente durante al menos 1 hora, pero no más de 36 horas. Cuando se utiliza el efluente de un proceso de tratamiento biológico, se recomienda inhibir la nitrificación.

Algunas muestras pueden contener materiales no degradados a las tasas normales por los microorganismos en el agua residual doméstica en reposo. Siembre tales muestras con una población microbiana adaptada obtenida del efluente no desinfectado de un proceso biológico de tratamiento del residuo. En ausencia de tal recurso, obtenga simiente del agua receptora por debajo (preferiblemente de 3 a 8 km.) del punto de descarga. Cuando tampoco se disponga de dichas fuentes de simiente, desarrolle una simiente adaptada en el laboratorio aireando continuamente una muestra de agua residual doméstica en reposo y añadiendo pequeños incrementos diarios de residuos.

De forma opcional, utilice una suspensión de suelo o lodo activo, o una preparación de simiente comercial para obtener la población satisfactoria la cual se determina examinando el comportamiento del inóculo en pruebas de la  $DBO_5$  sobre la muestra. Los valores de  $DBO_5$  que se incrementan con el tiempo de adaptación hasta alcanzar un valor alto estable indican que la adaptación del inóculo es buena. Al realizar las pruebas utilice suficiente inóculo para asegurar un número satisfactorio de microorganismos, pero no tanto como para que la demanda del inóculo mismo sea la mayor parte del oxígeno utilizado durante la incubación.

La  $DBO_5$  del inóculo se determina como para cualquier otra muestra. Este es el control del inóculo. Con el valor del control del inóculo y conociendo la dilución del material inoculado (cantidad de inóculo en el agua de dilución) se determina el consumo de OD. del inóculo. Para determinar el OD consumido en la muestra, se sustrae el OD consumido por el inóculo del OD Total consumido. El OD consumido por el agua de dilución inoculada debe estar entre 0,6 y 1,0 mg/l.

### **Pretratamiento de la muestra**

**Muestras alcalinas o ácidas:** Neutralice a un pH entre 6,5 y 7,5 con una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o de hidróxido sódico (NaOH) de concentración tal que la cantidad de reactivo

no diluya la muestra en más del 0,5 por 100. El pH del agua de dilución sembrada no debe verse afectado por la menor dilución de la muestra.

**Muestras que contienen compuestos de cloro residual:** Si es posible evite las muestras que contengan cloro residual, tomándolas antes del proceso de cloración. Si la muestra ha sido clorada pero no hay residuo detectable de cloro, siembre el agua de dilución. No ensaye las muestras cloradas /decoloradas sin sembrar el agua de dilución. En algunas muestras, el cloro desaparecerá en el plazo de una a dos horas después de su exposición a la luz. Esto suele ocurrir durante el transporte o la manipulación de la muestra. Para las muestras en las que el residuo de cloro no se disipa en un tiempo corto razonable, destruya el cloro residual añadiendo solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Determine el volumen requerido de solución  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en una fracción de 100 a 1.000 ml. de muestra neutralizada, como sigue: adicione al volumen escogido 10 ml. de solución de ácido acético 1+1 o 10 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1+50, y 10 ml. de solución de yoduro potásico (KI 10 g/100 ml.), y titule con solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,025N hasta el punto final del almidón-yodo. Añada a la muestra neutralizada el volumen relativo de la solución  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  determinada por la prueba anterior, mezcle, y después de 10 a 20 minutos, compruebe el cloro residual de la muestra. (Nota: El exceso de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ejerce un requerimiento de oxígeno y reacciona lentamente con ciertos compuestos de cloraminas orgánicas que pueden estar presentes en las muestras cloradas).

**Muestras que contienen otras sustancias tóxicas:** Ciertos residuos industriales, por ejemplo, los residuos del plateado, contienen metales tóxicos. Tales muestras suelen requerir un estudio y tratamiento especiales.

**Muestras supersaturadas con OD:** En aguas frías, o en aguas donde se produce la fotosíntesis, es posible encontrar muestras que contienen más de 9 mg. OD./L a 20°C. Para evitar la pérdida de oxígeno durante la incubación de tales muestras, reduzca el OD. hasta la saturación de 20°C calentando la muestra aproximadamente a 20°C en frascos parcialmente llenos mientras se agitan con fuerza o se airean con aire limpio, filtrado y comprimido. Ajuste de la temperatura de la muestra: Pongan las muestras a 20°C + 1°C antes de hacer diluciones. Inhibición de la nitrificación: Si desea inhibir la nitrificación, añada 3 mg. de 2-cloro-6-(tricloro metil) piridina (TCMP) a cada frasco de 300 ml. antes de taparlos o añada una cantidad suficiente al agua de dilución para obtener una concentración final de 10 mg/l.

**Nota:** Es probable que el TCMP puro se disuelva lentamente y puede que flote en la capa superior de la muestra. Algunas fórmulas comerciales se disuelven mejor pero no son TCMP al 100 por 100; ajuste la dosificación en consecuencia. Entre las muestras que requieren inhibición de la nitrificación se incluyen, pero no son las únicas, los efluentes tratados biológicamente, las muestras sembradas con efluentes tratados biológicamente y las aguas fluviales. Debe hacer la observación del uso de inhibición del nitrógeno cuando presente el informe de los resultados.

### Técnica de dilución

Las diluciones que dan lugar a un OD residual de al menos 1 mg./L y una captación de OD de al menos 2 mg./L después de cinco días de incubación producen los resultados más confiables. Haga varias diluciones de la muestra preparada para obtener captación de OD en dicho intervalo. La

experimentación con una muestra concreta permitirá el uso de un número menor de diluciones. Un análisis más rápido, tal como el DQO, presenta una correlación aproximada con el  $DBO_5$  y sirve como una guía para seleccionar las diluciones.

En ausencia de datos previos, utilice las siguientes disoluciones: 0,0 a 1,0% para los residuos industriales fuertes, 1 a 5 % para las aguas residuales depuradas y brutas, del 5 al 25% para el efluente tratado biológicamente, y del 25 al 100 % para las aguas fluviales contaminadas.

Las muestras se pueden diluir directamente en las botellas de incubación o en recipientes graduados antes de llevarlas a las botellas. El número de botellas a preparar por cada dilución depende de la técnica de medición del OD: y el número de réplicas deseadas.

Cuando use recipientes graduados para preparar las diluciones, y cuando sea necesaria la inoculación, adicione el inóculo bien sea directamente al agua de dilución o a los recipientes individuales antes de la dilución; la inoculación en los cilindros individuales evita la declinación de la proporción del inóculo en la muestra a medida que se incrementan las diluciones. Cuando prepare diluciones directamente en las botellas para  $DBO_5$  y sea necesaria la inoculación, adicione el inóculo directamente al agua de dilución.

### **Análisis de las muestras**

Cuando se hace la dilución antes de llevar las muestras a las botellas de winkler:

- Transfiera cuidadosamente el agua de dilución inoculada, si es necesario en una probeta graduada de un litro de capacidad, hasta la mitad evitando la entrada de aire.
- Luego adicione la cantidad deseada de muestra cuidadosamente mezclada y diluya hasta el nivel apropiado con agua de dilución.
- Mezcle bien con una varilla de agitación tipo émbolo, evitando la entrada de aire. Transfiera la dilución mezclada a dos botellas de winkler y determine el OD inicial en una de ellas; tape la otra herméticamente, con sello hidráulico, e incube por cinco días a 20° C.
- Después de este tiempo determine el OD final de las muestras diluidas (Determine el OD por el método de winkler).

### **Si usa un método yodométrico de titulación para la medición del OD:**

Utilice una pipeta volumétrica de punta alargada, adicione el volumen de muestra en las botellas de winkler de capacidad conocida, llene las botellas con suficiente agua de dilución, inoculada si es necesario, para que el tapón pueda colocarse sin dejar burbujas de aire. Para diluciones mayores de 1:100 haga una dilución primaria en una probeta graduada antes de hacer la dilución final en la botella.

Por cada dilución prepare dos botellas en una de ellas determine el OD. inicial y tape la otra herméticamente, con sello hidráulico e incube por cinco días a 20°C. Al finalizar el periodo de incubación determine el OD final

### **Si se usa el método del electrodo de membrana para la medición del OD:**

Prepare solamente una botella para  $DBO_5$ , por cada dilución; determine el OD inicial y reemplace cualquier contenido desalojado con agua de dilución hasta llenar la botella. Tape herméticamente con sello hidráulico, incube por cinco días a 20°C.

Después de este tiempo determine el OD final con el electrodo.

### Blanco de agua de dilución

Utilice un blanco de agua de dilución como control aproximativo de la calidad del agua de dilución no inoculada y de la limpieza de las botellas de incubación. Conjuntamente con cada grupo de muestra, solamente incuba una botella con agua de dilución no inoculada. Determine el OD inicial, incuba a 20° por cinco días y al cabo de este tiempo, determine el OD final. El OD consumido durante los cinco días no debe ser mayor de 0,2 mg./L. y preferiblemente no mayor de 0,1 mg./L.

#### 6.1.7 Cálculos

Cuando el agua de dilución no es inoculada

$$\text{DBO}_{5\left\langle\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right\rangle} = \frac{(D_1 - D_2)}{P}$$

Cuando el agua de dilución fue inoculada:

$$\text{DBO}_{5\left\langle\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right\rangle} = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f}{P}$$

D1: OD inicial de la muestra diluida en mg/L

D2: OD final de la muestra diluida en mg/L

B1: OD inicial del control del inóculo mg/L

B2: OD final del control del inóculo

P: Fracción decimal de muestra usada

$$f = \frac{\% \text{ de semilla en } D_1}{\% \text{ de semilla en } B_1}$$

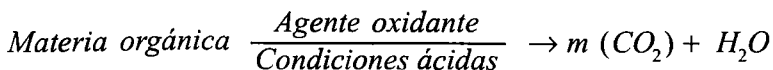
Nunca haga corrección por el consumo de oxígeno del agua de dilución durante la incubación. Si el agua de dilución no cumple los criterios de calidad, los resultados deben desecharse.

## 6.2 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

### Método de reflujo abierto con Dicromato

#### 6.2.1 Aspectos generales

La DQO es una medida del oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a oxidación por un oxidante químico fuerte. La oxidación bajo ciertas condiciones de acidez, temperatura y tiempo, transforma la materia orgánica en bióxido de carbono y agua.



