

Investigación de la normativa técnica relativa a la
toma de muestras y métodos de análisis para las
aguas potables de manantial y minero-medicinales.

TOMO II

Capítulos III, IV y V

45-001

45-001

El presente estudio ha sido realizado por la empresa
FRASER ESPAÑOLA, S.A., en régimen de contrata-
ción con el INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE
ESPAÑA

INDICE GENERAL

	<u>Págs.</u>
CAPITULO I.	
<u>INTRODUCCION, CONCEPTOS, CARACTERISTICAS Y CLASIFICACION DE LAS AGUAS. NORMATIVA ESPAÑOLA</u>	1.
1. INTRODUCCION	2.
2. CONCEPTO Y ORIGEN DE LAS AGUAS	4.
2.1. Conceptos generales	4.
2.2. Origen de las aguas	11.
3. CARACTERISTICAS PRINCIPALES	17.
3.1. Anormalidades y peculiaridades en la coordinación estructural y molecular del agua	17.
3.2. Carácter Organoléptico	20.
3.3. Características físicas	24.
3.4. Características químicas	29.
3.5. Características radiactivas. Normativa española	55.
3.6. Materia orgánica presente en las aguas	56.
4. CLASIFICACION DE LAS AGUAS	63.
4.1. Legislación española	64.
4.2. Otras clasificaciones	69.
4.3. Estudio de los principales tipos de aguas	83.
CAPITULO II.	
<u>ANALISIS DE OTRAS LEGISLACIONES</u>	123.
0. INTRODUCCION	124.
1. ALEMANIA	126.
2. INGLATERRA	131.
3. FRANCIA	134.
3.1. Aguas Potables	136.
3.2. Normativa Francesa	141.
4. ESTADOS UNIDOS	144.
5. ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD	151.
CAPITULO III.	
<u>TOMA DE MUESTRAS</u>	166.
1. CONSIDERACIONES GENERALES	167.

	<u>Págs.</u>
2. TIPOS DE MUESTRAS	172.
3. FRECUENCIA DEL MUESTREO	176.
4. CANTIDAD	177.
5. CONSERVACION	179.
6. TOMA DE MUESTRAS PARA DETERMINACIONES ESPECIALES	183.
7. NORMATIVA ESPAÑOLA PARA LA TOMA DE MUESTRAS	186.
 CAPITULO IV. <u>DETERMINACIONES ANALITICAS</u>	 189.
1. INTRODUCCION	190.
2. DETERMINACION DE METALES POR ESPECTROFOTOME TRIA DE ABSORCION ATOMICA	191.
2.1. Exposición General	192.
2.2. Aparatos	196.
2.3. Precisión y Exactitud	198.
2.4. Pretratamiento de la muestra	200.
2.5. Determinación del cadmio, calcio, cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, magnesio, manganeso, níquel, plata y zinc, por aspiración directa en llama de aire- acetileno	203.
2.6. Determinación de concentraciones bajas de cadmio, cromo y plomo por quelación con ditiocarbamato de pirrolidina de amonio y extracción con metilisobutil- cetona	212.
2.7. Determinación de arsénico y selenio mediante espec- troscopia de absorción atómica	217.
3. DETERMINACIONES ANALITICAS DE DIVERSOS ELEMEN TOS O SUSTANCIAS	225.
3.1. Arsenico	225.
3.2. Cianuro	232.
3.3. Selenio	249.
3.4. Detergentes aniónicos	250.
3.5. Grasas y aceites	258.

	<u>Págs.</u>
3.6. Fenoles	267.
3.7. Demanda química de oxígeno	292.
3.8. Fosfatos	303.
3.9. Cromo	329.
CAPITULO V. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	340.

CAPITULO III. TOMA DE MUESTRAS

1. CONSIDERACIONES GENERALES

El objetivo de un muestreo es el recoger una porción de material lo suficientemente representativa y de volumen no muy grande para facilitar su transporte, que posteriormente será analizada en el laboratorio. Su importancia es muy grande ya que, en la mayoría de los casos, el valor de los resultados analíticos está condicionado por la forma en la que se lleva a cabo el muestreo. Hay que tener presente que no es posible realizar un muestreo perfecto y que por lo tanto hay que prevenir el error con el que se va a conocer el dato que se quiere determinar, así como la aproximación que se precisa, ya que, por otra parte, muchas veces existen limitaciones naturales que hacen inútil la toma de muestras con grandes precauciones.

Es necesario que todo muestreo se adapte al fin que se persigue, siendo más interesante, por lo común, conocer el estado medio del manantial o pozo que se esté estudiando, para el caso del agua, que sus estados extremos. También conviene conocer la confianza que se puede tener en las medias calculadas y poder averiguar las tendencias o ciclos que experimentan las variables estudiadas.

La representatividad de la muestra exige, en primer lugar, que las proporciones relativas o concentraciones de todos los componentes, sean las mismas en la muestra que en el material de origen y que, en segundo término, la muestra se trate de tal forma que no aparezca ningún cambio en su composición antes de que se realicen las distintas pruebas o ensayos con la misma.

En la toma de muestras del agua es prácticamente imposible dar recomendaciones específicas aplicables para todos los casos, debido a la gran influencia que tienen las condiciones locales de los diversos manantiales o pozos que se consideren. A pesar de ello existen una serie de normas o precauciones generales, que deben ser respetadas para conseguir unos resultados más significativos. De acuerdo, con esto, por ej. conviene limpiar dos o tres veces con el agua a muestrear la botella o recipiente en el cual se va a recoger la muestra.

La homogeneidad del agua muestreada así como la invariabilidad, ya comentada, de su composición son de gran importancia en la toma de muestras. El sistema físico-químico inicial puede ser inestable de por sí o por la influencia de factores externos como el cambio de presión y temperatura, por la acción del oxígeno del aire, presencia de materia suspendida o turbidez, método elegido para la extracción, presencia de microorganismos susceptibles de desarrollarse y que se encuentran presentes en el seno del agua, pudiendo hacer floccular compuestos inestables o evolucionar a materias extrañas putrescibles, cambios experimentados durante el almacenamiento, etc.

Estos factores obligan a que las muestras se envíen cuanto antes al laboratorio, así como a mantener una temperatura baja durante el transporte. Como norma general entre la recogida de la muestra y la iniciación de los análisis, no debe transcurrir un tiempo superior a las 72 horas.

En algunos manantiales para obtener una muestra representativa se re-

curre a la mezcla de muestras recogidas en un periodo dado de tiempo y en diferentes puntos. Por el contrario, en otros manantiales es más provechoso analizar varias muestras por separado que hacerlo con una mezcla.

Es también muy conveniente adjuntar con la muestra un registro o informe en el que se reflejen datos como fecha, hora y punto exacto de la toma efectuada, temperatura del agua, condiciones metereológicas, nivel del agua, caudal, nombre de quien realizó la toma, y demás circunstancias que puedan servir para tener plenamente identificada la muestra con el transcurso del tiempo.

Para fijar los puntos de muestreo se recurre a una descripción detallada de los mismos, o por medio de mapas e incluso señalando el lugar con estacas o mojones sobre el propio terreno.

Cuando las muestras se toman de un río o arroyo, los valores analíticos varían con la profundidad, caudal, distancia a la orilla, distancia entre ambas orillas, etc. Si se dispone de un equipo adecuado, es conveniente tomar la muestra (integral) de la parte superior del fondo y en el punto medio de la corriente con el fin de tener una muestra lo más representativa posible.

Si solo se puede recoger una muestra al azar, es conveniente hacer la toma en la mitad de la corriente y a una profundidad media.

Para la toma de muestras en pozos, hay que bombear un tiempo suficiente antes de efectuarla, asegurándose así de que la muestra representa al agua subterránea que alimenta el pozo. En el informe correspondiente se debe reseñar tanto la velocidad de bombeo como el descenso del nivel de agua en el pozo.

La influencia que sobre la toma de muestras tienen la estratificación estacional, lluvia, escorrentia, viento, etc., en lagos y pantanos da lugar a que el escoger el punto, profundidad y frecuencia de muestreo dependa fundamentalmente en estos casos de las condiciones locales y el fin perseguido con la investigación.

Cuando las muestras se toman a partir de los sistemas de distribución, hay que asegurarse de que el flujo de las líneas sea el suficiente, de tal forma que sea representativo del abastecimiento; el diámetro y longitud de la tubería así como la velocidad del agua en la misma son datos que hay que tener en cuenta.

Para la realización del análisis químico general las muestras se deben recoger en frascos o botellas de vidrio neutro, químicamente limpias, cerradas preferentemente con tapón esmerilado o un tapón de plástico re^{vertido} de polietileno. En algunos casos se puede emplear el corcho, pero deben ser tapones nuevos y hervidos. Los recipientes de plástico (polietileno o equivalente) son también utilizados con gran profusión, pues tienen grandes ventajas por su resistencia a los golpes y poco peso y, por tanto, resultan muy útiles para el transporte. Son particularmente recomendados cuando hay que determinar sodio y potasio así como sílice y -

radiactividad. Sin embargo, deben proscribirse cuando va a analizarse gases, ya que el polietileno es permeable a ellos. Algunos países lo prohíben también cuando se va a hacer la determinación de fosfatos, ya que estos iones son absorbidos por este material.

Finalmente y dentro de estas consideraciones generales, hay que recordar que debido a la gran importancia que la toma de muestras tiene sobre el resultado de los análisis, esta operación debe ser realizada por personas muy experimentadas en ello, consiguiéndose unos resultados más significativos si se conocen los análisis que se van a efectuar posteriormente, para poder así elegir la técnica más adecuada entre las existentes.

2. TIPOS DE MUESTRAS

Muestras tomadas al azar

Una muestra recogida en lugar y en un tiempo determinados representa, de forma estricta, la composición del agua del manantial o pozo de que se trate, en ese lugar y en ese momento. Sin embargo, existen casos en los que se sabe que el manantial presenta una composición prácticamente constante tanto a lo largo del tiempo como en cualquier punto del mismo. En estos casos se puede decir que la muestra no representa tan solo el punto en el que ha sido tomada sino que también es representativa de un gran volumen o un gran periodo de tiempo. El muestreo hecho al azar en tales circunstancias es, de esta forma, totalmente representativo.

Cuando se sabe que un manantial o fuente es variable con el tiempo, las muestras tomadas al azar en intervalos adecuados y analizadas por separado, pueden tener un gran valor de cara a conocer el grado, frecuencia, y duración de esas variaciones. Los intervalos para realizar el muestreo pueden variar desde 5 minutos a una hora o más.

Cuando la composición del manantial sufra una variación más acusada en el espacio que en el tiempo, para conseguir una información más útil se realiza un conjunto de tomas de muestras en los puntos más apropiados, sin que tenga un gran interés el tiempo transcurrido durante la operación.

Muestras o muestreo compuesto

Un muestreo compuesto consiste, por lo general, en una mezcla de muestras tomadas al azar en el mismo punto de muestreo y en diferentes mo-

mentos. Este tipo de muestreo es el que se realiza, por ejemplo, cuando se quiere conocer la eficiencia de una planta de tratamiento de aguas residuales. Este tipo de muestreo supone un gran ahorro, en tiempo y costos, para los laboratorios, si se compara con el análisis por separado de un conjunto de muestras y el consiguiente cálculo de los resultados medios y totales. Una muestra de este tipo, que represente un periodo de 24 horas, se considera estandard para la mayor parte de las determinaciones que se vayan a realizar, aunque a veces es preferible una muestra que represente un periodo de tiempo más corto, o bien un cambio o un ciclo completo de una acción periódica. Igualmente, para la evaluación de desagües especiales, irregulares o variables, se precisan las muestras compuestas, que representen el periodo durante el cual tienen lugar tales desagües.

El muestreo compuesto no se puede utilizar cuando se trata de determinar los componentes o bien las características que están sometidos a cambios en el lugar del almacenamiento. En esos casos hay que realizar las determinaciones sobre muestras individuales, tan pronto como sea posible y preferiblemente en el lugar donde se realice el muestreo. Los gases disueltos, el cloro residual, los sulfuros solubles, temperatura, etc., son ejemplos de este caso, ya que un cambio en sus contenidos o valores, puede producir cambios secundarios en algunos componentes inorgánicos como el hierro, manganeso, alcalinidad, etc. Se deben, pues, utilizar este tipo de muestras, unicamente para la determinación de los componentes para los que se sepa, positivamente, que no sufren cambios en las condiciones existentes durante la toma y conservación de la muestra.

Muestras integrales

En ciertos casos, la información necesaria se consigue mejor mediante el análisis de mezclas de muestras tomadas al azar simultáneamente en puntos lo más cercanos posible. Dichas mezclas se denominan muestras integrales. Un ejemplo de la necesidad de realizar ese muestreo, se presenta en un río o corriente de agua que varíe en su composición en función de la profundidad o de la anchura. Para evaluar la composición media o la carga total se puede utilizar una mezcla de muestras, representativas de varios puntos del perfil transversal, proporcionarles a sus flujos relativos. La necesidad de utilizar muestras integrales existe también si se utiliza un tratamiento combinado para separar varias corrientes de aguas residuales, cuya interacción puede tener un efecto significativo sobre la tratabilidad o incluso la composición de la mezcla. La predicción matemática de las cinteracciones puede ser errónea o imposible y los análisis de una muestra integral adecuada pueden proporcionar una información más útil.

Los lagos, tanto naturales como artificiales, muestran con frecuencia variaciones en la composición según la profundidad y dentro de un mismo plano horizontal, según el punto de él considerado. En este caso interesan más las variaciones locales que los valores totales o medios siendo preferible un análisis de las muestras por separado que utilizar un muestreo integral.

La preparación de las muestras integrales necesita por lo común un equipo especial para la toma de la muestra a una profundidad dada y sin

que esté contaminada por el agua de la parte superior. Se requiere también un conocimiento previo del volumen, movimiento y composición de las diversas partes del agua muestreada. Por esto, la toma de muestras integrales llega a ser un proceso complicado y que requiere una gran especialización por parte de las personas encargadas de realizarlo.

3. FRECUENCIA DEL MUESTREO

Los análisis químicos no precisan para su realización la frecuencia de otro tipo de análisis como por ejemplo los bacteriológicos.

El análisis para detectar sustancias tóxicas como el As, Cd, cianuro, - Pb, Se, etc., se recomienda por lo menos una vez al año, pero conviene hacerlo con más frecuencia cuando:

- Se sepa que en el agua en cuestión existen sustancias tóxicas a concentraciones próximas a la máxima tolerada.
- En circunstancias especiales, por ejemplo, cuando en la zona se haya establecido alguna industria nueva que pueda eliminar efluentes tóxicos.

En términos generales, se debe realizar un análisis químico completo - al año, en todos los sistemas de abastecimiento de agua.

En las nuevas fuentes de abastecimiento puede ser necesario, según las circunstancias locales, practicar análisis químicos frecuentes, en busca de sustancias químicas tóxicas o de sustancias químicas en general.

4. CANTIDAD

Una muestra de 2 l. es suficiente para la mayoría de los análisis físicos y químicos. Solo en el caso de algunas determinaciones especiales se precisan muestras mayores. En el cuadro 4.1. se recogen los volúmenes que se requieren ordinariamente para los análisis.

No se debe utilizar la misma muestra para realizar el examen químico, bacteriológico y microscópico ya que los métodos de toma y tratamiento de la muestra son diferentes.

Determinación	Recipiente	Volumen mínimo de la muestra en ml.	Almacenaje y conservación
Acidez	P, V(B)	100	24 h. refrigerada
Alcalinidad	P, V(B)	200	24 h. refrigerada
DBO	P, V	1.000	6 h. refrigerada
Baro	P	100	-
Carbono total orgánico	V (Topacio)	100	Analícese tan pronto como sea posible; refrigérese o adiciónese ClH hasta pH ≤ 2
Anhídrido carbónico	P, V	100	Analícese inmediatamente
DQO	P, V	100	Analícese tan pronto como sea posible; adiciónese SO ₄ H ₂ hasta pH ≤ 2
Dioxido de cloro	P, V	500	Analícese inmediatamente
Cloro residual	P, V	500	Analícese inmediatamente
Clorofila	P, V	500	30 días en oscuridad; congelese
Color	V	500	-
Cianuro	P, V	500	24 h.; adiciónese NaOH hasta pH 12; refrigérese
Fluoruro	P	300	-
Grasa y aceite	V, boca ancha calibrado	1.000	Adiciónese ClH hasta pH = 2
Iodo	P, V	500	Analícese inmediatamente
Metales	P, V	-	Para metales disueltos sepárese por filtración inmediatamente adiciónese 5 ml/l de NO ₃ H concentrado.
Nitrogeno			
Amoniaco	P, V	500	Analícese tan pronto como sea posible; adiciónese 0,8 ml/l de SO ₄ H ₂ concentrado; refrigérese
Nitrato	P, V	100	Idem anterior.
Nitrito	P, V	100	Analícese tan pronto como sea posible; adiciónese 40 mg/l de Cl ₂ Hg y congelese a -20° C.
Organico	P, V	500	Analícese tan pronto como sea posible; refrigérese o adiciónese 0,8 ml/l de SO ₄ H ₂ concentrado
Olor	V	500	Analícese tan pronto como sea posible, refrigérese
Oxigeno disuelto	V	300	Analícese inmediatamente
Ozono	V	1.000	Analícese inmediatamente
Perficidas orgánicos	V(O)	-	-
pH	P, V(B)	-	-
Fenol	V	500	24 h. adiciónese PO ₄ H ₃ hasta pH = 4 y 1 g. de SO ₄ Cu . 5 H ₂ O por litro, refrigérese
Fosfato	V (N)	100	Para fosfatos disueltos sepárese por filtración inmediatamente, congelese a -10° C y/o adiciónese 40 mg/l de ClHg.
Residuo	P, V(B)	-	-
Salinidad	V (R)	240	Analícese inmediatamente o precintese con parafina
Silíce	P	-	-
Gases contenidos en lodos	V	-	-
Sulfato	P, V	-	Refrigérese
Sulfuro	P, V	100	Adiciónese 4 gotas/100 ml. de acetato de cinc 2 N
Sulfito	P, V	-	Analícese inmediatamente
Sabor	V	500	Analícese tan pronto como sea posible; refrigérese
Temperatura	-	-	Analícese inmediatamente
Turbidez	P, V	-	Analícese en el día o bien almacenese en oscuridad para periodos superiores a las 24 h.

Envases:

P - Plástico
V - Vidrio
V(B) - Vidrio borosilicatado

V(O) - Vidrio lavado con disolventes orgánicos
V(N) - Vidrio lavado con NO₃H 141
V(R) - Vidrio recubierto de parafina

5. CONSERVACION

La conservación perfecta de las muestras, ya sean de aguas residuales domésticas, industriales, o de aguas naturales, es prácticamente imposible.

Independientemente de la naturaleza de la muestra, la estabilidad completa de cada constituyente no se puede conseguir. Como mucho, las técnicas de conservación pueden únicamente retardar los cambios químicos y biológicos que inevitablemente suceden después de que la muestra es extraída de su lugar de origen. Los cambios que tienen lugar en la muestra son tanto químicos como biológicos. Algunos, que tienen lugar en la estructura química de los constituyentes, son función de las condiciones físicas.

Algunas determinaciones son más fácilmente afectadas que otras, por el almacenamiento de las muestras antes del análisis. Algunos cationes están expuestos a pérdidas por absorción o intercambio iónico con las paredes de las botellas de vidrio; como ejemplo de esto se pueden citar el aluminio, cadmio, cromo, cobre, hierro, plomo, manganeso, plata y zinc, los cuales se recogen en una botella previamente limpiada y se acidifican con ácido hidrociorhídrico o nítrico concentrado de pH inferior a 2 con objeto de minimizar la precipitación y la absorción de las paredes del recipiente.

La temperatura cambia rápidamente; el pH puede cambiar significativamente en cuestión de minutos; los gases disueltos se pueden perder

(oxígeno, dióxido de carbono). Por estas razones hay que hacer las determinaciones de temperatura, pH y gases disueltos en el mismo lugar en el que se hace la toma. Con cambios en el balance pH-alcalinidad- dióxido de carbono, el carbonato de calcio puede precipitar y ocasionar una reducción en los valores del calcio y de la dureza total.

El hierro y el manganeso forman fácilmente compuestos solubles en sus estados de valencia más baja (reducidos) y compuestos relativamente solubles en los estados de valencia mayores (oxidados). Por esto, estas cationes pueden precipitarse o disolverse según el potencial redox de la muestra.

La actividad microbiológica puede ocasionar cambios en el contenido de nitrato-nitrito-amoniaco, por disminución de los fenoles y D.B.O, o por reducción del sulfato a sulfuro. El cloro residual se reduce a cloruro.

El sulfuro, sulfito, hierro ferroso, yoduro y cianuro pueden perderse por oxidación. El color, olor y turbidez pueden incrementarse, decrecer, o cambiar de calidad. El sodio, sílice, y boro del recipiente de vidrio pueden ser extraídos por lixiviación. El cromo hexavalente se puede reducir a trivalente.

Los cambios biológicos que tienen lugar en una muestra pueden cambiar la valencia de un elemento o un radical. Los ciclos del nitrógeno y fósforo son claros ejemplos de la influencia biológica en la composición de la muestra.

Intervalo de tiempo entre la toma y el análisis.

En general, cuanto más corto sea el tiempo transcurrido entre la toma de la muestra y su análisis, mejores serán los resultados analíticos. Para algunos constituyentes y valores físicos, se requiere el análisis inmediato en el campo para obtener resultados fiables, ya que la composición de la muestra puede cambiar antes de llegar al laboratorio.

Es imposible expresar exactamente cuánto tiempo se puede dejar transcurrir entre la toma de la muestra y su análisis; esto depende del carácter de la muestra, de los análisis que se vayan a realizar, y de las condiciones de transporte y almacenamiento. Los cambios causados por el crecimiento de organismos se retardan notablemente conservando la muestra en la oscuridad y a baja temperatura hasta realizar el análisis.

Cuando el intervalo entre la toma de la muestra y el análisis es lo suficientemente grande para producir cambios en la concentración o estado físico del constituyente que se va a medir, se siguen las prácticas de conservación que se indican en el cuadro nº 4.1.

Hay que registrar en el informe, el tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis, así como si se ha añadido algún agente de conservación.

Métodos de conservación

La conservación de muestras es difícil, ya que con todos los agentes

existentes en la actualidad y empleables para este fin, impiden la realización de alguna de las pruebas. El análisis inmediato es lo ideal. El almacenamiento a baja temperatura (4º C) es quizás el mejor método para conservar la mayoría de las muestras hasta el día siguiente.

Se deben utilizar agentes de conservación químicos sólo cuando se sabe que no van a interferir en el análisis a realizar. Cuando se utilicen, hay que añadirlos a la botella de la muestra inicialmente, con el fin de que todas las partes de la muestra queden protegidas tan pronto como se haya realizado la toma. No existe un solo método de conservación satisfactorio; hay que ensayar el agente de conservación de la forma más conveniente, según la determinación que vaya a realizarse.

Todos los métodos de conservación pueden ser inadecuados cuando se utilizan para la materia en suspensión. El formaldehído afecta a muchas de las determinaciones de tal forma que su uso no es recomendable.