Una de las limitaciones de DQO es la de oxidar la materia orgánica del desecho sin importar su biodegradabilidad oxidando completamente todos los compuestos en reacción.

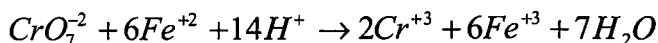
Sólo en los desechos en donde la materia orgánica es oxidada en las reacciones de DQO y DBO<sub>5</sub>, y conociendo el grado de estabilización del desecho, puede establecerse una relación confiable entre la DQO/DBO<sub>5</sub>. Bajo estas condiciones se pueden tomar los resultados de la DQO para determinar la disolución de la DBO<sub>5</sub>.

En las destilerías cuando no se utiliza un catalizador para acelerar la oxidación de la mayoría de los compuestos, el valor de la DBO<sub>5</sub> es mayor que la DQO.

### 6.2.2 Fundamento teórico

El método está basado en una oxidación de la materia orgánica con un exceso de dicromato de potasio en un medio fuertemente ácido.

Al final de la reacción se determina el exceso de dicromato por titulación con sulfato de amonio ferroso (FAS). En presencia de un indicador.



### 6.2.3 Muestreo y almacenamiento

Preferiblemente recoja las muestras en frascos de cristal. Las muestras se deben ensayar lo más pronto posible, cuando sea necesario almacenarlas, se pueden conservar adicionando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado hasta pH 2.

### 6.2.4 Interferencias

Los compuestos alifáticos de cadena lineal, se oxidan mejor en presencia de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador. El sulfato de mercurio HgSO<sub>4</sub> elimina las interferencias de los cloruros, la relación debe ser 10:1 de HgSO<sub>4</sub>: Cl.

Los nitritos, generalmente están presentes en el agua en cantidades muy pequeñas por debajo de 2 mg. N-NO<sub>2</sub>/L, se elimina la interferencia con 10 mg. de ácido sulfanílico por cada mg. N-NO<sub>2</sub>. Las especies inorgánicas reducidas cuantitativamente por el dicromato, para muestras con un valor considerable de estos elementos, se determinan los valores de las especies y se hace una corrección en el DQO, suponiendo una relación estequiométrica entre el elemento y el dicromato.

### 6.2.5 Material y equipo

1. Instrumental para reflujo: consiste en balon de destilación de 100 a 250 ml con cuello de de vidrio esmerilado 24/40 y un condensador de 300 mm de chaqueta Liebig, west, o equivalente con junta de cristal esmerilado 24/40, y una placa de calentamiento que tenga suficiente energía para producir al menos 1,4 W/cm<sup>2</sup> de superficie de calentamiento, o equivalente.
2. Buretas
3. Erlenmeyer
4. Pipetas volumétricas.

### 6.2.6 Reactivos

Solución de dicromato de potasio patrón, 0,04167 M: disuélvase 12,259 g de  $K_2Cr_2O_7$ , de calidad estándar primaria, secado previamente a 150 °C durante 2 horas, en agua destilada y dilúyase hasta 1000 mL. Este reactivo experimenta una reacción de reducción a esta hexavalente; la concentración equivalente es  $6 \times 0,04167M$  o 0,2500N.

**Reactivo ácido sulfúrico:** añádase  $Ag_2SO_4$ , de calidad para reactivo o técnica, en cristales o en polvo, a  $H_2SO_4$  concentrado en la proporción de 5,5 g de  $Ag_2SO_4/kg$  de  $H_2SO_4$ . Mezcle. Déjese reposar de 1 a 2 días para disolver  $Ag_2SO_4$ .

**Solución indicadora de ferroína:** Disuélvase 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratado y 695 mg de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en agua destilada y dilúyase hasta 100 mL. Esta solución indicadora puede comprarse ya preparada.

**Sulfato de amonio ferroso estandar(FAS):** patrón para titulación, aproximadamente 0,25 M: disuélvase 98 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  en agua destilada. Añádanse 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado frío y dilúyase hasta 1000 mL.

**Sulfato mercúrico,  $HgSO_4$ ,** cristales o en polvo.

**Ácido sulfámico:** necesario sólo si debe eliminarse la interferencia de los nitritos. (véase 5220A.2, anterior).

**Ftalato de hidrógeno de potasio (KHP):** tritúrese ligeramente y luego séquese el ftalato de hidrógeno de potasio ( $HOOC_6H_4COOK$ ) a peso constante a 110 °C., disuélvase 425 mg en agua destilada y dilúyase hasta 1000 mL. El KHP tiene un DQO teórico de 1,176 mg  $O_2/mg$  y esta solución tiene un DQO teórico de 500  $\mu g O_2/mL$ . Esta solución es estable cuando se refrigera, pero no indefinidamente. Estar alerta al crecimiento biológico visible. Si es práctico, prepare y transfiera la solución bajo condiciones de esterilización. La preparación semanal resulta satisfactoria.

#### Estandarización del FAS.

1. Con pipeta volumétrica mida 10 ml. de dicromato 0,25 N
2. Diluya con agua destilada hasta 100.
3. Adicione 30 ml. de  $H_2SO_4$  concentrado enfríe
4. Adicione unas gotas de ferroína como indicador
5. Titule con el FAS.
6. El punto final esta indicado por un color café rojizo.

$$N_{FAS} = \frac{V_{Dicromato} \times N_{Dicromato}}{V_{FAS}}$$

### 6.2.7 Procedimiento

Muestras con DQO mayor de 50 mg/L

1. Tome con pipeta volumétrica 50 ml. de muestra, (si el DQO es mayor de 900, tome una alícuota menor y complete hasta 50 con agua destilada) en un balón de reflujo de 500 ml.
2. Añada 1 gr. de  $\text{HgSO}_4$ .
3. Agregue muy lentamente 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado para disolver el sulfato de mercurio enfríe la mezcla para evitar posibles pérdidas el material volátil.
4. Añada 25 ml. de la solución de dicromato de potasio 0,25 N y mezcle; haciendo girar el matraz en un chorro de agua fría
5. Adicione cuidadosamente 70 ml. del reactivo de ácido sulfúrico, mezcle cuidadosamente.
6. Conecte el matraz al condensador y deje en reflujo durante 2 horas.
7. Enfríe y lave el condensador con agua destilada.
8. Desconecte el condensador de reflujo y diluya la mezcla hasta aproximadamente el doble de su volumen.
9. Enfríe a temperatura ambiente
10. Adicione 2 – 3 gotas de ferroína como indicador
11. Titule el exceso de dicromato con solución FAS
12. El punto final se da con el cambio de color del azul verdoso al marrón.

**NOTA:** Si cuando se adicionen los reactivos la mezcla toma un color verdoso, debe desechar la muestra y comenzar de nuevo con una alícuota menor.

### Muestras con DQO bajo

1. Siga el mismo procedimiento pero cambiando la concentración del dicromato y el FAS por soluciones 0.025 N.
2. Realice un ensayo en blanco utilizando agua destilada.

### Control de Reactivos.

La calidad de la técnica y los reactivos se evalúa con una solución estándar.

1. Solución estándar de ftalato ácido de potasio: Triture ligeramente y luego seque a 120°C hasta peso constante, una pequeña cantidad del reactivo  
Disuelva 425 mg. en agua destilada y diluya a un litro.  
El ftalato tiene un DQO teórico de 1,17 mg O<sub>2</sub>/mg, y la solución preparada tiene un DQO teórico de 500 mg O<sub>2</sub>/L.
2. Si no dispone del reactivo, prepare una solución estándar de glucosa, disolviendo en agua destilada 468.6 mg. de glucosa, que previamente ha sido secada, en la estufa a 105°C y diluya a un litro.  
La glucosa tiene un DQO teórico de 1,076 mg O<sub>2</sub>/mg, la solución tiene un DQO de 500 mg O<sub>2</sub>/L.
3. Tome una alícuota de 25 ml y determine la DQO de la solución siguiendo el mismo procedimiento indicado para la muestra.

### 6.2.8 Cálculos

$$DQO_{(mg/l)} = \frac{(A-B) \times N \times 8.000}{V \text{In muestra}}$$



- A: Volumen de FAS gastados en la titulación del blanco  
B Volumen de FAS gastados en la titulación de la muestra.  
N: Normalidad del FAS.

### 6.3 Determinación de oxígeno disuelto (OD)

#### 6.3.1 Aspectos generales

Todos los organismos vivos dependen del oxígeno, en una u otra forma, para mantener el proceso metabólico que produce la energía necesaria para su crecimiento y reproducción. El oxígeno libre es de primordial interés en los procesos aeróbicos.

Todos los gases de la atmósfera tienen un grado de solubilidad en el agua. El nitrógeno y el oxígeno son clasificados como poco solubles, y no reaccionan químicamente con el agua, su solubilidad es directamente proporcional a su presión parcial de vapor saturado y de la temperatura del agua. La solubilidad también se ve afectada por el contenido de sólidos solubles. En aguas salinas disminuye la solubilidad.

La solubilidad varía directamente con la presión atmosférica y es inversamente proporcional a la temperatura, la solubilidad del oxígeno a la presión atmosférica en aguas naturales, varía desde 14 mg/L a 0°C hasta cerca de 7 mg/L a 35°C. Esta es una consideración muy importante porque las tasas de oxidación biológicas se incrementan con la temperatura y por consiguiente la demanda bioquímica de oxígeno también se va a incrementar. Por consiguiente, la mayoría de las condiciones críticas relacionadas con la deficiencia de OD ocurren durante los meses de verano, cuando las temperaturas son altas y la solubilidad del oxígeno es mínima.

La baja solubilidad del oxígeno es el factor que más limita la capacidad de purificación de las aguas naturales, por esto se requiere el tratamiento de los desechos para remover la polución antes de las descargas a los cuerpos receptores. En procesos de tratamientos biológicos aeróbicos, el límite de solubilidad del oxígeno es de gran importancia, porque de éste depende la rata a la cual el oxígeno puede ser absorbido, y por lo tanto, del costo de la aireación.

En los desechos líquidos, el OD es el factor que indica el tipo de transformación biológica que está ocurriendo, y si ésta es llevada a cabo por microorganismos aeróbicos o anaeróbicos.

La presencia de OD previene o reduce el inicio de la putrefacción y la producción de cantidades objetables de sulfuros, mercaptanos, y otros compuestos de mal olor, ya que la biooxidación aerobia produce sustancias finales inofensivas tales como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En cambio los microorganismos anaerobios efectúan la oxidación utilizando el oxígeno de ciertas sales inorgánicas con la formación de productos malolientes.