Los métodos de conservación son relativamente limitados y están dirigidos generalmente a retardar la acción biológica, a retardar la hidrólisis de los compuestos y complejos químicos, y reducir la vo-latilidad de los constituyentes.

Los métodos de conservación se limitan por lo general a un control del pH, adición química y refrigeración. En el cuadro nº 4.1. se da una lista de los métodos de conservación tomando como base las determinaciones que se vayan a llevar a cabo.

6. TOMA DE MUESTRAS PARA DETERMINACIONES ESPECIALES

En aguas que contienen cloro, cloramina u ozono, o se estima probable que estén presentes estas sustancias, se debe tomar la precaución de añadir previamente tiosulfato sódico para su neutralización y así impedir que realicen acciones antisépticas.

Añadiendo el tiosulfato suficiente e incluso un ligero exceso no se afecta al contenido en *Escherichia Coli* u otras bacterias califormes.

En el momento de la toma de la muestra se han de tomar las mediciones de:

- temperatura
- pH
- cloro residual.

Se deben tomar precauciones especiales en la recogida de muestras en las que se va a determinar los gases disueltos. Existen aparatos especiales en los que la aireación es mínima. En general, el agua debe conducirse a través de un tubo que llegue hasta el fondo del frasco en que se va a recoger la muestra, dejando que rebase unos minutos después de lleno, retirándose a continuación el tubo y añadiendo seguidamente los reactivos, teniendo mucho cuidado que no entren en la muestra burbujas de aire.

Más perfecta es la toma en la que en lugar de un frasco se emplean dos que están en comunicación, pasando el agua, una vez lleno el -

primero, al segundo, y llenándose mientras tanto el primero con agua que evidentemente no ha estado en contacto con el aire.

La valoración de anhídrido carbónico libre se debe efectuar en el momento de la toma, pero si no es posible hacerlo, habrá que tomar una muestra sólo con este fin, llenándose completamente el frasco, y manteniéndolo refrigerado con hielo hasta el momento del análisis.

Para la prueba de oxígeno en solución se necesita una muestra especial. La muestra se ha de tomar en un frasco de cuello fino de 200 a 300 ml. de capacidad y provisto de un tapón de vidrio muy ajustado. Si la muestra se toma de un grifo, se hará que el agua llegue hasta el fondo del frasco por medio de un tubo de vidrio y se dejará que desborde durante dos o tres minutos antes de ajustar el tapón. Cuando se ha de recoger el agua de una corriente o depósito, se empleará un aparato que permita renovar varias veces el agua en el frasco de muestreo.

El oxígeno disuelto en la muestra se "fijará" en el mismo lugar donde se ha efectuado la toma e inmediatamente después de la operación, midiéndose además la temperatura del agua en grados Celsius.

Es conveniente tomar también muestra especial para el análisis de hierro, nitratos, nitritos y materia orgánica (oxidabilidad). La muestra se "fijará" en el momento de la toma agregando 1 ml. de ácido sulfúrico concentrado por litro de agua. Una vez recogida la muestra, la determinación de ácido sulfhídrico se hará lo antes posible.

La toma de muestras para la determinación del rH debe hacerse de tal manera que se impida al máximo la posibilidad de aireación, y

debe hacerse la medida inmediatamente, por la dificultad que entraña al estabilizar los sistemas redox presentes en el seno del agua.

En el caso de muestreo para análisis radiológico para determinar la frecuencia de muestreos y elegir los métodos de toma y de análisis, hay que tener en cuenta:

- a) Las fluctuaciones observadas en la actividad de los radionúclidos en el agua.
- b) La proximidad de instalaciones nucleares o de otras fuentes importantes de radiocontaminación.
- c) Los propios riesgos de contaminación.

Debido a que muchos radionúclidos se absorben con facilidad en superficies y partículas sólidas, hay que elegir con cuidado los puntos en los cuales se van a tomar las muestras, de forma que éstas sean representativas del agua que se desea analizar.

Las muestras del agua destinadas al análisis radiológico se deben recoger en frascos de polietileno para reducir al mínimo la absorción por las paredes del recipiente.

Debe tomarse un volumen mínimo de un litro y examinarlo lo antes posible por si existen radionúclidos de vida media corta.

En todos los casos, las botellas de muestra deben ser cuidadosamente etiquetadas, haciéndose constar en la misma la estación del muestreo, la fecha y la hora, y todos los datos que se consideren de interés para el objeto que se busca.

7. NORMATIVA ESPAÑOLA PARA LA TOMA DE MUESTRAS

En España existe la norma UNE nº 41 122 cuyo título es "Toma de muestras de las aguas destinadas al análisis químico" y cuya transcripción es la siguiente:

1. Objeto

Esta norma tiene por objeto establecer los utensilios que se han de emplear y el proceso que se ha de seguir, en la toma de muestras de las aguas destinadas al análisis químico.

2. Aparatos necesarios

- a) Envases. Los envases para las muestras pueden ser de vidrio polietileno o caucho endurecido, siempre que no contaminen la muestra.

Cuando se trate de apreciar valores muy pequeños de dureza, sílice, sodio o potasio, son recomendables los envases de polietileno o de caucho.

No es recomendable la utilización de envases de cristal sódico cálcico, si no se les recubre interiormente con parafina o se les somete a un envejecimiento durante bastantes días llenos con agua destilada o disolución diluída de hidróxido sódico.

Antes de utilizar los envases, cualquiera que sea su naturaleza, deberán privarse de toda materia extraña mediante un cuidadoso lavado con agua destilada.

3. Procedimiento operatorio

- a) Rotulación. Se debe prever una superficie libre suficiente para que, en cada envase, se puedan fijar los siguientes datos:

Número de la muestra

Fecha de la toma de la muestra

Origen de la muestra

Lugar donde se verificó la toma, con tales detalles que permitan repetir con certeza la operación

Temperatura y, si es el caso, velocidad de la corriente en el lugar de la toma

Resultado de los ensayos realizados "in situ"

Firma del operador

- b) Embalaje. Para su transporte, los envases ya cerrados, se colocarán en cajas de madera que posean departamentos separados para cada vasija con la muestra.

Alrededor de las vasijas, se colocará papel ondulado, fieltro o material similar. También se puede fijar el frasco con la muestra, mediante abrazaderas con muelle, serrín o materia parecida.

Los tapones de los frascos que contienen la muestra, se asegurarán mediante cuerdas u otro material, para evitar pérdidas durante el transporte. Es conveniente dejar libre, en el interior

de los frascos, un espacio equivalente al 1% de la capacidad de los mismos, para permitir la expansión del líquido.

En el exterior del envase se consignarán, además de los usuales datos de destino y origen, las indicaciones convenientes, tales como Frágil, Líquido, Vidrio, Manténgase en esta posición, etc. En tiempo frío, se añadirá Preservarlo de la congelación.

- c) Frecuencia de la toma de muestras. La frecuencia de la toma de muestras estará acordada a la que posean las presumibles variaciones en la composición del agua; así, en los embalses, cubrirán las variaciones estacionales, y en los cursos de agua o conducciones, convendrá realizar una toma de muestras diaria para conocer mejor la ley de sus variaciones.

CAPITULO IV. DETERMINACIONES ANALITICAS

1. INTRODUCCION

El presente capítulo trata de describir detalladamente el o los procesos de laboratorio más a tener en cuenta cuando se trate de determinar y cuantificar la presencia de determinados elementos o compuestos en un agua - destinada al consumo humano.

En primer lugar se describirá el método de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de metales. Este método se va imponiendo a nivel general debido principalmente a la gran precisión que con él se consigue.

Posteriormente se tratarán las determinaciones de cada una de las sustancias, por otros procedimientos del citado anteriormente. Estas sustancias serán exclusivamente las marcadas por el IGME por el mayor interés que para él representan, es decir: arsenico, cianuro, selenio, detergentes aniónicos, compuestos fenólicos, materia orgánica, fosfatos y cromo (hexavalente).

2. DETERMINACION DE METALES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE
ABSORCION ATOMICA

Puesto que las condiciones requeridas para la determinación de los metales por espectrofotometría de absorción atómica varían con el metal considerado y/o con la concentración a determinar, el método que aquí se describe se va a dividir en las secciones siguientes:

- 1º. Tratamiento preliminar de la muestra.
- 2º. Determinación del cadmio, calcio, cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, magnesio, manganeso, níquel, plata y zinc, por aspiración directa en llama de aire-acetileno.
- 3º. Determinación de arsénico y selenio por conversión a sus hidru-ros respectivos y aspiración en llama de argón-hidrógeno.

2.1. Exposición General

- a) **Fundamento:** La espectrofotometría de absorción atómica se asemeja a la emisión de fotometría de llama en que una muestra es aspirada en una llama y pulverizada. La mayor diferencia consiste en que la fotometría de llama mide la cantidad de luz emitida, mientras que en la espectrofotometría de absorción atómica se dirige un haz luminoso por medio de la llama, en un monocromador, y sobre un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento pulverizado en la llama. Para muchos metales difíciles de analizar mediante emisión de llama, la absorción atómica ofrece una sensibilidad superior. Debido a que cada metal tiene su característica propia de longitud de onda de absorción, se utiliza una lámpara formada por ese elemento.

Esto hace que el método esté libre de cualquier interferencia espectral o de radiación. Por eso la cantidad de energía de la longitud de onda característica absorbida en la llama es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

- b) **Inconvenientes:** La mayor parte de los metales pueden determinarse por aspiración directa de la muestra en una llama de aire-acetileno.

El peor tipo de inconveniente es calificado como "químico y es cau

sado por la falta de absorción de los átomos envueltos en la combinación molecular en la llama. Esto puede ocurrir cuando la llama no es lo suficientemente calorífica como para disociar las moléculas (en el caso de los fosfatos interfieren con el magnesio) ó cuando el átomo disociado se oxida inmediatamente a un compuesto que no se disociaría más a la temperatura de la llama. La interfeerencia que representa el fosfato en la determinación del magnesio puede ser superado por adición de lantano. Similarmente, la introducción de calcio elimina el inconveniente que representa la sílice en la determinación del manganeso. Sin embargo, el silicio y los metales tales como el aluminio, el bario, el berilio y el vanadio requieren el uso de temperaturas más altas, con llama de acetileno-óxido nitroso para disociar sus moléculas. Además, el bario se somete a la ionización en la llama y el estado de mínima energía es de esta forma reducido.

La adición de un exceso de un catión (sodio o potasio) que tenga un potencial de ionización similar o más bajo superará este problema.

La longitud de onda de absorción máxima para el arsénico es de 193,7 nm, y para el selenio de 196,0 nm. Por desgracia, la llama de aire-acetileno absorbe intensamente a esas longitudes de onda. La sensibilidad del método para estos metales puede mejorarse utilizando la llama de argón-hidrógeno.

En la determinación del mercurio mediante la técnica de vapor frío (sin llama), algunos materiales orgánicos volátiles pueden absorber

a 253,7 nm. Si está previsto ésto, la muestra se podría analizar - por el procedimiento normal y bajo condiciones únicamente oxidantes, esto es, sin la adición de cloruro de estaño.

La verdadera concentración del mercurio se puede obtener por diferencia entre los dos valores.

- c) Tratamiento de la muestra: Antes de efectuar la toma de la muestra, hay que tener bien claro el tipo de datos que se desean, como pueden ser metales disueltos, suspendidos, totales o extraíbles. Esta decisión determinará si la muestra hay que acidificarla, con o sin filtración, y el tipo de digestión que se precisa.

Acidular todas las muestras a la vez que se haga la toma de las mismas para conservar los metales en solución y minimizar su absorción en las paredes del recipiente.

Si únicamente hay que medir los metales disueltos, filtrar la muestra a través de una membrana de 0,45 μ m antes de la acidificación. Si es posible, filtrar y acidular en el campo al mismo tiempo que se realiza la toma de muestras.

Hacer un informe de los resultados obtenidos con esta muestra dándolos como "disueltos".

La filtración no es necesaria cuando se requieren las concentraciones totales o extraíbles.

Acidular la muestra con HNO_3 concentrado hasta un pH de 2,0 o inferior. Normalmente, 1,5 ml. de HNO_3 concentrado por litro de muestra será suficiente para las aguas potables libres de partículas de sustancias. Tales muestras pueden ser analizadas sin tratamiento adicional. Sin embargo, las muestras que contienen material de suspensión o materia orgánica requieren un pretratamiento como se describe posteriormente en el apartado 2.4. del presente capítulo.

2.2. Aparatos

- a) **Espectrofotómetro de absorción atómica:** Consta de una fuente de luz para la emisión de las líneas del espectro de un elemento (lámpara catódica de vacío); un dispositivo para vaporizar la muestra (por lo común una llama); medios para aislar una raya de absorción (monocromador o filtro y rendija regulable); y un detector fotoeléctrico - con su amplificador asociado y un equipo de medida electrónico. Los instrumentos de absorción atómica utilizan tanto sistemas de corriente continua como de corriente alterna. El sistema de AC (corriente alterna) es el que se prefiere ya que con este sistema la emisión de la llama se puede distinguir de la emisión de la lámpara. Para las aguas ricas en sal, el uso tanto de un corrector de deuterio o de un instrumento de doble haz que permita la medida de la absorción, simultáneamente a dos longitudes de onda diferentes, puede ser útil.
- b) **Mechero:** El tipo más común de mechero es como un premezclador, que introduce la pulverización en una cámara de condensación para la eliminación de las gotas grandes. El mechero o quemador se puede equipar con una cabeza convencional que contenga una abertura única de 7,6 cm de longitud, que es la más utilizada para la aspiración cuando se utilizan disolventes orgánicos; se prefiere para la aspiración directa con llama de aire-acetileno una cabeza Boling - con tres ranuras; para utilizar con óxido nítrico y acetileno se utiliza una cabeza con abertura única de 5 cm de longitud.

- c) Aparato registrador: Mientras que la mayor parte de los aparatos están provistos de un mecanismo digital o de lectura de registro nulo, para registrar o medir los picos máximos que resultan en la determinación del mercurio mediante la técnica de vapor frío (sin llama) y para la determinación del arsénico y del selenio por aspiración de sus hidruros gaseosos, se necesita un registrador de 10 mV de -gran calidad con alta sensibilidad y un tiempo de respuesta rápido.

- d) Lámparas catódicas de vacío: Utilizar una para cada elemento a determinar. Las lámparas de elementos múltiples son aconsejables - pero no se recomiendan porque pueden necesitar la selección de diferentes parámetros para su funcionamiento.

- e) Válvulas reductoras de presión: Mantener los suministros de combustible y oxidante a presiones un poco más altas que la presión de funcionamiento controlada del aparato mediante válvulas reductoras convenientes. Utilizar válvulas reductoras diferentes para cada gas.

- f) Extractor: Colocar un tubo de ventilación o extractor a unos 15 a 30 cm. sobre el mechero o quemador para extraer los humos y vapores procedentes de la llama. Esta precaución protege al personal del laboratorio de los vapores tóxicos, evita que la estabilidad de la llama sea afectada por las corrientes de aire de la habitación, y protege - al aparato de los vapores corrosivos. También es conveniente que exista un regulador de tiro o un extractor de velocidad variable para modular el flujo de aire y evitar la alteración de la llama.

2.3. Precisión y Exactitud

Algunos datos típicos de la precisión y exactitud obtenidos con los métodos expuestos, se recogen en la tabla siguiente (IV. 2.1.):

TABLA Nº IV. 2. 1.

DATOS DE PRECISION Y EXACTITUD PARA LOS METODOS
DE ABSORCION ATOMICA

Metal	Concentración de metal en $\mu\text{g/l}$	Desviación standard rela tiva en %	Error relativo
Determinación directa:			
- Bario	500	10,0	8,6
- Cadmio	50	21,6	8,2
- Cromo	50	26,4	2,3
- Cobre	1.000	11,2	3,4
- Hierro	300	16,5	0,6
- Magnesio	200	10,5	6,3
- Manganeso	50	13,5	6,0
- Plata	550	17,5	10,6
- Zinc	500	8,2	0,4
Muestras Extraídas:			
- Aluminio	300	22,2	0,7
- Berilio	5	34,0	20,0
- Cadmio	50	43,8	13,3
- Plomo	50	23,5	19,0
Sin llama:			
- Mercurio	0,4	21,2	2,4
Como hidruro:			
- Arsénico	10	6,0	1,0
- Selenio	10	11,0	0,0

2.4. Pretratamiento de la muestra

Las muestras de aguas residuales y de aguas naturales es fácil que contengan materiales en suspensión y que requieran un tratamiento previo antes de realizar su análisis. Ese tratamiento previo puede incluir una acidificación para preservar la muestra y desde luego una etapa o fase de digestión para destruir la materia orgánica y llevar todos los metales a disolución.

a) Análisis total de los metales

Llevar una fracción representativa de la muestra bien mezclada (50 a 100 ml) a un vaso de precipitados y añadir 5 ml de NO_3H concentrado. Colocar el vaso sobre una chapa caliente y evaporar hasta casi sequedad, evitando que la muestra hierva. Enfriar el vaso y añadir otros 5 ml de ácido. Cubrir el vaso con un vidrio de reloj y volverlo a poner sobre la chapa caliente. Aumentar la temperatura hasta que aparezca un suave movimiento de reflujo. Continuar calentando, añadiendo el ácido necesario hasta conseguir una digestión completa, lo cual lo indica una ligera coloración del residuo. Añadir de 1 a 2 ml de ácido nítrico concentrado y calentar el vaso ligeramente para disolver el residuo. Lavar las paredes del vaso y del "vidrio de reloj" con agua destilada y filtrar la muestra para separar los silicatos y otros materiales insolubles que podrían obstruir el atomizador. Ajustar el volumen hasta 50 o 100 ml u otro volumen predeterminado basado en la concentración de metal supuesta. La muestra está ya en condiciones de ser analizada. Dar los resultados como "total". ADVERTENCIA: Para el mercurio se precisa una digestión especial, así co-

mo para el arsénico y el selenio, y algunas aguas polucionadas pueden precisar el uso adicional de ácido sulfúrico y/o perclórico y un refrigerante de reflujo para completar la digestión.

b) Análisis de los metales suspendidos

Si hay que medir la concentración de los metales en el material en suspensión, se utiliza el mismo procedimiento de digestión después de filtrar la muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 μ m. Poner en digestión tanto filtro como el material que en él ha quedado y hacer un ensayo en blanco utilizando otro filtro para poder así efectuar las correcciones oportunas.

Dar el informe de los metales suspendidos como microgramos o miligramos por litro, o peso del residuo, y dar el informe como microgramos o miligramos por gramo. Dar los resultados como "suspendidos".

c) Análisis de "metales extraíbles"

Los "metales extraíbles" incluyen los metales en solución más los metales levemente adsorbidos en el material en suspensión. Los resultados obtenidos en los análisis para los metales extraíbles estarán influenciados por la clase de ácido o ácidos utilizados en la digestión, la concentración del ácido y el tiempo de calentamiento. A menos que las condiciones se controlen rígidamente, los resultados no serán significativos ni reproducibles. El siguiente procedimiento determina los metales solubles en $\text{ClH} - \text{NO}_3\text{H}$ calientes.

Al mismo tiempo que se hace la toma de la muestra, acidular el total de la misma con 5 ml de HNO_3 concentrado por litro de muestra.

A la vez que se hace el análisis, mezclar la muestra, llevar una fracción de 100 ml. a un vaso de precipitados o a un matraz, y añadir 5 ml de HCl (1+1) redestilado. Calentar durante 15 min. al baño de vapor. Filtrar y ajustar el volumen hasta 100 ml. La muestra es tá ya en condiciones para su análisis.

Los datos se aproximan a la cantidad de metales totales en la muestra, aunque se mide algo menos que el total real.

Las concentraciones de metal encontradas, especialmente en muestras con excesivos sedimentos, serán sustancialmente más altas que los resultados obtenidos solo con la fracción soluble. Dar el resultado como metales "extraibles".

2. 5. Determinación del cadmio^x, calcio, cromo^x, cobalto, cobre, hierro, plomo^x, magnesio, manganeso, níquel, plata y zinc, por aspiración directa en llama de aire-acetileno

- x Para bajar concentraciones de cadmio, cobre y plomo (< 250, 100 y 500 μ g/l, respectivamente), ver el apartado 2. 6 de este capítulo.

Esta técnica también puede utilizarse para el sodio, potasio y estroncio pero no se recomienda debido a que la emisión de llama produce mejores resultados.

2. 5. 1. Aparatos

Ver el apartado 2. 2. para la descripción del espectrofotómetro de absorción atómica que se precisa y del equipo asociado. El mechero o quemador Boling de tres ranuras es el recomendado.

2. 5. 2. Reactivos

- a) Aire, limpio y seco a través de un filtro conveniente para extraer el aceite, agua y otras sustancias extrañas.

La fuente o manantial puede ser un compresor o gas almacenado a presión en botellas portátiles comerciales.

- b) Acetileno: de calidad comercial. La acetona, que siempre está presente en los recipientes de acetileno, puede evitarse que entre y perjudique al cuerpo del quemador reemplazando el recipiente cuando su presión de acetileno cae a 7 kg/cm².

- c) Solución de calcio: Disolver 630 mg. de carbonato de calcio, CaCO_3 , en 10 ml. de HCl concentrado. Añadir 200 ml. de agua, y si es necesario calentar la solución y hervir suavemente para obtener una solución completa. Enfriar y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada.
 - d) Agua destilada desionizada: Utilizar agua destilada desionizada para la preparación de todos los reactivos y los patrones de calibración y como agua de dilución.
 - e) Acido clorhídrico, HCl, concentrado.
 - f) Solución de Lantano: Disolver 58,65 g. de óxido de lantano, La_2O_3 , en 250 ml. de HCl concentrado. Añadir el ácido lentamente hasta que el material se disuelva y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada.
 - g) Acido nítrico, HNO_3 , concentrado.
 - h) Soluciones patrones de metal: Preparar una serie de soluciones patrones de metal que contengan de 5 a 1.000 $\mu\text{g}/\text{l}$. mediante la dilución apropiada de las siguientes soluciones de metal patrones con agua destilada desionizada que contenga 1,5 ml. de HNO_3 concentrado por litro.
1. Calcio: Para 2,4972 g. de carbonato de calcio, CaCO_3 , añadir 50 ml. de agua desionizada y añadir gota a gota un volumen mí-

nimo de HCl concentrado (alrededor de 10 ml.) para efectuar una solución completa. Diluir hasta 1.000 ml con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg de Ca.

2. Cadmio: Disolver 1,000 g. de metal de cadmio en un volumen mínimo de HCl 1:1. Diluir hasta 1.000 ml con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. Cd.
3. Cromo: Disolver 2,828 g. de dicromato de potasio anhidro, $K_2Cr_2O_7$, en unos 200 ml. de agua destilada desionizada, añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Cr.
4. Cobalto: Disolver 1,407 g. de óxido cobáltico, Co_2O_3 , en 20 ml. de HCl caliente. Enfriar y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Co.
5. Cobre: Disolver 1,000 g. de cobre metal en 15 ml. de HNO_3 1:1 y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Cu.
6. Hierro: Disolver 1,000 g. de alambre de hierro en 50 ml. de 1:1 HNO_3 y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Fe.
7. Plomo: Disolver 1,598 g. de nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, en unos 200 ml. de agua; añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado y -

diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Pb.