La determinación del OD sirve de base para el análisis de la DBO, así la determinación del OD y la DBO son considerados como indicadores para medir el grado de contaminación de las aguas residuales domésticas e industriales. La rata de oxidación bioquímica se puede medir determinando el oxígeno disuelto residual en un sistema a varios intervalos de tiempo.

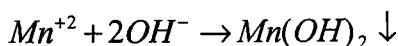
El oxígeno es un factor importante en la corrosión del hierro y del acero, especialmente en los sistemas de distribución y de calderas, por esto debe ser removido mediante tratamientos físicos y químicos.

El oxígeno disuelto de aguas naturales y residuales depende de la actividad fisicoquímica y biológica. Se describen dos métodos para la determinación del oxígeno disuelto, el de winkler o método yodométrico y sus modificaciones, y el método electrométrico usando electrodo de membrana. El método yodométrico es un procedimiento titulométrico basado en la propiedad oxidante del oxígeno disuelto.

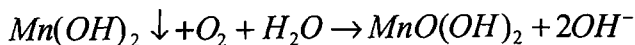
### 6.3.2 Método Winkler o Yodométrico

#### Principio del método

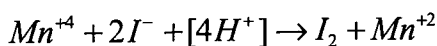
El método esta basado en la adición de manganeso divalente seguida de un álcali fuerte.



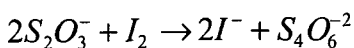
La adición de hidróxido produce un precipitado blanco de hidróxido de manganeso. El precipitado es insoluble en exceso del reactivo. Se oxida rápidamente por exposición al aire volviéndose marrón cuando se forma el dióxido de manganeso hidratado.



En presencia de yoduros en solución ácida el hidróxido de manganeso oxidado revierte al estado divalente con liberación de yodo equivalente al contenido original de oxígeno disuelto.



El yodo liberado se titula con solución de tiosulfato utilizando almidón como indicador.



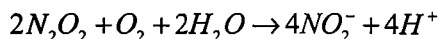
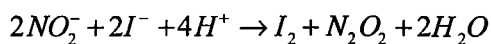
#### Selección del método

En la selección del método se debe considerar el efecto de interferencias, especialmente materiales oxidantes o reductores que puedan hallarse en la muestra. Algunos agentes oxidantes liberan yodo a partir de los yoduros (interferencia positiva) y algunos reductores reducen el yodo a yoduro (interferencia negativa). La mayoría de la materia orgánica se oxida parcialmente cuando el manganeso oxidado precipitado se acidifica. Esto causa errores negativos, para reducir al mínimo estas interferencias se ofrecen métodos modificados.

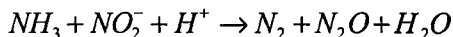
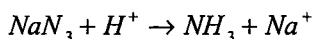
### 6.3.3 Modificación de la azida

#### Fundamento teórico

Remueve interferencias de nitritos que es la interferencia más común en efluentes tratados biológicamente. Los nitritos en solución ácida oxidan el ión yoduro a yodo, produciendo interferencias positivas.



La azida destruye los nitritos:



Se utiliza para muestras que contienen más de 50 mg N-NO<sub>2</sub>/L y menos de 1 mg de hierro ferroso.

### 6.3.4 Muestreo y almacenamiento

Recoja la muestra en frascos de boca estrecha, con tapón de vidrio esmerilado de 300 mL de capacidad de forma apuntada y boca con reborde, deje que el frasco rebose dos o tres veces y ponga la tapa de forma que no queden burbujas de aire atmosférico.

El O<sub>2</sub> debe fijarse inmediatamente (pasos 1 al 4 del procedimiento), especialmente para muestras con una demanda apreciable de oxígeno o de yodo. Proteja la muestra de la luz solar y valore lo antes posible.

### 6.3.5 Material y equipo

1. Balanza Analítica
2. Botellas de winkler
3. Balones Volumétricos
4. Pipetas graduadas
5. Bureta
6. Erlenmeyer

### 6.3.6 Reactivos

1. Solución de sulfato de manganeso: Disuelva 480 gr. de MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O o 400 gr. de MnSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O o 364 gr. de MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O en agua destilada diluya en un litro.
2. Reactivo de álcali-yoduro disuelva 500 gr. de NaOH. (700 de KOH) y 135 gr. de NaI (o 150 de KI). en agua destilada y diluya en un litro añada 10 gr. de NaN<sub>3</sub> (azida de sodio) disueltos en 40 mL de agua destilada.
3. Ácido sulfúrico tipo reactivo.
4. Solución de almidón: Disuelva 2 gr. de almidón soluble y 0,2 gr. de ácido salicílico, como conservante, en 100 mL de agua destilada.
5. Solución de tiosulfato de sodio 0,025 N: Disuelva 6,205 gr. de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O en agua destilada (hervida y fría) añada 0,4 gr. de NaOH y diluya a un litro.
6. Solución de dicromato de potasio 0,025N: Pese 1,226. gr. de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que previamente ha sido secado en la estufa durante una hora a 110°C, disuelva en agua destilada y diluya a un litro.

### Estandarización de la solución de tiosulfato

1. Tome 10 mL de solución de yoduro de potasio al 20%
2. Adicione 15 mL de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N

3. Adicione 10 mL de solución de dicromato
4. Diluya con 200 de agua destilada
5. Titule inmediatamente con la solución de tiosulfato
6. Cuando el color de la solución vire de pardo oscuro a amarillo claro, adicione unas gotas de almidón
7. Continúe la titulación hasta que el color vire de azul a verde claro por la adición de una gota de tiosulfato.

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{A \times B}{C}$$

- A: Volumen de la solución de dicromato  
 B: Normalidad de la solución de dicromato  
 C: Volumen de tiosulfato consumido en la titulación.  
 Si el título es diferente de 0,025 ajuste a esta concentración.

### 6.3.7 Procedimiento

#### En el sitio de muestreo

1. Recoja la muestra en un frasco winkler de 250 a 300 mL de capacidad
2. Adicione 1 ml de solución de sulfato de manganeso
3. Adicione 1 ml de solución de álcali-yoduro nítruro.  
**NOTA:** Mantenga la punta de la pipeta justo por encima de la superficie del líquido al añadir los reactivos.
4. Tape con cuidado para excluir las burbujas de aire y mezcle invirtiendo varias veces el frasco winkler.

#### En el laboratorio

5. Cuando el precipitado se ha depositado suficientemente, añada 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado,
6. Vuelva a tapar y mezcle invirtiendo varias veces hasta disolución completa.
7. Titule un volumen correspondiente a 200 mL de solución original tras corregir el volumen por la pérdida por desplazamiento con los reactivos. Así para un total de 2 ml adicionados a un frasco de 300 titule

$$\frac{200 \times 300}{(300 - 2)} = 201 \text{ ml}$$

8. Titule con solución de tiosulfato 0,025 N hasta un color amarillento,
9. Adicione unas gotas de solución de almidón.
10. Continúe la titulación hasta que desaparezca la coloración azul.

### 6.3.8 Cálculos

Cuando se titulan 200 mL de solución con tiosulfato 0,025 N los ml consumido la titulación ason equivalentes a la cantidad de oxígeno disuelto en mg/L.

---

$$\text{O}_2 \text{ mg/L} = \frac{A \times N \times 8.000}{\text{ml de muestra}}$$

A: Volumen de tiosulfato consumidos en la titulación

B: Normalidad de la solución de tiosulfato

## CAPÍTULO 7

### COMPUESTOS CON NITRÓGENO

#### 7.1 Determinación de nitrógeno

##### 7.1.1 Aspectos generales

En aguas residuales el nitrógeno puede hallarse en cuatro estados de oxidación: nitratos, nitritos, amonio y nitrógeno orgánico. Todas estas formas de nitrógeno, además del nitrógeno gaseoso, son biológicamente interconvertibles y forman parte de su ciclo. La química del nitrógeno es compleja debido a los varios estados de oxidación que puede asumir el nitrógeno y el factor que cambia el estado de oxidación.

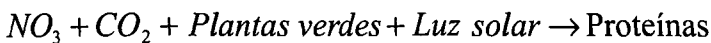
El nitrógeno presenta siete estados de oxidación:

$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
-3	0	+1	+2	+3	+4	+5

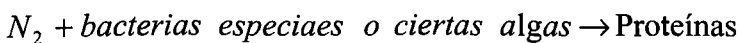
Los estados de oxidación +1, +2, y +4 tienen poca significancia en los procesos biológicos.

La relación que existe entre las varias formas de los compuestos del nitrógeno y los cambios que pueden ocurrir, se ilustran mejor en el diagrama conocido como el ciclo del nitrógeno que se observa en la Figura 7.1, en ésta se muestra que la atmósfera sirve como reserva de nitrógeno de la cual es removido por la acción de descargas eléctricas y es fijado al suelo por las bacterias y las algas.

Durante las tormentas eléctricas, grandes cantidades de nitrógeno son oxidadas a  $\text{N}_2\text{O}_5$  y su unión con el agua produce  $\text{HNO}_3$ , el cual es llevado a la tierra con la lluvia. Los nitratos son producidos por la oxidación directa del nitrógeno o el amonio en la producción de fertilizantes comerciales. Los nitratos son convertidos a proteínas:



El nitrógeno atmosférico es también convertido a proteínas por la fijación del nitrógeno por las bacterias y ciertas algas.