8. Magnesio: Disolver 10,0135 g. de sulfato de magnesio heptahidratado, $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, en 200 ml. de agua destilada desionizada; añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado y añadir agua destilada desionizada hasta alcanzar los 1.000 ml.; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Mg.
9. Manganeso: Disolver 3,076 g. de sulfato de manganeso hidratado, $\text{Mn SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en unos 200 ml. de agua destilada desionizada; añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado, completar hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Mn.
10. Niquel: Disolver 4,953 de nitrato de niquel hexahidratado, - - $\text{Ni (NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, en unos 200 ml. de agua destilada desionizada; añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado y completar hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg de Ni.
11. Plata: Disolver 1,575 g. de nitrato de plata anhidro, Ag NO_3 , en agua destilada desionizada; añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado y completar hasta 1.000 ml; 1,00 ml. = 1,00 mg de Ag.
12. Zinc: Disolver 1,000 g. de metal de zinc en 20 ml. de 1+1 HCl y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg. de Zn.

2.5.3. Modo Operatorio

a) Manejo del instrumental: Debido a las diferencias existentes entre los modelos y marcas de los espectrofotómetros de absorción atómica satisfactorios, no es posible formular instrucciones aplicables para todos los instrumentos. En general, se procede de acuerdo con los siguientes pasos:

1. Instalar una lámpara de cátodo hueco del metal a estudiar en el instrumento; colocar el dial de la longitud de onda de acuerdo con la siguiente tabla(IV. 2. 2.).

Por último alinear la lámpara de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes.

2. Colocar la apertura de ranura de acuerdo con los consejos de los fabricantes para cada elemento que se va a medir.
3. Conectar el aparato y aplicar la cantidad de corriente indicada por el fabricante a la lámpara de cátodo hueco.
4. Dejar que el aparato se caliente hasta que la fuente de energía se estabilice; este proceso requiere por lo común de 10 a 20 minutos. Reajustar la corriente si fuera necesario después del calentamiento.
5. Instalar las cabezas de los quemadores.

TABLA Nº IV. 2. 2.LONGITUDES DE ONDA Y SENSIBILIDADES PARA LOS ANALISIS DE
LOS METALES

Metal	Longitud de onda en nm	Sensibilidad para 1% de Absorción g/l
Calcio	422, 7	70
Cadmio	228, 8	25
Cromo	357, 7	100
Cobalto	240, 7	150
Cobre	324, 7	100
Hierro	248, 3	100
Plomo	283, 3	500
Magnesio	285, 2	7
Manganeso	279, 5	50
Niquel	232, 0	100
Plata	328, 1	60
Zinc	213, 9	15

6. Conectar el aire y ajustar la velocidad del flujo a la especificada por el fabricante para dar una máxima sensibilidad para el metal que se está midiendo.
7. Conectar el acetileno; ajustar la velocidad de flujo al valor especificado y encender la llama.
8. Atomizar agua destilada desionizada y acidulada conteniendo 1,5 ml. de HNO_3 concentrado por litro, y comprobar a velocidad de aspiración durante 1 minuto. Ajustar, si fuera necesario, la velocidad entre 3 y 5 ml. /min., y el cero del aparato.
9. Pulverizar una solución patrón (normalmente 0,5 mg/l de patrón es conveniente), y ajustar el quemador de arriba a abajo y lateralmente hasta obtener una respuesta máxima.
10. El aparato está ya en condiciones para funcionar. Cuando se acaben los análisis, apagar la llama quitando primero el acetileno y luego el aire.

b) Normalización

1. Seleccionar al menos tres concentraciones de cada una de las soluciones patrones de metal (preparadas como se indicó anteriormente) para hacer una serie de aproximaciones de la concentración de metal supuesta de la nuestra.

Aspirar cada una en la llama y apuntar la absorbancia.

2. Para la calibración del calcio y magnesio, mezclar 100 ml. de patrón con 25 ml. de solución de lantano (ver 2 f anterior) antes de la aspiración.
3. Para la calibración del hierro y manganeso mezclar 100 ml. de patrón con 25 ml. de solución de calcio (ver 2 c anterior) antes de la aspiración.
4. Con algunos aparatos, puede ser necesario aumentar el % de absorción en absorbancia utilizando una tabla de conversión adecuada que por lo común proporciona el fabricante.
5. Preparar una curva de calibración representando gráficamente sobre un papel milimetrado la absorbancia de los patrones frente a sus concentraciones.
6. Representar las curvas de calibración para el hierro y el manganeso basadas en las concentraciones originales de los patrones antes de la dilución con solución de calcio.
7. Dibujar las curvas de calibración para el calcio y el magnesio basadas en la concentración original de los patrones antes de la dilución con solución de lantano.
8. Volver a comprobar la curva de calibración mediante aspiración de al menos un patrón después de la terminación del análisis de un grupo de muestras desconocidas.

c) Análisis de las muestras

1. Lavar el pulverizador por aspiración de agua destilada desionizada que contenga 1,5 ml. de HNO_3 concentrado por litro, y poner a cero el aparato.
2. Pulverizar la muestra y determinar su absorbancia.
3. Cuando se determine el calcio o el magnesio, diluir y mezclar 100 ml. de muestra con 25 ml. de solución de lantano antes de la pulverización.
4. Cuando se determine el hierro o el manganeso, diluir y mezclar 100 ml. de muestra con 25 ml. de solución de calcio antes de la pulverización.

2.5.4. Cálculos

Calcular la concentración de cada ión metal, en microgramos por litro, acudiendo a la curva de calibración apropiada, preparada de acuerdo con 3 b 5., 6., y 7.

2.6. Determinación de concentraciones bajas de cadmio, cromo y plomo por quelación con ditiocarbamato de pirrolidina de amonio y extracción con metilisobutilcetona^x

(x El cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel y plata también pueden determinarse por esta técnica pero la aspiración directa proporciona normalmente suficiente sensibilidad).

2.6.1. Aparatos

Ver el apartado 2.2. de este Capítulo en el que se da la descripción del espectrofotómetro de absorción atómica que se requiere así como el equipo que lleva asociado.

- a) Cuerpo del quemador: convencional, con una única ranura de 7,6 cm. de longitud.
- b) Embudos de decantación: de 250 ml. con llaves de teflón.

2.6.2. Reactivos

- a) Aire: Limpio y seco; filtrado convenientemente para separar el aceite, el agua y otras sustancias extrañas.

La procedencia puede ser bien un compresor o gas almacenado a presión en botellones portátiles de tipo comercial.

- b) Acetileno: tipo comercial standard.

- c) Solución de ditiocarbamato de pirrolidina de amonio: Disolver 4 g. de ditiocarbamato de pirrolidina de amonio (DCPA) en 100 ml. de agua destilada desionizada.
- d) Agua destilada desionizada: Utilizar agua destilada desionizada para preparar todos los reactivos, patrones y aguas de dilución.
- e) Metilisobutilcetona, calidad para reactivo.
- f) Acido nítrico, HNO_3 , concentrado.
- g) Permanganato de potasio, 0,1 N: Disolver 3,16 gramos de KMnO_4 en agua destilada desionizada y diluir hasta 1.000 ml.
- h) Soluciones patrones de metales: Preparar una serie de soluciones patrones de metales que contengan de 5 a 1.000 mg/l mediante la dilución apropiada de las siguientes soluciones patrón de metales con agua destilada desionizada que contenga 1,5 ml. de HNO_3 concentrado por litro.
 1. Cadmio: Disolver 1,000 g. de metal de cadmio en un volumen mínimo de Cl H 1:1 y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg de Cd.
 2. Cromo: Disolver 2,828 g. de dicromato de potasio anhidro, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en unos 200 ml. de agua; añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado, y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg de Cr.

3. Plomo: Disolver 1,598 g. de nitrato de plomo anhidro, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, en unos 200 ml. de agua destilada desionizada; añadir 1,5 ml. de HNO_3 concentrado, y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada desionizada; 1,00 ml. = 1,00 mg de Pb.

2.6.3. Modo Operatorio

a) Manejo del instrumental:

1. Ver apartado 2.5.3.
2. Después de ajustar la posición del quemador en la etapa a), aspirar metilisobutilcetona en la llama y reducir gradualmente el flujo de combustible hasta que la llama sea similar a la existente antes de la aspiración del disolvente.
3. Ajustar la longitud de onda de acuerdo con la Tabla vista anteriormente.

b) Standarización:

1. Seleccionar al menos tres soluciones patrones de metales (preparadas según se vió anteriormente) para cubrir la gamma de concentraciones que se espera pueda contener la muestra, ajustar 100 ml. de cada solución y 100 ml. de agua destilada desionizada como patrón en blanco a un pH de 2,2 a 2,8 por adición de HNO_3 1 N o Na OH 1N.
2. Llevar cada solución patrón y cada ensayo en blanco a un embudo de separación de 250 ml; añadir 1 ml. de solución de ditiocarbamato de pirrolidina de amonio y agitese para mezclarlo.

3. Añadir 10 ml. de metilisobutilcetona y mover fuertemente durante 30 segundos.
 4. Dejar los contenidos de cada embudo de separación para que se separen las capas orgánicas y acuosas.
 5. Decantar capas acuosas y deshecharlas. Asegurarse de que no se quede nada de la capa acuosa en el vástago del embudo.
 6. Llevar la capa orgánica a un recipiente cilíndrico graduado con tapón de cristal esmerilado de 10 ml.
 7. Aspirar directamente en la llama los extractos orgánicos (poniendo a cero el aparato con un ensayo en blanco de metilisobutilcetona) y apuntar la absorbancia.
 8. Con algunos aparatos puede ser necesario convertir el % de absorción en absorbancia, utilizando una tabla conveniente proporcionada por el fabricante.
 9. Preparar una curva de calibración trazando sobre un papel cuadrículado las absorbancias de los patrones extraídas en comparación con sus concentraciones antes de la extracción.
- c) Análisis de las muestras:
1. Lavar el pulverizador mediante la aspiración de metilisobutilcetona.

2. Aspirar los extractos de las muestras (tratadas como se vió con anterioridad) y apuntar las absorbancias.

Dicho procedimiento de extracción medirá solamente el cromo hexavalente. Para determinar el cromo total, oxidar el cromo trivalente a hexavalente llevando la muestra a ebullición y añadiendo suficiente solución de permanganato de potasio gota a gota para dar un color rosa persistente mientras la solución se hierve durante 10 minutos. Enfriar y analizar como se hizo en 3 c 2.

2.6.4. Cálculos

Calcular la concentración de cada ión metálico en microgramos por litro por referencia a la curva de calibración adecuada preparada según se vió en 2.6.3. b - 9.

2.7. Determinación de arsénico y selenio mediante espectroscopia de absorción atómica.

2.7.1. Fundamento del método.

Conversión del Arsénico y del Selenio a sus respectivos hidruros y posterior aspiración del gas en una llama de argón-hidrógeno.

2.7.2. Aparatos.

- a) Véase descripción del aparato de absorción atómica preciso y del equipo asociado en punto 2.2. de este capítulo.
- b) Medidor de flujo capaz de medir 1 l/min., tal como el que se utiliza para el argon auxiliar (Gilmont nº 12 ó equivalente).
- c) Matraz en forma de pera con salidas lateral y superior con capacidad para 50 ml. Las bocas serán troncocónicas del tipo 14/20 (Scientific glass JM-5835 o equivalentes) (Ver dibujo).