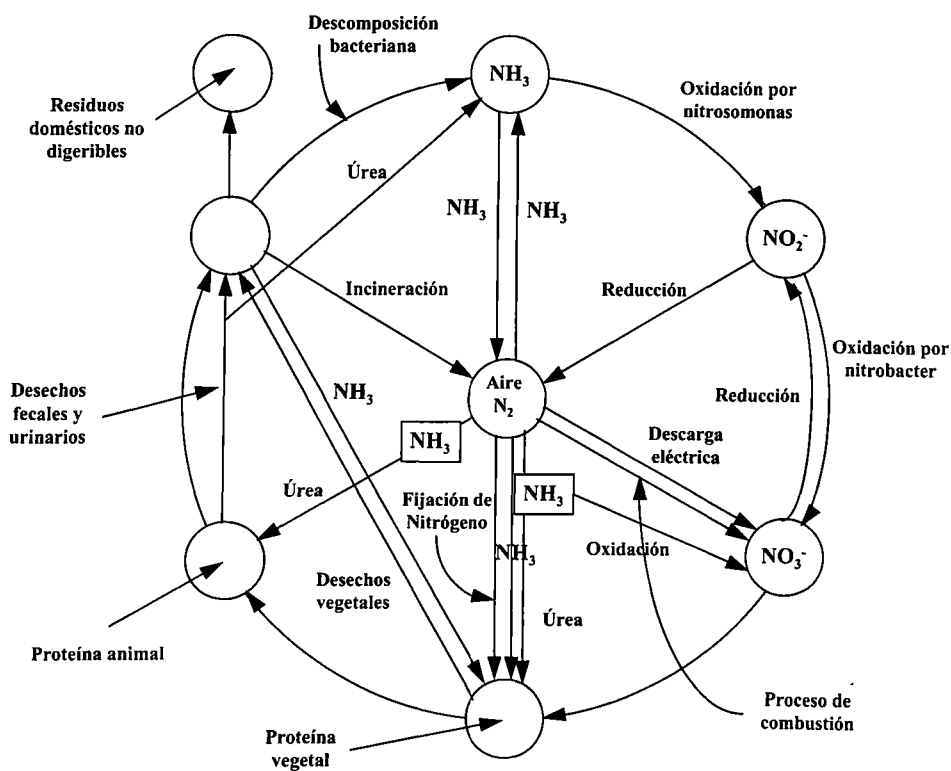
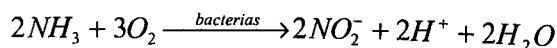


Figura 7 1. Ciclo del Nitrógeno

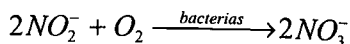
Las heces fecales de los animales contienen apreciables cantidades de proteínas no asimilables, la cual es convertida a amonio por la acción de las bacterias saprofitas bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas.



El amonio liberado por la acción de las bacterias sobre la urea y la proteína puede ser usado por las plantas directamente para producir proteínas, si este es liberado en exceso de los requerimientos de las plantas el exceso es oxidado por las bacterias nitrificantes. El grupo nitrosomonas, conocido como los formadores de nitritos, convierten el amonio bajo condiciones anaeróbicas a nitritos:



Los nitritos son oxidados por el grupo nitrobacter a nitratos:



El nitrógeno orgánico está definido como el nitrógeno orgánicamente unido en su estado de oxidación trinegativo. Analíticamente el nitrógeno orgánico y el amonio pueden analizarse juntos y

son determinados como el Nitrógeno Kjeldahl, término que hace referencia a la técnica usada en su determinación.

El nitrógeno orgánico incluye materiales naturales como proteínas, péptidos, ácidos nucleicos y úreas como también numerosos compuestos orgánicos sintéticos. La concentración de nitrógeno orgánico en aguas residuales crudas varía desde un bajo contenido de  $\mu\text{g/L}$  hasta  $20 \text{ mg/L}$ . El nitrógeno oxidado total es la suma del nitrógeno de los nitratos y nitritos. Los nitratos en cantidades excesivas contribuyen al desarrollo de la Metaglobinemia, enfermedad que se presenta en los niños.

La concentración límite aceptable de  $\text{N-NO}_3^-$  es de  $10 \text{ mg/L}$ . El nitrito es un estado de oxidación intermedio del nitrógeno; se da entre la oxidación de amonio a nitrato y en la reducción del nitrato. El nitrito puede ser usado como un inhibidor de la corrosión en el proceso de tratamiento de aguas industriales. El ácido nitroso que se forma cuando el nitrito está en solución ácida reacciona con las aminas secundarias ( $\text{RR}'\text{NH}$ ) para formar nitrosaminas ( $\text{RR}'\text{N-NO}$ ) que son conocidos como carcinógenos potenciales.

El amonio está presente en aguas superficiales y residuos industriales; generalmente se encuentra en concentraciones bajas porque es absorbido por partículas de aceite.

## **7.2 Determinación de nitrógeno amoniacal**

### **7.2.1 Selección del método**

Los factores que más influyen para la selección del método de determinación del amonio son la concentración y las interferencias. Cuando se requiere una gran precisión es necesario efectuar una destilación preliminar. Para concentraciones muy elevadas se prefiere la técnica de la destilación.

Existen varios métodos colorimétricos; uno de ellos es el método Nessler que presenta una sensibilidad de  $20 \mu\text{g N-NH}_3/\text{L}$  y en óptimas condiciones puede ser usada hasta  $5 \text{ mg}$  de  $\text{N-NH}_3/\text{L}$ . La turbidez, el color y sustancias que precipitan con el ión hidróxilo pueden ser eliminados con una destilación preliminar o una precipitación con sulfato de zinc y álcali. La destilación y la titulación son usadas especialmente para concentraciones por encima de  $5 \text{ mg/L}$ .

### **7.2.2 Interferencias**

Glicina, urea, ácido glutámico, cianatos y acetamidas son hidrolizables, pero solamente la urea y los cianatos, que pueden encontrarse en efluentes de procesos industriales, sufren hidrólisis a una relativa velocidad a pH de 9,5, al cual se efectúa la destilación. La glicina, la hidracina y algunas aminas reaccionan con el reactivo de Nessler para dar el color amarillo característico de la reacción. Algunos compuestos orgánicos como aldehidos, cetonas, alcoholes y algunas aminas pueden causar un color amarillento, verdoso o turbidez en la nesslerización. Algunas de estas interferencias pueden ser eliminadas hirviendo la muestra a un pH bajo antes de la nesslerización. Se debe remover el cloro residual.

### **7.2.3 Muestreo y almacenamiento**

Tanto para el análisis de nitrógeno amoniacal como de nitrógeno orgánico, la muestra puede recolectarse en recipientes de plástico o de vidrio, muy limpios. La acción bacterial puede inhibirse



por la adición de 0,8 ml  $H_2SO_4$  concentrado o, 40 mg cloruro de mercurio por litro de muestra, pero el estudio concienzudo de ambas formas de preservación, ha dado como resultado que los reactivos indicados influyen desfavorablemente en la determinación.

Las muestras preservadas y almacenadas a 4°C pueden esperar 24 horas para el análisis de N-amoniaco y 7 días para el análisis de N-orgánico, aunque lo más conveniente es efectuar el análisis pocas horas después de la recolección de la muestra. Si la muestra ha sido acidificada neutralice con NaOH antes de empezar el análisis; si la preservación la hizo con  $HgCl_2$ , adicione 0,2 gr. de tiosulfato de Sodio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) antes de la destilación, para acomplejar el cloruro de mercurio.

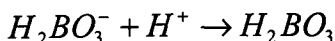
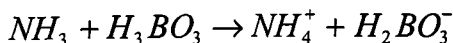
#### 7.2.4 Determinación por el método de destilación

##### Fundamento teórico

La muestra se tampona a un pH de 9,5 con un buffer de borato para disminuir la hidrólisis de los cianatos y los compuestos orgánicos nitrogenados. El amonio se puede determinar en el destilado por colorimetría o volumetría, dependiendo de la concentración.

Cuando se determina por volumetría se llevan a cabo las siguientes reacciones:

El amoniaco destilado y colectado en la solución de ácido bórico reacciona y forma el ión borato, que se titula con una solución de ácido.



##### Materiales y equipos

- 1 Equipo de destilación de nitrógeno.
- 2 pH-metro.
- 3 Pipetas volumétricas
- 4 Buretas
- 5 Erlenmeyer

##### Reactivos

1. Agua libre de amonio: Adicione 0,1 ml de  $H_2SO_4$  concentrado por litro de agua destilada, redestile y descarte los primeros 100 ml de destilado.
2. Solución buffer de borato: Mezcle 88 ml de NaOH 0,1 N, con 500 ml de solución de tetraborato de sodio 0,025M (9,5 gr. de  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$  por litro) y diluya a un litro.
3. Hidróxido de sodio 32%: 320 gr. de NaOH en agua destilada libre de amonio por litro de solución.
4. Agente decolorante: Usar 1 ml de alguno de los siguientes reactivos para remover 1 mg/L de cloro residual en 500 ml de muestra.
5. Arsenito de sodio: Disuelva 0,93 gr. de  $NaAsO_2$  en agua libre de amonio y diluya a un litro con agua libre de amonio.

6. Sulfito de Sodio: Disuelva 0,9 gr. de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en agua destilada libre de amonio y diluya un litro con agua libre de amonio.
7. Tiosulfato de sodio: Disuelva 3,5 gr. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada libre de amonio y diluya a un litro con agua libre de amonio. Prepare semanalmente.
8. NaOH 1 N: 40 gr. de NaOH por litro de solución.
9. Ácido sulfúrico 1N: 28 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , del 96% de pureza y 1,84 de densidad, por litro de solución.
10. Ácido bórico 2%: 20 gr. en agua libre de amonio y en un litro de solución.
11. Ácido sulfúrico 0,04 N : diluya 1 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en un litro de solución.
12. Indicador: Disuelva 200 mg de rojo de metilo en 100 ml de alcohol etílico o isopropílico. Disuelva 100 mg de azul de metileno en 50 ml de alcohol etílico o isopropílico del 95%. Combine las dos soluciones. Prepare mensualmente.

## Procedimiento

### Preparación del equipo

1. En un tubo para destilación de nitrógeno, tome 50 ml de agua destilada libre de amonio
2. Adicione 20 ml de solución buffer de borato
3. Ajuste el pH a 9,5 con NaOH 8N
4. Adicione unas perlas de ebullición y conecte el tubo al equipo de destilación
5. Inicie la destilación recogiendo el destilado en solución de ácido bórico con indicador. Si se presenta cambio de color del indicador del violeta a verde, cambie la solución absorbente y continúe la titulación hasta que se hayan eliminado todas las trazas de amonio en el equipo.

### Preparación de las muestras

1. Tome 50 ml de muestra o una porción menor diluida a 50 con agua destilada exenta de amonio, cuando la cantidad de amonio sea alta. Cuando el  $\text{N-NH}_3$  es menor de 100 mg/L use un volumen de muestra de 100 ml.
2. Remueva el cloro residual, agregando la cantidad de agente decolorante necesario para eliminarlo.
3. Si es necesario, ajuste el pH a 7 con ácido o base diluido, utilizando pH-metro.
4. Adicione 25 ml de solución buffer de borato y ajuste el pH a 9,5 con NaOH 8N.

### Destilación

1. Para evitar la contaminación, mantenga el equipo ensamblado hasta antes de destilar la muestra; desajuste el tubo y vacíe la muestra en el tubo de destilación
2. Destile a una rata de 6-10 ml/min
3. Recoja el destilado en 50 ml de solución absorbente de ácido bórico mientras destila mantenga la alargadera sumergida en la solución absorbente.
  - a. Si va a determinar el amonio por el método Nessler reciba la muestra en 50 ml de ácido bórico al 2%
  - b. Si va a hacer la determinación por titulación, adicione a la solución de ácido bórico unas gotas de indicador mixto
4. Destile hasta coleccionar unos 200 ml de destilado
5. Retire el destilado del equipo

- Continúe destilando unos dos minutos más para enjuagar el condensador.

### Determinación del amonio por titulación

#### Titulación potenciométrica

- Antes de iniciar la destilación mida el pH de la solución de ácido bórico (generalmente entre 4,1 y 4,5), el cual aumenta por la presencia del amonio, como hidróxido de amonio, en el proceso de destilación;
- Luego regrese el pH hasta el valor inicial con ácido sulfúrico 0,01N.
- Tome el valor de los ml de  $H_2SO_4$  consumidos.

#### Titulación colorimétrica

- Titule el destilado con ácido sulfúrico 0,01 N hasta viraje del indicador de verde a violeta.
- Efectué un blanco durante todo el proceso.

#### Cálculos

$$N - NH_3 \text{ mg / l} = \frac{(A - B) \times N \times 14000}{\text{mls de muestra}}$$

A: Volumen de  $H_2SO_4$  gastados en la titulación de la muestra.

B: Volumen de  $H_2SO_4$  gastados en la titulación del blanco.

N: Normalidad de la solución de  $H_2SO_4$ .

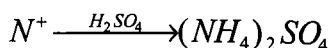
### 7.3 Determinación de nitrógeno orgánico, Método de Kjeldahl

#### 7.3.1 Fundamento teórico

El proceso se desarrolla en tres etapas: digestión, neutralización y destilación.

#### Digestión

Se presenta una oxidación de la muestra con ácido sulfúrico, el nitrógeno existente en la muestra reacciona con el ácido formando sulfato de amonio. Esto se lleva a cabo en presencia de un catalizador.



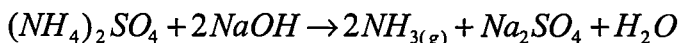
Durante el proceso de digestión ocurren los siguientes fenómenos:

Eliminación del exceso de agua permitiendo que el ácido sulfúrico concentrado ataque la materia orgánica. Formación abundante de humos blancos en el tubo de digestión al tiempo que el ácido sulfúrico alcanza su punto de ebullición, la digestión se inicia justamente en este punto. La mezcla se torna negra, debido a la acción deshidratante del  $H_2SO_4$  sobre la materia orgánica. Ocurre la oxidación del carbono; la ebullición en esta fase se caracteriza por la formación de gran cantidad de pequeñas burbujas debido a la liberación de  $CO_2$  y  $SO_2$ .

Destrucción completa de la materia orgánica lo que se indica por el aspecto claro y transparente que toma la solución. Se debe prolongar la ebullición después de que la muestra toma este aspecto para garantizar la destrucción total de la materia orgánica.

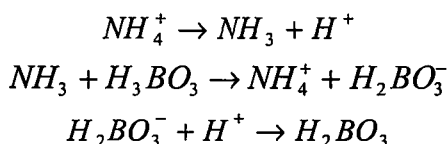
### Neutralización

El sulfato de amonio se trata con NaOH para desprender amoníaco gaseoso:



### Destilación

El amoníaco desprendido se destila y se recoge en una solución absorbente de ácido bórico, formando el tetraborato de amonio.



### 7.3.2 Muestreo y almacenamiento

Los mejores resultados se obtienen en muestras frescas; si el análisis inmediato no es posible, se puede preservar la muestra adicionando 0,8 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado/L y almacenando a 4°C. El pH de la muestra preservada se mantiene de 1,5 a 2.

### 7.3.3 Interferencias

Los nitratos causan interferencias negativas. El amonio puede ser eliminado con la destilación preliminar.

### 7.3.4 Material y equipo

Digestor de nitrógeno

Equipo utilizado para la destilación de nitrógeno

### 7.3.5 Reactivos

Además de los utilizados en la destilación de amonio se requiere:

Reactivo de digestión: disuélvanse 134 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 7.3 g de CuSO<sub>4</sub> en 800 mL de agua. Cuidadosamente adicione 134 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Dejar enfriar. Dilúyase la solución, hasta 1 l con agua. Manténgase a temperatura próxima a 20 °C para evitar la cristalización del ácido sulfúrico concentrado

### 7.3.6 Procedimiento

#### 7.3.6.1 Digestión

Tome un volumen de muestra de acuerdo con la cantidad de nitrógeno orgánico; éste se puede obtener así:

Tabla 7.1. Selección del volumen de muestra para análisis de nitrógeno orgánico

N - orgánico en la muestra mg/L	Tamaño de la muestra en ml
0-1	500
1-10	250
10-20	100
20-50	50
50-100	25

**NOTA:** Se puede determinar el N total y amoniacal en alícuotas diferentes de la misma muestra, el Norg. se determinará por diferencia entre ambos resultados, o se puede hacer primero la destilación del amonio y en el residuo se le determina el N<sub>orgánico</sub>.

**Si va a determinar el nitrógeno total:**

1. Pase el volumen de muestra seleccionado al tubo del digestor
2. Adicione 20 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado,
3. Adicione 2 perlas de vidrio deslizadas a través de la pared del tubo
4. Adicione 5 gr. de la mezcla catalizadora
5. Coloque el tubo en el digestor
6. Caliente la muestra hasta que esta sea de aspecto casi incoloro con un leve tono verdoso transparente.
7. Deje el calentamiento 15 minutos más.

**Si va a determinar el nitrógeno orgánico:**

1. Tome el volumen de alícuota seleccionado, determine el amonio por destilación como se indicó en el análisis de amonio por destilación.
2. Pase el residuo que queda después de la destilación del amonio y proceda a la digestión de igual forma.

**7.3.6.2 Neutralización y destilación**

1. Enfríe la mezcla y adicione 0.5 ml de fenoltaleína.
2. Conecte el tubo al equipo de destilación
3. Diluya con agua libre de amonio hasta un volumen de 50 ml
4. Adicione suficiente NaOH hasta que la muestra se vuelva alcalina
5. Continúe el procedimiento indicado para la destilación del amonio.

**7.3.6.3. Titulación del destilado**

1. La titulación se hace de la misma forma que en la determinación de amonio. Para muestras con un contenido alto de nitrógeno, titule con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N  
Para muestras con poco contenido de nitrógeno, titule H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01N
2. Corra un blanco a través de todas las etapas para hacer corrección de los resultados.

### 7.3.6.4 Cálculos

Cuando no se hace la destilación preliminar del amonio

$$N_{TOTAL} \left( \frac{mg\ N}{l} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 14.000}{ml_{muestra}}$$

A: ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizados en la titulación de la muestra

B: ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizados en la titulación del blanco

N: Normalidad de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$N_{Org.} = N_{TOTAL} - N_{Amoniacal}$$

Cuando se hace la destilación previa del amonio:

$$N_{Org.} \left( \frac{mg\ N}{l} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 14.000}{ml_{muestra}}$$

A: ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizados en la titulación de la muestra

B: ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizados en la titulación del blanco

N: Normalidad de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**NOTA:** Para muestras de lodos y sedimentos, pese la muestra húmeda en un crisol o botella; transfiera el contenido al tubo del digestor y continúe operando normalmente. Las determinaciones se N-orgánico y N-Kjeldahl sobre muestras de lodos y sedimentos secados no son exactos porque durante el secado se presentan pérdidas de sales de amonio. Determine el peso seco de la muestra en una porción separada.

## 7.4 Determinación de nitritos, método colorimétrico

### 7.4.1 Fundamento teórico

En condiciones ácidas el ión nitrito como ácido nitroso reacciona con el grupo amino de la sulfanilamida para formar una sal de diazonio que se combina con el hidrocloreuro de N-(1-naftil) etilendiamina para formar un azocolorante rojo, a un pH entre 2 y 2,5. Las reacciones pueden representarse:

El color desarrollado obedece a la ley de Beer y es lineal hasta 180 µg/L de N-NO<sub>2</sub>, utilizando una celda con un paso de luz de un centímetro a 543 nm. Para concentraciones más altas debe hacerse dilución de la muestra.

### 7.4.2 Interferencias

Sustancias orgánicas, coloidales, ácidos húmicos y cloro libre interfieren la determinación; para su eliminación se agita la muestra con 1-2 gr. de carbón activado exento de nitritos por cada 100 ml de muestra. Se filtra a los cinco minutos de tiempo de reacción. Antes del tratamiento con el carbón

activo se ajusta el pH de la muestra hasta que sea mayor de 8,5, para evitar la adsorción de iones nitritos sobre el carbón.

El  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  el cloroplatinato ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) y vanadato ( $\text{VO}_3^{2-}$ ), presentan interferencias, debido a que precipitan a las condiciones del análisis. El ion cúprico interfiere debido a que cataliza la descomposición de la sal de diazonio, ocasionando bajos resultados. Los sólidos suspendidos se remueven por filtración.