- d) Pipeta con capacidad para 1,5 ml. y dotada de cierre de goma para acoplar a la boca lateral del matraz.
- e) Tubo especial de entrada y salida de gas construido a partir de un microcondensador a base de cortar la parte que queda por debajo de la boca troncocónica de vidrio 14/20 (Scientific glass JM-3325 o equivalente). Véase figura.
- f) Agitador magnético lo suficientemente fuerte como para homogeneizar la suspensión o barbotina de cinc, que se describirá posteriormente.
- g) Tubo secador de polietileno con una longitud de 100 mm. y relleno de lana de vidrio para evitar la entrada de particular procedente del quemador.
- h) Montaje de los aparatos: Conectar los aparatos descritos con el quemador del espectrofotometro como indica la figura adjunta. Conectar la salida del recipiente de reacción a la entrada de gas oxidante auxiliar del quemador con un tubo de Tygon. Conectar la entrada del recipiente de reacción a la salida lateral de la válvula de control del instrumento del oxidante auxiliar (suministro de argon).

2.7.3. Reactivos.

- a) Solución de ioduro potásico: Disolver 20 g. de IK en 100 ml. de agua destilada desionizada.

- b) Solución de cloruro estannoso: Disolver 100 g. de Cl_2Sn en 100 ml. de ClH concentrado.
- c) Suspensión de cinc: Añadir 50 g. de polvo de cinc (200 mallas) a 100 ml. de agua destilada desionizada.
- d) Diluyente: Añadir 100 ml. de SO_4H_2 , 18 N. y 400 ml. de ClH concentrado a 400 ml. de agua destilada desionizada en un matraz de 1 litro y completar el volumen con agua destilada desionizada.
- e) Soluciones de arsénico:
- . Solución concentrada de arsénico: Disolver 1,3209 gr. de As_2O_3 en 100 ml. de agua destilada conteniendo 4 gr. de NaOH y diluir hasta 1000 ml. con agua destilada desionizada.
1,00 ml = 1,00 mg. As.
 - . Solución intermedia de arsénico: Tomar con una pipeta 1 ml. de solución concentrada de arsénico en un matraz aforado de 100 ml. y completar con agua destilada desionizada conteniendo 1,5 ml. de ácido NO_3H concentrado por litro. 1,00 ml. = 10,0 gr. As.
 - . Solución patrón de arsénico: Pipetear 10 ml. de la solución intermedia y llenarlas a un matraz aforado de 100 ml., completando el volumen con agua destilada desionizada conteniendo 1,5 ml. de NO_3H concentrado por litro. 1,00 ml. = 1 gr. As.

f) Soluciones de selenio:

- Solución concentrada: Disolver 1.000 g. de selenio en 5 ml. de NO_3H concentrado. Calentar hasta que la reacción sea completa y evaporar cuidadosamente justo hasta sequedad. Diluir a 1000 ml. con agua destilada desionizada. 1,00 ml. = 1,00 mg.Se.
- Solución intermedia: Pipetear 1 ml. de la solución concentrada y llevarlo a un matraz aforado de 100 ml., completando el volumen con agua destilada desionizada conteniendo 1,5 ml. de NO_3H concentrado por litro. 1,00 ml. = 10,0 g.Se.
- Solución patrón: Pipetear 10 ml. de la solución intermedia a un matraz aforado de 100 ml. y completar el volumen con agua destilada desionizada conteniendo 1,5 ml. de NO_3H concentrado por litro. 1,00 ml. = 1,00 g.Se.

g) Acido perclórico:

70 a 72 % de ClO_4H .

2.7.4. Procedimiento.

- a) Operación de instrumentos: A causa de la diversidad de aparatos existentes en el mercado no es posible formular instrucciones concretas para cada instrumento. En general proceder de la forma siguiente:

- 1) Instalar una lámpara catódica del metal deseado en el aparato, colocar la escala de longitudes de onda de acuerdo con la tabla IV.2.3. y alinear la lámpara de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

TABLA IV. 2. 3.

Metal	<u>Longitud onda</u> nm	<u>Sensibilidad</u> g/l.
Arsénico	193,7	2,5
Selenio	196,0	2,5

- 2) Colocar la abertura de rendija de acuerdo con las normas del fabricante para el elemento a estudiar.
- 3) Conectar el aparato y aplicar al tubo catódico la corriente indicada por el fabricante.
- 4) Dejar calentar hasta que la fuente de energía se estabilice (aprox. 10-20 minutos).
- 5) Instalar una cabeza quemadora Boling.
- 6) Abrir la entrada de argón y ajustar para un flujo de aproximadamente 8 l/min. con el medidor de flujo auxiliar de argón a 1 l/min.

- 7) Abrir el hidrógeno, ajustándolo a una velocidad de flujo de 7 l/min. y encender la llama. La llama es esencialmente incolora. Para determinar si la llama está encendida, pasar la mano a unos 30 cm. del quemador.
 - 8) Atomizar la solución patrón (1,00 ml. = 1,00 g.) del metal a estudiar y ajustar el quemador en anchura y altura hasta obtener la máxima respuesta.
 - 9) El aparato queda así dispuesto para hacer los ensayos con el dispositivo de la figura.
- b) Preparación de las muestras:
- 1) Arsénico o selenio inorgánicos: A un matraz aforado de 50 ml., añadir 25 ml. de muestra, 20 ml. de ClH conc. y 5 ml. de SO_4H_2 18N.
 - 2) Arsénico total (orgánico e inorgánico): A 50 ml. de muestra, colocados en un vaso de precipitados, añadir 10 ml. de NO_3H concentrado y 12 ml. de SO_4H_2 18N. Evaporar para eliminar los vapores de SO_3 (hasta un volumen aproximado de 20 ml.). Para evitar la pérdida de arsénico, mantener condiciones oxidantes en todo momento añadiendo pequeñas cantidades de ácido nítrico, siempre que los humos rojizos de NO_2 desaparezcan. Enfriar ligeramente, añadir 25 ml. de agua destilada desionizada, 1 ml. de ácido perclórico y evaporar de nuevo para eliminar los humos de SO_3 . Enfriar, añadir 40 ml. de ClH conc.

y llevarlos a un volumen de 100 ml. con agua destilada desio
nizada.

- c) Preparación de los patrones: Transferir 0; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 ml. de solución patrón de arsénico y selenio a matraces aforados de 100 ml. y completar con la solución diluyente para obtener concentraciones de 0; 5; 10; 15 y 20 g/l. de arsénico y selenio.
- d) Tratamiento de las muestras y patrones: Transferir una porción de 25 ml. de la muestra preparada como se indicó en b-1) ó b-2), o del patrón preparado de acuerdo con c), al matraz de reacción y añadir 1 ml. de solución de ioduro potásico a las muestras de arsénico y patrones sóloamente. Omitir el IK en las determinaciones de selenio. Añadir 0,5 ml. de solución de Cl_2Sn . Dejar por lo menos 10 minutos para que el metal se reduzca a su estado de oxidación más bajo. Conectar el matraz de reacción al dispositivo de vidrio para entrada y salida de gas. Llenar la pipeta con 1,5 ml. de suspensión de cinc que debe mantenerse en suspensión me
diante el agitador magnético. Colocar firmemente el tapón que con
tiene la pipeta en el cuello lateral del matraz de reacción. El hidru
ro metálico producirá, casi inmediatamente, un pico. Cuando el re
gistro vuelva a la línea base, quitar el matraz de reacción.

2.7.5. Cálculos

Dibujar una curva representando las alturas de los picos de los patrones frente a sus concentraciones. Medir las alturas de los picos de

las muestras y leer las concentraciones en las curvas. Multiplicar estas concentraciones por dos a causa de que la muestra fué diluída 1 : 1 veces con ácido.

3. DETERMINACIONES ANALITICAS DE DIVERSOS ELEMENTOS O SUSTANCIAS

3.1. Arsenico

La ingestión de pequeñas cantidades de arsénico (100 mg) puede dar lugar a importantes efectos tóxicos: los efectos crónicos aparecen por su acumulación en el cuerpo con bajos niveles de ingestión. El arsénico presenta también propiedades cancerígenas. La concentración de arsénico de la mayor parte de las aguas potables raramente excede de 10 Mg/l. El arsénico puede aparecer en el agua como resultado de una disolución mineral; por desagües industriales o por el uso de insecticidas.

3.1.1. Métodos más usuales

1. Polarografía (O. M. S.)
2. Espectrometría de absorción atómica (O. M. S.), (Alemania), (EE. UU.)
3. Método espectrofotométrico usando el dietilditiocarbamato de plata (O. M. S.), (Alemania), (Francia), (EE. UU.)
4. Métodos colorimétricos sobre papel, (Francia)
5. Método de la mancha con bromuro de mercurio, (EE. UU.)

3.1.2. Métodos recomendados

1. Espectrometría de absorción atómica
2. Método de dietilditiocarbamato de plata

3.1.3. Descripción de los métodos recomendados

- A. Espectrometría de absorción atómica. (Véase en punto 2 del presente capítulo).
- B. Método de dietilditiocarbamato de plata.

1. Discusión general

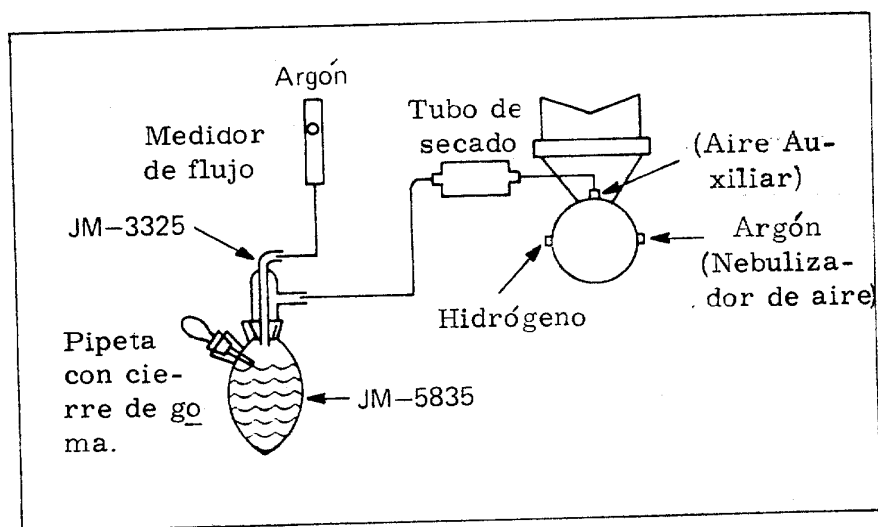
- a) Principio: El arsénico inorgánico se reduce a arsina (AsH_3), por acción del cinc en solución ácida mediante el empleo de un generador Gutzeit. La arsina así formada se hace pasar a través de un depurador conteniendo lana de vidrio impregnada con solución de acetato de plomo y un tubo de absorción conteniendo dietilditiocarbamato de plata disuelto en piridina. En el absorbedor, el arsénico reacciona con la sal de plata formando un complejo soluble de color rojo el cual se mide fotométricamente.
- b) Interferencias: Aunque ciertos metales, tales como cromo, cobalto, cobre, mercurio, molibdeno, níquel, platino y plata, interfieren en la generación de la arsina, las concentraciones normales de estos metales en el agua no interfieren significativamente en el método. Las sales de antimonio que puedan existir en la muestra forma "stibina", la cual puede interferir con el desarrollo de un color también rojo cuyo máximo de absorbancia se produce a 510 nm.
- c) Mínima cantidad detectable: 1 μg As.

2. Aparatos

- a) Generador de arsina y tubo de absorción. (Véase figura en página siguiente).
- b) Equipo fotométrico formado por:
 - 1) Espectrofotómetro para uso a 535 nm. con células o cubetas de 1 cm.
 - 2) Filtro para fotómetro de color verde con un máximo de transmitancia en el margen de 530 a 540 nm, con células o cubetas de 1 cm.

3. Reactivos

- a) Acido clorhídrico concentrado: ClH concentrado.
- b) Solución de iodura potásico: Disolver 15 g. en IK en 100 ml. de agua destilada y almacenar en un recipiente marrón o to-pacio.
- c) Reactivo de cloruro estannoso: Disolver 40 g. de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, libre de arsénico, en 100 ml. de ClH concentrado.
- d) Solución de acetato de plomo: Disolver 10 g. de $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml. de agua destilada.
- e) Reactivo de dietilditiocarbamato de plata: Preparese este reactivo con arreglo a uno de los siguientes métodos:
 - 1) Disolver 410 mg. de 1-efedrina en 200 ml. de cloroformo, añadir 625 mg. de Ag SCSN $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y apuntar el vo



lumen a 250 ml. añadiendo más cloroformo. Filtrese el reactivo y almacenese en un frasco marrón o topacio.

2) Disolver 1 g. de Ag SCSN (C_2H_5)₂ en 200 ml. de piridina. Almacenar en frasco marrón.

- f) Zinc: De 20 - 30 mallas, libre de arsenio.
- g) Solución concentrada de arsénico: Disolver 1,320 g. de óxido arsénico, As_2O_3 , en 10 ml. de agua destilada conteniendo 4 g. de Na OH y diluir hasta 1.000 ml. con agua destilada. 1,00 ml = 1,00 mg. de As. (PRECAUCION: Tóxico, evitar la ingestión de esta solución).
- h) Solución intermedia de arsénico: Diluir 5,00 ml. de la solución anterior (g) hasta 500 ml. con agua destilada 1,00 ml = 10,0 μ g. de As.
- i) Solución patrón de arsénico: Diluir 10,00 ml. en la solución intermedias (h) hasta 100 ml. con agua destilada. 1,00 ml = 1,00 μ g. As.

4. Procedimiento

- a) Tratamiento de la muestra: Tomar con una pipeta 35,0 ml. de muestra y llevarlos a un frasco generador limpio. Añadir sucesivamente, con perfecto mezclado tras cada adición, - 5 ml. de Cl H concentrado, 2 ml. de solución de IK y 8 gotas (0,40 ml) de reactivo de cloruro estannoso (Cl_2Sn). Dejesse durante 15 minutos para dar tiempo a que el arsénico se reduzca al estado trivalente.

- b) Preparación de depurador y del tubo de absorción: Impregnar la lana de vidrio del depurador con la solución de acetato de plomo. No humedecer en exceso pues el agua pasaría a la solución del reactivo. Tomar con pipeta 4,00 ml. de reactivo de dietilditiocarbamato de plata y llevarlos al tubo de absorción.
- c) Generación de arsina y medida: Añadir 3 g. de cinc al generador y conectar de inmediato al dispositivo del depurador y del tubo de absorción. Asegurarse que todos los ensambles o conexiones están bien fijos.
- Dejar 30 minutos para completar la formación de arsina -- (AsH_3). Calentar ligeramente el generador para asegurar que toda la arsina se ha eliminado. Verter la solución directamente desde el tubo de absorción a una cubeta o célula de 1 cm. y medir la absorbancia de la solución a 535 nm. usando un reactivo en blanco como referencia.
- d) Preparación de la curva patrón: Valorar porciones de la solución patrón conteniendo 0, 1,0, 2,0, 5,0 y 10,0 μg . de As como se ha descrito anteriormente (desde a hasta d). Representar los datos de absorbancia frente a las concentraciones de arsénico en la muestra patrón.

5. Cálculos

$$\text{mg/l As} = \frac{\mu\text{g As}}{\text{ml. muestra}}$$

6. Precisión y exactitud

Una muestra sintética desconocida conteniendo 40 $\mu\text{g/l.}$ de As, 250 $\mu\text{g/l.}$ de Be, 240 $\mu\text{g/l.}$ de B, 20 $\mu\text{g/l.}$ de Se y 6 $\mu\text{g/l.}$ de V, en agua destilada se analizó en 46 laboratorios en el método de dietilditiocarbamato de plata, con una desviación standard relativa del 13,8% y un error relativo de 0%.

3.2. Cianuro

3.2.1. Métodos más usuales

1. Colorimetría: transformación del cianuro en cloruro o en bromuro de cianógeno, y unión con un compuesto aminado aromático, como la dimedona, la pirazolona o el ácido sulfanílico (O. M. S.) (Francia). (EE. UU.).
2. Colorimetría: el sulfuro de amonio, amarillo, en solución ligeramente alcalina transforma el cianuro en tiocinato y éste reacciona cuantitativamente con el hierro férrico para formar tiocianato férrico, de color rojo. (O. M. S.) (EE. UU.).
3. Valoración titrimétrica con nitrato de plata en una solución amoniacal diluida, con difenilcarbocida como indicador de absorción (O. M. S.). (EE. UU.).
4. Método fotométrico con piridina-barbitúrico (Alemania). (O. M. S.).

3.2.2. Métodos recomendados

Dadas las características particulares que concurren en el cianuro, este apartado queda estructurado de la siguiente forma:

- A. Una Introducción en la que se citarán las precauciones, preservación de las muestras, interferencias, etc.

- B. Una descripción del método a seguir para llegar a la separación total del cianuro por destilación.
- C. Una descripción de los métodos a seguir para llegar a una valoración del cianuro separado como se indicó anteriormente.

A. Introducción

0. Precaución

Prestar especial atención al manejo de las muestras que contengan cianuro a causa de su toxicidad. Trabajar en zonas bien ventiladas o mejor en cabina con buena extracción. Evitar el contacto, la instalación o la ingestión.

1. Discusión general

El tipo de tratamiento preliminar de las muestras varía de acuerdo con las sustancias interferidoras presentes. Los sulfuros, ácidos grasos y agentes oxidantes se eliminan por procedimientos especiales. La mayor parte de las otras sustancias interferidoras se eliminan por destilación. La importancia de la destilación es enorme.

2. Preservación de las muestras

Dado que la mayor parte de los cianuros son muy reactivos e incitables, las muestras deben analizarse tan pronto como sea posible. Si ello no se puede hacer inmediatamente, añadir granalla de NaOH o una solución fuerte de NaOH para subir el pH de la muestra a 12 o superior y almacenar en un frasco tapado cerrado y en un lugar frío.

Para analizar el cloruro de cianógeno, tomar una muestra separada y omitir la adición de NaOH, pues el cloruro de cianógeno se convierte rápidamente a cianato a un pH alto. Hacer las valoraciones colorimétricas inmediatamente de tomar la muestra.

Los agentes oxidantes, tales como el cloro, descomponen la mayor parte de los cianuros. Ensayar con dos gotas de muestra y 2 gotas de reactivo de ortotolidina^(x) sobre una placa de ensayos. Un cambio de amarillo a naranja indica la necesidad del tratamiento. Añadir - ácido ascórbico, unos cuantos cristales de una vez, hasta que 2 gotas de muestra no den color en la placa de ensayos. Añadir entonces una cantidad adicional de 0,06 gr. de ácido ascórbico por cada litro de muestra. Si es posible, llevar a cabo este procedimiento de reducción antes de preservar la muestra como se indicó en el párrafo precedente.

Los sulfuros de la muestra convertirán el CN^- a SCN^- rápidamente, especialmente a pH alto. Ensayar la presencia de sulfuros y elimínense como se indica en 3b antes de elevar el pH para estabilizar la muestra.

3. Interferencias

- a) Los agentes oxidantes destruyen la mayor parte de los cianuros durante el almacenamiento y manipulación. Añadir ácido ascórbico como se indicó anteriormente.

(x): Disolver 1,35 g. de dihidrocloruro de ortotolidina en 50 ml. de agua destilada. Añadir esta solución, con agitación constante, a una mezcla de 350 ml. de agua destilada y 150 ml. de ClH concentrado. No usar ortotolidina básica en la preparación de este reactivo.

- b) Los sulfuros destilaran totalmente con los cianuros y, por lo tanto, afectan adversamente los métodos colorimétricos y de valoración. Colocar una gota de la muestra en un papel de ensayo de acetato de plomo previamente humedecido con una solución tampón de ácido acético (pH 4). El ennegrecimiento del papel indica la presencia de sulfuros. Tratar 25 ml. más de determinación de cianuros con nitrato de cadmio en polvo. Si la muestra contiene sulfuros precipita el sulfuro de cadmio de color amarillo. Repetir esta operación hasta que una gota de la muestra tratada no ennegrezca el papel de acetato de plomo. Filtrar a través de un filtro de papel seco en un vaso de precipitado seco, y en el filtrado medir la muestra que se va a usar para el análisis. Evitar un exceso de cadmio y un tiempo de contacto prolongado para minimizar la pérdida por formación de complejos u oclusión de cianuro sobre el material precipitado.
- c) Acidos grasos, que destilan y forman jabones en condiciones alcalinas durante la valoración, hacen que el punto final de la valoración sea casi imposible de detectar. Eliminarlos por extracción. Acidificar la muestra con ácido acético (1+9) a pH 6,0 a 7,0. (PRECAUCION: realizar esta operación en una campana extractora y dejar la muestra en ella hasta que sea alcalina de nuevo después de la extracción). Extraer con iso-octano, hexano o cloroformo (preferentemente en este orden) con un volumen de disolvente igual al 20% del volumen de la muestra. Normalmente es suficiente con una extracción para reducir la concentración de ácidos grasos a niveles que no produzcan interferencias. Evi

tar extracciones múltiples o largos tiempos de contacto a pH bajo para evitar la pérdida de CN^- al mínimo.

Cuando la extracción esté completa, elevar inmediatamente el pH a > 12 con solución de NaOH.

- d) Otras posibles interferencias son las sustancias que pueden contribuir sobre el color o la turbidez. En la mayor parte de los casos, la destilación eliminará estas sustancias.
- e) Los aldehidos convierten los cianuros en nitritos bajo las condiciones de destilación. En este caso solo se puede usar la valoración directa sin destilación, por lo que se valoran solo los cianuros no complejos. El formaldehido interfiere notablemente en concentraciones mayores de 0,5 mg/l; eliminar por adición de $\text{NO}_3 \text{Ag}$ a la muestra y usar la placa de ensayos para establecer la ausencia o presencia de aldehidos de la siguiente forma:

1. Reactivos:

- a) Solución indicadora de MBTH: Disolver 0,05 g. de 3-metil -2 benzotiazolona hidrazona hidroclicrica en 100 ml. de agua. Filtrar si hay turbidez.
- b) Solución oxidante de Cl_3Fe : Disolver 1,6 g. de ácido sulfámico y 1 g. de Cl_3Fe en 100 ml. de agua.
- c) Solución de NO_3Ag 0,1 N: Disolver 17,0 g. de nitrato de plata en agua y diluir a 1 litro.

- d) Solución de EDTA 0,1 M: Disolver 37,2 g. de sal -
sódica de ácido etilendiaminotetracético en agua y di-
luir a 1 litro.
2. Procedimiento: Colocar 1 gota de muestra y 1 gota de agua
destilada, para un ensayo en blanco, en cada una de las ca-
vidades de una placa de ensayos blanca. Añadir 1 gota de -
solución de MBTH y posteriormente una gota de solución -
oxidante de cloruro férrico a cada cavidad. Dejar 10 minu-
tos para desarrollar el color. El cambio de color será des-
de un verde ligero a uno más intenso que tenderá a ser ver-
de azulado para concentraciones más elevadas. Añadir solu-
ción de Nitrato de plata 0,1 N gota a gota ensayando de nue-
vo sobre la placa. Por cada gota de nitrato de plata, aña-
dir también 2 gotas de solución de EDTA. Un mg/l. de
formaldehído en 100 ml. de muestra requeriran aproxi-
madamente 2 gotas de solución de nitrato de plata y 4 go-
tas de solución de EDTA.
- f) Los Tiocianatos en concentraciones inferiores a 0,5 mg/l pue-
den interferir cuando se lleva a cabo la destilación con el -
reactivo de cloruro cuproso. Para evitarlo usese el reactivo
de cloruro de magnesio.