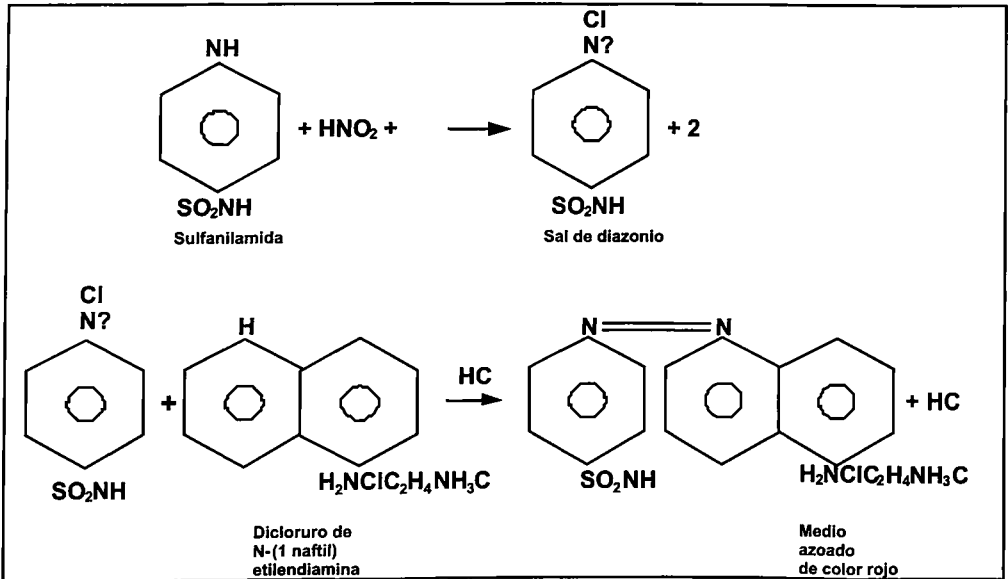


Figura 7.2. Reacciones del nitrito con sulfanilamida

#### 7.4.3 Muestreo y almacenamiento

La determinación debe hacerse con muestras frescas para evitar la oxidación de nitritos a nitratos o amonio por la acción bacteriana. Las muestras se pueden congelar a  $-20^\circ\text{C}$  o almacenar a  $-4^\circ\text{C}$  para preservar por cortos períodos de tiempo de uno o dos días.

Nunca se debe preservar la muestra con ácido.

#### 7.4.4 Material y equipo

- 1 Espectrofotómetro
- 2 Balanza analítica
- 3 Balones volumétricos
- 4 Erlenmeyer
- 5 Pipeta graduadas

#### 7.4.5 Reactivos

**Agua libre de nitritos:** Se prepara por uno de los siguientes procedimientos:

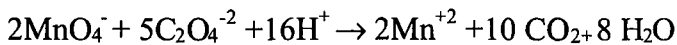
- a- Por cada litro de agua destilada adicione unos cristales de  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Redestile utilizando un equipo de vidrio borosilicaco y descarte los primeros 50 mL del destilado.
- b- Adicione 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 0.2 mL de soluci3n de  $\text{MnSO}_4$  (36.4 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  /100 mL de agua destilada) a un litro de agua destilada. Adiciones 1 a 3 mL de soluci3n de  $\text{KMnO}_4$  (400 mg de  $\text{KMnO}_4$  /L de agua destilada). Redestile como se describi3 en a.

Utilice el agua libre de nitritos para preparar los reactivos.

1. Carb3n activo exento de nitritos: Mezcle 100 gr. de carb3n activo para an3lisis con 2000 ml de agua desionizada y 40 ml de soluci3n de hidr3xido s3dico y hierva brevemente. Filtre y lave el carb3n activo sobre el filtro o sobre el dispositivo de filtraci3n al vacio con 3cido clorh3drico y seguidamente con agua desionizada hasta reacci3n neutra y que est3 exento de cloruros. El residuo sobre el filtro se seca a  $100^\circ\text{C}$  en la estufa.
2. Reactivo colorante: A 800 mL de agua adicione 100 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% y 10 gr de sulfanilamida. Despu3s de que esta se disuelva completamente, adicione 1 gr de hidrocloreuro de N-(1naftil) etilendiamina. Agite la mezcla hasta disoluci3n y diluya hasta 1L con agua destilada. Almacene la soluci3n en un frasco oscuro y en refrigeraci3n. La soluci3n en estas condiciones es estable por un mes.
3. Soluci3n patr3n de nitritos: Disuelva 1.232 gr. de  $\text{NaNO}_2$  (previamente desecados en un desecador al vacio), en agua desionizada. Preserve la soluci3n con 1 mL de  $\text{CHCl}_3$ . Concentraci3n: 250 mg N- $\text{NO}_2$ /L.
4. Soluci3n de permanganato 0.05: Disuelva cerca de 1.6 gr de  $\text{KMnO}_4$  grado analitico en un litro de agua destilada. Hierva suavemente la soluci3n durante una hora. Tape el beaker y deje reposar toda la noche. Elimine el  $\text{MnO}_2$  filtrando a trav3s de un crisol de vidrio sinterizado porosidad fina. Guarde la soluci3n en un frasco oscuro con tap3n de vidrio.

Estandarizaci3n de la soluci3n de  $\text{KMnO}_4$ :

La soluci3n de  $\text{KMnO}_4$  se estandariza con oxalato de acuerdo con la siguiente reacci3n:



Pese aproximadamente 0.050 gr de oxalato de sodio que previamente ha sido secado en la estufa, adicione 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y caliente  $80\text{-}85^\circ\text{C}$ . Titule con la soluci3n de permanganato (mejor emplee bureta con llave de vidrio), hasta que el color rosa permanezca por lo menos durante 30 segundos. Titule un blanco con un volumen igual de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Como el borde inferior del menisco en la bureta se ve mal, tome las lecturas por la parte superior.

$$\text{Normalidad } \text{KMnO}_4 = \frac{\text{g } \text{N}_2\text{C}_2\text{O}_4}{(A - B) \times 0.067}$$

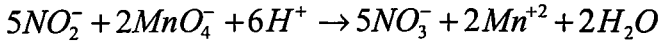
A: Volumen de  $\text{KMnO}_4$  consumidos por la muestra

B: Volumen de  $\text{KMnO}_4$  consumidos por el blanco

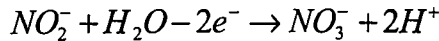


Determinación del título de la solución de nitritos con solución patrón de permanganato de potasio 0.05 N. Mida con pipeta volumétrica 10 ml de solución patrón de permanganato de potasio 0,05 N, vacíe a un beaker de 250 ml y mezcle con un volumen aproximadamente igual de ácido sulfúrico (1:4), diluya a 200 ml con agua destilada y caliente ligeramente (40°C); luego títule con la solución de nitrito hasta que el permanganato se decolora por la adición de una sola gota de solución de nitritos.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



Puesto que la oxidación de nitrito se expresa por la ecuación:



El peso equivalente del nitrito es su PM/2

$$\text{mg/L de N-NO}_2 = \frac{A \times B \times 7000}{C}$$

A: Volumen de  $\text{KMnO}_4$

B: Normalidad de la solución de  $\text{KMnO}_4$

C: ml consumidos de solución de nitritos en la titulación

Ajuste la concentración de la solución de nitritos 250 mg  $\text{N-NO}_2/\text{L}$ .

### Preparación de la curva patrón

- 1 Solución stock: Tome 200 ml de solución patrón y afore a un litro  
Concentración de la solución: 50 mg/L
- 2 Solución estándar: Tome 10 mL de la solución stock y diluya a 1 L. A partir de esta prepare los patrones así:

Tabla 7.2. Preparación de los estándares de la curva patrón de nitritos

Volumen de solución patrón	Volumen final	Concentración (mg N -NO <sub>2</sub> /L)
10	50	0,1
20	50	0,2
30	50	0,3
40	50	0,4
50	50	0,5

1. Tome 50 ml de cada patrón
2. Adicione 2 ml del reactivo colorante
3. Mezcle bien y deje las soluciones entre 10 minutos y dos horas después de la adición del reactivo
4. Al cabo de este tiempo mida la absorbancia a 543 nm.

5. Trace una curva de abosorbancia Vs. concentración.
6. La curva es lineal hasta 0,5 mg N-NO<sub>2</sub>/L.

#### 7.4.6 Procedimiento

1. Si hay presencia de sólidos suspendidos, filtre a través de una membrana 0,45 µm.
2. Tome 50 ml de la muestra previamente tratada, o con una alícuota si la concentración de nitritos es muy elevada y complete a 50 ml con agua desionizada
3. Trátelos de igual manera que los patrones
4. Debe hacer una muestra en blanco.
5. Determine la concentración en la curva patrón.

### 7.5 Determinación de nitratos, método de ión selectivo

#### 7.5.1 Fundamento teórico

El electrodo de ión selectivo de NO<sub>3</sub> es un sensor selectivo que desarrolla un potencial a través de una membrana delgada, porosa, inerte, que se mantiene en posición en un intercambiador iónico en un líquido inmiscible con agua.

#### 7.5.2 Interferencias

Bromuros, nitritos, sulfatos, cloruros, fluoruros, y acetatos.

El electrodo trabaja en un rango de pH entre 2,5 y 11 y temperaturas entre 0 y 40°C.

#### 7.5.3 Material y equipo

1. Medidor de iones Ion Meter 692
2. Agitador Magnético
3. Electrodo Selectivo de Nitrato
4. Electrodo de Referencia

#### 7.5.4 Reactivos

1. Sulfato de Plata tipo reactivo
2. Ácido Sulfúrico 1M: Diluya 55,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado hasta un litro.
3. Solución ISA (Solución amortiguadora): (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0,1M
  - a. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M: Disuelva 13,231 gr. del reactivo en agua desionizada y diluya a un litro.
  - b. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0,1M: Disuelva 34,215 gr. del reactivo en agua desionizada y diluya a un litro
4. Solución para almacenar el electrodo: KNO<sub>3</sub> 0,01M ó Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,05M
5. Nitrato de potasio 0,01M: Disuelva 1,01 gr. de KNO<sub>3</sub> en agua desionizada y diluya a un litro.
6. Nitrato de níquel 0,05M: Disuelva 9,136 gr. de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en agua desionizada y diluya a un litro.
7. Soluciones para el llenado del electrodo:
8. Cloruro de potasio 3M: Disuelva 223,5 gr. del reactivo en agua desionizada y diluya a un litro.
9. Sulfato de amonio 1M: Disuelva 132,13 gr. de NH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en agua desionizada y diluya a un litro

10. Solución madre nitrato: Disuelva 1.6305 gr.  $\text{KNO}_3$  (grado reactivo) que previamente ha sido secado en la estufa a  $105^\circ\text{C}$ , en agua desionizada y diluya a un litro.
11. Concentración de la solución: 1.000 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{L}$  ó 225.9 mg de  $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ .
12. Solución patrón de nitratos de 100 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{L}$ : Diluya 100 ml de solución madre a un litro con agua desionizada.

A partir de la solución patrón prepare estándares de 20, 40, 60 y 80 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{L}$  diluyendo 20, 40, 60 y 80 ml de solución patrón a 100 ml.

### 7.5.5 Procedimiento

#### Preparación del Electrodo

1. Atornille el elemento sensor en la cabeza del electrodo y ajuste ligeramente
2. Sacuda varias veces, con el objeto de asegurar el contacto
3. Sumerja el electrodo en agua destilada por 10 minutos
4. Finalmente sumerja el electrodo en solución de  $\text{KNO}_3$  0.01 M por más de 2 horas.

**NOTA:** Llene la cámara interna del electrodo de referencia con KCl (3 M) y la cámara externa con sulfato de amonio o de aluminio (1 M).

#### Calibración del equipo

Transfiera 20 ml de solución ISA y calibre el equipo, teniendo en cuenta las instrucciones de manejo del equipo. iniciando la calibración con la solución patrón más diluida.

**NOTA:** Entre cada medición enjuague el electrodo con agua destilada y séquelo con un papel suave.

#### Análisis de la muestra

1. Debido a que hay varios iones que pueden causar interferencia, es necesario el pretratamiento de las muestras:
  - a. Si existen carbonatos o bicarbonatos remuévalos por adición de ácido sulfúrico 1N hasta un pH de 4,5.
  - b. Para remover halógenos, cianuros y fosfatos adicione sulfato de plata (0,1 gr. de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  remueven aproximadamente 22 mg Cl).
  - c. Si existen partículas en suspensión filtre la muestra.
2. Una vez eliminadas las interferencias, y después de haber realizado la calibración del método, determine la concentración de nitratos por lectura directa en el equipo.

### 7.5.6 Cálculos

Si desea expresar la concentración en mg de  $\text{N-NO}_3^-$  multiplique la lectura obtenida en equipo por 0,2258.

## CAPÍTULO 8

# GRASAS Y ACEITES E HIDROCARBUROS, DETERGENTES Y SUSTANCIAS TÓXICAS

### 8.1 Determinación de contenido de grasas y aceites, método de extracción Soxhlet

#### 8.1.1 Aspectos generales

El término de grasas y aceites incluye aquellas sustancias de carbono de cadena larga, principalmente ácidos grasos, grasas ceras y aceites cuya concentración en el agua produce manchas aceitosas sobre la superficie del agua corriente o represada; acumulaciones de grasa sobre las paredes; interfieren con los procesos de tratamientos como tanques de Imhoff, lodos activados y procesos de digestión.

El término grasa, entonces se aplica a una variedad de sustancias orgánicas que son extraídas de suspensiones o de soluciones acuosas por el hexano o por el freón. A diferencia de algunos componentes que representan elementos químicos, iones compuestos o grupos de compuestos concretos, los aceites y las grasas se definen por el método utilizado para su determinación.

#### Selección del Método

El manual de métodos normalizados, presenta los siguientes métodos:

1. Método de partición gravimétrica
2. Método de partición infrarrojo
4. Método de extracción Soxhlet
5. Hidrocarburos
6. Extracción para muestras de lodos.

Los tres primeros métodos, se utilizan para muestras líquidas.

El método de infrarrojo se utiliza para muestras que puedan contener hidrocarburos volátiles, o niveles de 10 mg./L. El método de extracción Soxhlet se emplea cuando están presentes fracciones de petróleo relativamente polares, o los niveles de grasas/aceites pueden amenazar el límite de solubilidad del disolvente.

El método 4 se usa en asocio con los demás, para obtener la medición de hidrocarburos además de, o en lugar de, medir el aceite y la grasa. Este método separa los hidrocarburos del aceite y la grasa sobre la base de su polaridad.

### **Fundamentos teóricos.**

Los jabones metálicos solubles son hidrolizados por acidificación. sólo los aceites y las grasas sólidas y viscosas se separan de las muestras líquidas por filtración. Después de separarlos, se extraen con un solvente (hexano), en un equipo de extracción Soxhlet, y se pesa el residuo que queda después de la evaporación.

### **El solvente ideal es aquel que:**

1. Tenga un alto poder de extracción de grasas y aceites.
2. No tenga afinidad por sustancias que no sean grasas /aceites presentes en la muestra, o su poder de extracción es muy bajo.
3. Sea de fácil evaporación y no deje residuo.
4. Tenga un bajo punto de ebullición.
5. No sea inflamable.
6. Penetre en las partículas de la muestra fácilmente.
7. Tenga un solo componente; para evitar fraccionamiento

### **8.1.2 Muestreo y almacenamiento**

Recolecte una muestra representativa en una botella de vidrio de boca ancha, que haya sido enjuagada con el solvente para remover cualquier partícula de detergente. Acidule la muestra en la botella en el sitio de muestreo.

No realice análisis de grasa en una muestra compuesta ya que ocurren pérdidas de grasa en el equipo en el cual se recolecta la muestra. Para muestreos de muestras compuestas, tome una muestra a intervalos de tiempo determinado, analícela separadamente y obtenga la concentración promedio sobre un periodo de tiempo.

Cuando analice lodos, tome todas las precauciones posibles para obtener una muestra representativa.

Almacene la muestra acidulada a pH 2 hasta por un máximo de 24 horas a 4°C.

Cuando almacene lodos conserve la muestra con 1 ml. de HCl concentrado por 80 gr. de muestra. Nunca conserve las muestras con cloroformo o benzoato.

### **8.1.3 Interferencias**

Cualquier material que pueda ser extraído por el solvente usado queda cuantificado como grasa/ aceite, por ejemplo algunos compuestos de azufre y ciertos colorantes orgánicos. El método es completamente empírico, y pueden obtenerse resultados duplicados sólo cuando se siguen en forma estricta todos los detalles.

La velocidad de extracción y el tiempo son fundamentales, el tiempo que se especifica para el secado y enfriado del material extraído no puede ser alterado. En resumen cualquier alteración

del método interfiere en los resultados. Puede que haya un incremento gradual del peso, debido presumiblemente a la absorción del oxígeno, y/o una pérdida gradual de peso debido a la volatilización.

#### **8.1.4 Material y equipo**

1. Equipo de extracción Soxhlet: se dispone del extractor de grasas Büchi 810
2. Bomba de vacío
3. Equipo de filtración
4. Plancha de calentamiento
5. Balanza analítica
6. Estufa
7. Desecador

#### **8.1.5 Reactivos**

1. Ácido clorhídrico 1+1
2. Hexano
3. Suspensión de diatomácea sílice: 10 gr./L.

#### **8.1.6 Procedimiento**

1. Marque previamente en la botella, el volumen que se recolectó de muestra
2. Si no se acidificó en el lugar de muestreo, acidifique a  $\text{pH} < 2$  con ácido clorhídrico 1+1.
3. Instale un equipo de filtración, colocando el embudo buchner en un erlenmeyer para filtración al vacío.
4. Prepare el filtro que consiste en un disco de muselina cubierto con papel de filtro. Humedezca el papel y la muselina y presione para asegurar un buen sello.
5. Utilizando el vacío, filtre 100 ml. de la solución de diatomácea
6. Lave con unas tres porciones de agua destilada
7. Deje el vacío hasta que no pase más agua a través del filtro.
8. Filtre la muestra acidulada
9. Deje el vacío hasta que no pase más agua.
10. Utilizando pinzas, pase el filtro a un vidrio de reloj.
11. Limpie el interior y la tapa del frasco que contiene la muestra y la parte interior del embudo buchner con trozos de papel filtro impregnado del solvente, para remover cualquier capa de grasa o aceite.
12. Recoja todo el material sólido.
13. Enrolle todo el papel filtro que contiene la muestra, introduzcalo en un dedal de extracción.
14. Limpie el vidrio de reloj de igual manera que limpió el embudo, añada los trozos de papel al dedal de extracción.
15. Seque el dedal de extracción en un horno a  $103^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos. Los compuestos que se volatilizan por debajo de  $103^{\circ}\text{C}$ , se pierden en este paso.
16. Llene el dedal con lana de vidrio o perlas de ebullición.
17. Coloque el dedal en el extractor soxhlet, que debe tener el matraz previamente tarado, extraiga el aceite y la grasa con hexano (Triclorotrifluoroetano ó freón. recomiendan los métodos normalizados),

18. A una velocidad de 20 ciclos/hora durante cuatro horas contadas a partir del primer ciclo.
19. Destile el solvente en un baño maría o en una plancha de calentamiento a 70°C (Cuando se utiliza el Büchi 810, no se requiere de estos equipos)
20. Una vez terminada la destilación, coloque el balón sobre un baño de vapor a 70 °C durante 15 minutos y haga pasar aire a través de la muestra, aplicando vacío durante un minuto. Enfríe en un desecador durante 30 minutos
21. Pese el matraz.
22. Haga un ensayo en blanco de la misma forma que realizó el análisis.

### 8.1.7 Cálculos

$$\text{Grasa}(\text{mg/l}) = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

- A: Ganancia de peso en el balón con la muestra  
 B: Ganancia de peso en el balón con el blanco del solvente

## 8.2 Determinación de contenido de hidrocarburos

### 8.2.1 Fundamentos teóricos

La silicagel tiene la capacidad de absorber los hidrocarburos polares. La mezcla extraída con hexano, compuesta por hidrocarburos y materiales grasos, se trata con silicagel, los ácidos grasos son extraídos por ésta, y los materiales no absorbidos por la sílica, se consideran hidrocarburos.

### 8.2.2 Interferencias

Los hidrocarburos más polares, tales como compuestos aromáticos complejos, y los hidrocarbonados de cloro, azufre y nitrógeno; pueden ser absorbidos por la sílice.

Cualquier compuesto distinto de los hidrocarburos y la materia grasa recuperada con el solvente también interfiere.

### 8.2.3. Reactivos

Los mismos que se utilizan en la determinación de grasas/aceites

Silicagel malla 100 - 200: Seque durante 24 horas a 110°C y guarde, en envase herméticamente cerrado.

### 8.2.4 Material y equipo

Además del equipo usado para las grasas;  
 Agitador magnético.

### 8.2.5 Procedimiento

1. Disuelva el residuo que obtuvo en la extracción de grasas/aceites, con 100 ml de solvente (hexano).
2. Adicione 3 gr. de silicagel y tape
3. Agite con la ayuda de un agitador magnético por cinco minutos.

4. Filtre la solución sobre un papel filtro.
5. Lave el residuo con 10 ml de solvente.
6. Destile el solvente en baño maría o en placa de calentamiento
7. Asegúrese de extraer todo el solvente ya sea con arrastre con aire o llevándolo a una estufa a 70°C por 30 minutos.
8. Deje enfriar en un desecador y pese.

### 8.2.6 Cálculos

$$\text{Hidrocarburos}_{(mg/l)} = \frac{\text{Peso del residuo} \times 1000}{\text{ml de muestra}}$$

## 8.3 Determinación de detergentes. Método del azul de metileno

### 8.3.1 Principios generales

Los detergentes son sustancias que tienen la propiedad de reducir la tensión superficial del líquido en el cual se encuentran disueltos, de modo que éste adquiera mayor poder de penetración a través de los poros de ciertos materiales a la vez que se extiende más fácilmente en la superficie de los cuerpos, en los que se aplica.

Los detergentes están constituidos en un 20-30% de una sustancia activa llamada surfactante o agente tensoactivo y en un 80-70 % de aditivos que les aumentan sus propiedades; entre éstos últimos los más comunes son: tripolifosfato de sodio ( 25-50% ), sulfato de sodio ( 5-10% ), silicato de sodio ( 2-10% ) y blanqueadores ópticos, colorantes y enzimas.

### Clasificación de los surfactantes

#### De acuerdo con su naturaleza electrolítica

Esta clasificación depende de la naturaleza del grupo polar y puede ser de tres tipos: aniónico, catiónico y no iónico.

1. Aniónicos: Son sales que al ionizarse producen un ión positivo (sodio) y un ión negativo (surfactante). Los más comunes son el ABS (sulfonato de alquil benceno) y el LAS (sulfonato de alquil / lineal). Difieren en la configuración molecular. El LAS es lineal y por lo tanto más biodegradable, aunque más tóxico. El ABS es ramificado y por lo tanto menos biodegradable, pero menos tóxico.
2. Catiónicos: Compuestos cuaternario de amonio; presentan actividad antimicrobial; se usan como agentes sanitarios debido a sus propiedades desinfectantes.
3. No iónicos: Sin el resultado de una polimerización de moléculas de óxido de etileno.

### 8.3.2 Fundamentos teóricos

El método se basa en la formación de una sal azul, cuando el azul de metileno (colorante catiónico) reacciona con surfactantes aniónicos (incluyendo LAS, otros sulfonatos y ésteres de sulfonatos), como también otros aniones naturales o sintéticos fuertemente anfífilos.



Debido a la carencia de especificidad, los materiales determinados son designados simplemente como MBAS.

El complejo azul de metileno (en contraste con el azul de metileno en si mismo) es extractable con cloroformo, en donde la intensidad del color es proporcional a la concentración de MBAS, El color remanente en el cloroformo se mide por espectrofotometría a 652 nm.

El método es sensible a 0,025 mg./L de MBAS, calculado como LAS.

### **8.3.3 Muestreo y almacenamiento**

Deben evitarse condiciones espumosas y despejar las áreas de muestra. El recipiente puede ser de vidrio o plástico, pero su limpieza debe realizarse con una mezcla crómica. Nunca usar detergente.

Las muestras se deben conservar en refrigeración y por un lapso no mayor de 24 horas.

### **8.3.4 Interferencias**

Si se pretende una determinación directa del LAS (o de cualquier otra especie individual de MABS), todas las otras especies de MABS interfieren. Los sulfatos orgánicos, sulfonatos, carboxilatos y fenoles tiocianatos, cianatos, nitratos y cloruros inorgánicos pueden transferir más o menos azul de metileno a la fase de cloroformo.

Las interferencias negativas pueden ser consecuencia de la presencia de surfactantes catiónicos, tales como aminas, porque compiten con el azul de metileno en la formación de pares iónicos. Se pueden eliminar los surfactantes catiónicos pasando la muestra a través de una resina de intercambio catiónico, bajo condiciones adecuadas. Los sulfuros, a menudo presentes en las aguas residuales sin tratar, o primariamente tratadas, pueden reaccionar con el azul de metileno para formar un producto de reducción incoloro, que hace imposible el análisis. Para eliminar esta interferencia, se debe hacer una oxidación previa de la muestra con peróxido de hidrógeno.

Concentración mínima detectable: 10 µg MBAS (calculado como LAS).

### **8.3.5 Material y equipo**

Espectrofotómetro para usar en un rango de 652 nm.

Embudos de separación

Pipetas volumétricas

Balones de 50 ml.

Embudos de vidrio

### **8.3.6 Reactivos**

Solución stock de LAS o ABS: Pese la cantidad de material necesario para que quede 1 gr. de ABS o LAS sobre el porcentaje de base activa; disuelva en agua destilada y diluya a un litro.

ml = 1 mg. LAS/ ABS

**Almacene en refrigerador. Prepare semanalmente.**

Solución patrón: Mida 10 ml. de la solución stock llévela a 1.000 ml con agua destilada.  
ml = 0,01 mg. de LAS/ABS

**Esta solución se prepara diariamente.**

Solución de fenoltaleína: 0,1 g de fenoltaleína en una solución alcohol agua 50 %.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N: 28 ml. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, en un litro de solución.

NaOH 1 N: 40 gr. de NaOH en un litro de solución.

**Cloroformo anhidro**

Azul de metileno: Pese 100 mg. de azul de metileno disuelva en 100 ml. de agua destilada. Transfiera 30 ml. de la solución anterior a un balón aforado de 1.000 ml.; agregue 500 ml. de agua destilada, 41 ml. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N y 50 g de fosfato diácido de sodio monohidratado NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Agite hasta que la disolución sea completa y complete a un litro con agua destilada.

Solución lavadora: A 500 ml. de agua destilada adicione 41 ml. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N y 50 gr. de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Agite hasta dilución completa y diluya hasta un litro con agua destilada.

Lana de vidrio: Tratada previamente con cloroformo para eliminar interferencias.

**8.3.7 Procedimiento****Preparación de la curva patrón**

A partir de la solución patrón (10 mg./l ), prepare patrones de acuerdo con la siguiente tabla

Tabla 8.1. Preparación de los estándares de la curva patrón de detergentes

Volumen de solución Patrón (ml).	ABS en mg.	ABS mg./L	Volumen final ml.
1	0,01	0,2	50
5	0,05	1,0	50
10	0,10	2,0	50
15	0,15	3,0	50

1. Tome 50 ml. de cada uno de los patrones en embudos de separación.
2. Adicione unas gotas de fenoltaleína
3. Adicione NaOH 1N hasta que la solución se torne rosa.
4. Adicione una gota de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N hasta que desaparezca el color.
5. Adicione 10 ml de cloroformo
6. Adicione 25 ml de solución de azul de metileno y tape
7. Agite vigorosamente durante 30 segundos
8. Deje en reposo para que se separen las capas.
9. Drene la capa de cloroformo a un segundo embudo de separación
10. Adicione 5 ml de cloroformo

11. Repita la extracción (dos veces).
12. Reúna todos los extractos de cloroformo en el segundo embudo
13. Añada 50 ml de la solución lavadora y tape
14. Agite vigorosamente por 30 segundos.
15. Deje sedimentar y drene la capa de cloroformo a través de lana de vidrio a un balón volumétrico de 50 ml
16. Extraiga la solución de lavado por dos veces con porciones de 5 ml de cloroformo
17. Drene a través de lana de vidrio recogiendo todos los lavados en el balón volumétrico
18. Enjuague la lana de vidrio y afore hasta la marca con cloroformo.
19. Lea la absorbancia a 652 nm
20. Trace una curva patrón de absorbancia vs. concentración

#### **Análisis de la muestra**

1. Tome 50 ml. de muestra
2. Trátelos de igual manera que los patrones  
**NOTA:** si en la extracción inicial el color azul de la capa acuosa se desaparece, tome una alícuota de muestra menor.
3. Realice la determinación de un blanco con agua destilada

#### **8.3.8 Cálculos**

Determine la concentración a partir de la curva patrón

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF); Standard Methods for the examination of water and wastewater; 21st edition; USA; 2005.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF); Standard Methods for the examination of water and wastewater; 20th edition; USA, 1998
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF); Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz de Santos. España, 1992; 17th edición en Ingles
- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. The Perkin-Elmer-Corporation. USA 1994.
- AYRES, Gilbert. Análisis Químico Cuantitativo. Harla. Méjico, 1982.
- BEEATY, Richard and KERBER, Jack. Concepts Instrumentarion and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. The Perkin-Elmer Corporation. USA, 1993.
- EURACHEM / CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. QUAM:2000.P1
- Horwits W., Albert R. 1997 Analyst 122: 617-617
- HUBER, L., Validation and Qualification in Analytical Laboratories. Library of Congress, New York, 2° Ed. 2007
- KEMMER, FRANK y McCALLION, Jhon. Manual del Agua. Su naturaleza, su tratamiento y aplicaciones; Tomo Y. Mc Graw-Hill, Méjico, 1989.

- KOLTHOFF, F, SANDELL, E y BRUCKENSTEIN, Stanley. Análisis Químico Cuantitativo. Editorial Nigar, Buenos Aires, 1980.
- Miller, J. N.; Miller J. C.; Estadística y quimiometría para Química Analítica; Cuarta edición. Prentice Hall, Madrid, España, 2002
- Mongay, Fernández Carlos. Quimiometría. Universidad de Valencia PUV Publicaciones, 2005
- NORMA UNE-ISO 3534-1:2008. Título español Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Términos estadísticos generales y términos empleados en el cálculo de probabilidades
- RAMALHO, S. Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté, S.A. Barcelona.
- RAMETTE, Richard. Equilibrio y Análisis Químico. Fondo Educativo Interamericano, Méjico, 1983.
- Riley, C. and Rosanke, T., Development and validation of Analytical Methods. Elsevier Londres, 1996
- SAWYER, Clair y McCARTY, Perry. Chemistry for Environmental Engineering. Mc Graw-Hill, Méjico, 1978.
- Skoog, D., Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid. 2001
- Skoog, D., West, D., Holler, F. J. and Crouch, S., Fundamentos de Química Analítica, 8ª, Ed. Thomson. México. 2005
- VARGAS, L. Tratamiento de agua para consumo humano Plantas de filtración rápida Manual I: Teoría Tomo I; OPS/CEPIS/PUB/04.109; Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Lima, Perú 2004
- WILLARD, Hobart; MERRITT, Lynne, y otros. Métodos Instrumentales de Análisis. Editorial Iberoamericana. Méjico. 1991