B. Cianuro total tras destilación

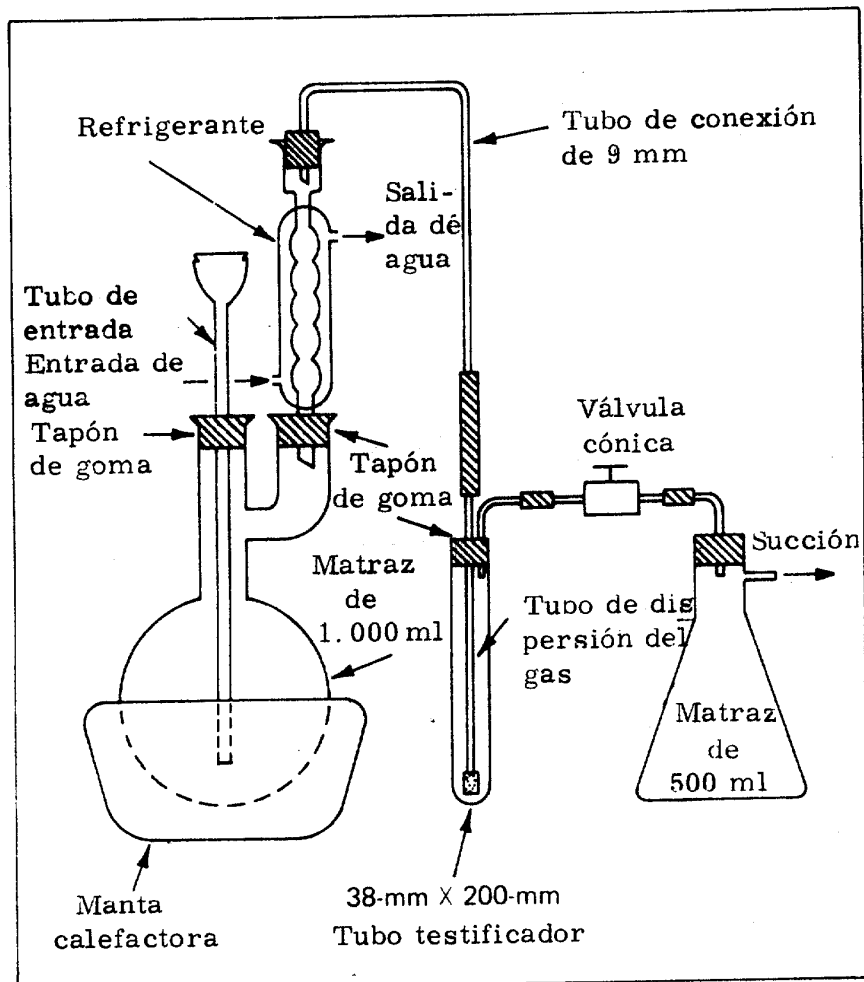
1. Aparatos

Los dispositivos que forman el aparato completo se muestran en la figura adjunta. (Ver dibujo pag. siguiente) se incluye:

- a) Matraz de 1 litro con tubo de entrada y boca para condensador o refrigerante.
- b) Absorbedor de gas.
- c) Bocas de vidrio revestidas de teflón o con lubricante apropiado para el matraz y el refrigerante.

2. Reactivos

- a) Solución de hidróxido: Disolver 50 g. NaOH en agua y diluir a 1 litro.
- b) Reactivo de cloruro cúproso: Pesar 20 g. de Cl_2Cu_2 finalmente molido en un vaso de precipitados de 800 ml. Lavar dos veces - por decantación con porciones de 250 ml. de SO_4H_2 (1+49) y posteriormente dos veces suavemente con agua. Añadir unos 250 ml. de agua y unos 125 ml. de ClH concentrado hasta que la sal se disuelva. El reactivo deberá estar claro; coloraciones oscuras indican la presencia de sales cúpricas. El cobre metálico existente en el reactivo se reducirá a iones cupricos. Diluir a 1 litro con agua. Si se producen precipitaciones añadir más ClH. Almacenar en recipiente bien cerrado conteniendo unas tiras o barras



Aparatos para la destilación del cianuro total

de cobre puro colocadas desde la boca hasta el fondo. Si se usa un frasco pequeño, mantenerlo completamente lleno y cerrado. Rellenar cada vez que se usa para evitar la oxidación de la sal cuprosa en el aire.

- c) Reactivo de cloruro de magnesio: Disolver 510 g. de $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua y diluir a 1 litro.
- d) Acido sulfúrico, 1+1.

3. Procedimientos

- a) Añadir la muestra, conteniendo no más de 500 mg. de CN (diluída si es necesario entre 250 y 500 ml. con agua destilada) al matraz. Añadir 50 ml. de solución de NaOH al lavador de gas y diluir, si es necesario, con agua destilada para obtener una altura de líquido adecuada en el absorbedor. Conectar el conjunto. Ajustar la succión para que aproximadamente entre una burbuja de aire por segundo en el matraz. Esta corriente de aire portará el gas CNH desde el matraz al absorbedor y evitar un retorno de dicho gas por el tubo de entrada del aire. Si esto no ocurre incrementar la entrada del aire a dos burbujas por segundo. Si la velocidad del aire es demasiado alta el lavador del gas no atrapará todo el CNH.
- b) Añadir 50 ml. de SO_4H_2 (1+1) a través del tubo de entrada de aire. Lavar el tubo con agua destilada y dejar que el aire mezcle los contenidos del matraz durante 3 minutos. Añadir 10 ml. de

Cl_2 Cu_2 o 20 ml. de Cl_2 Mg a través del tubo de entrada de aire y lavar con un chorro de agua. El precipitado que puede formar se se disuelve por calentamiento.

- c) Calentar con rápida ebullición evitando que los vapores alcancen más de la mitad del refrigerante. Mantener el reflujo por lo menos 1 hora. Desconectar pero mantener el flujo de aire. Dejar enfriar durante 15 minutos y enjuagar el contenido del lavador de gas en un recipiente separado. Lavar el tubo de conexión del refrigerante al lavador del gas con agua destilada, añadir el agua de lavado al líquido de enjuagues y diluir en un matraz aforado a 150 ml.
- d) Determinar el contenido de cianuro por el método de valoración, caso que su concentración sea mayor de 1 mg/l. o por el método colorimétrico si la concentración en CN es menor. Si la concentración es desconocida, valorar 200 ml. del destilado por el método de valoración. Si el valor en CN está por debajo del límite deseado de 1 mg/l. como CN, diluir los restantes 50 ml. del destilado si es necesario y utilizar el método colorimétrico. Alternativamente usar el método del electrodo selectivo de ion cianuro en el margen de concentraciones de 0,05 a 10 mg/l. de CN.
- e) La destilación da valores cuantitativos incluso para los cianuros refractarios, tales como los complejos con hierro. Para obtener una valoración completa del cobalticianuro usar el pretratamiento de radiación ultravioleta. Si se sospecha que la recuperación es

incompleta destilar de nuevo rellenando el lavador de gas con una solución reciente de NaOH y mantener el reflujo durante - otra hora.

C. Descripción de los métodos de valoración

METODO DE VALORACION TITRIMETRICA CON NO_3Ag

1. Discusión general

- a) Principio: Los iones CN^- del destilado alcalino procedente del método de tratamiento preliminar se valoran con un patrón de NO_3Ag para formar el complejo soluble de $(\text{CN}^-)_2\text{Ag}$. Tan pronto como todo el CN se encuentra acomplexado y se añade un pequeño exceso de Ag^+ este exceso de Ag^+ se detecta por el indicador sensitivo de plata, paradimetilamino benzal rodamina, el cual inmediatamente vira de color amarillo a salmón. El indicador es sensible hasta unos 0,1 mg/l de Ag. Si la valoración indica que el CN^- está por debajo de 1 mg/l., se estudia otra porción colorimétricamente. Recogiendo el CN^- en un volumen más pequeño de NaOH se puede extender el margen de utilidad del método - valoración titrimétrica hacia valores más pequeños. Los cálculos se deben ajustar para el volumen de absorción usado.

2. Aparatos

Microbureta tipo Koch de 5 ml. de capacidad.

3. Reactivos

- a) Solución de NaOH. 1 N.
- b) Solución indicador: Disolver 20 mg. de paradimetilamino benzal rodamina en 100 ml. de acetona.
- c) Solución patrón de NO_3Ag 0,0192 N: Disolver 3,27 g. de NO_3Ag en un litro de agua destilada. Valorar frente a una solución patrón de ClNa usando el método argentométrico con CrO_4K_2 como indicador; 1,00 ml. de esta solución es equivalente a 1,00 mg. CN.

4. Procedimiento

- a) Si el tratamiento preliminar ha incluido la destilación, tomar una porción del destilado sin ajustar el pH. Si la muestra no ha sido destilada, ajustar el pH a 11,0 o superior con NaOH 1 N.

Diluir a 250 ml. u otro volumen conveniente para usar en todas las valoraciones. Añadir 0,5 ml. la solución de indicador.

- b) Valorar con solución patrón de NO_3Ag con un cambio de color - amarillo canario a salmón. Hacer un ensayo en blanco conteniendo la misma cantidad de alcali y agua.

Ajustar la cantidad de muestra para usar entre 2 y 10 ml. de NO_3Ag . Usar la cantidad de indicador que de el mejor resultado para todas las valoraciones. Cuando el analista está habituado a de-

tectar el punto final, los ensayos en blanco disminuyen desde las altas cantidades utilizadas en los primeros ensayos a 1 gota o - menos, lo cual redundo en una mejor precisión.

5. Cálculos

$$\text{mg/l CN} = \frac{(A-B) \times 1,000}{\text{ml. muestra original}} \times \frac{250}{\text{ml. muestra}}$$

donde, A = ml. solución patrón de NO_3Ag para la muestra, y

B = NO_3Ag patrón para el ensayo en blanco.

METODO COLORIMETRICO

1. Discusión general

- a) Principio: Los CN^- en el destilado alcalino procedente del tratamiento preliminar se convierten en cloruro de cianógeno, -- ClCN , por reacción con cloramina T a pH menos de 8 sin hidrolización a cianato. (PRECAUCION: "El ClCN es un gas tóxico, evitar inhalación"). Una vez que la reacción es completa, el ClCN forma un colorante rojo azulado por la adición del reactivo ácido barbitúrico-piridina. Si el colorante se mantiene en una solución acuosa, la absorbancia se lee a 578 nm. Para obtener colores de intensidad comparable, es esencial tener el mismo contenido de sal tanto en la muestra como en los patrones.

- b) Interferencias: Todas las interferencias se eliminan o reducen al mínimo por destilación.

2. Aparatos

Equipo colorimétrico formado por uno de los siguientes:

- a) Espectrofotómetro, para uso a 578 nm con rendija de 1 cm.
- b) Fotómetro de filtro con rendija de 1 cm. y equipado con un filtro rojo que tenga su máxima transmitancia a 570 - 580 nm.

3. Reactivos

- a) Solución de cloramina - T: Disolver 1,0 g. de polvo blanco, soluble en agua, en 100 ml. de agua. Preparese y almacenese en frigorífico.
- b) Solución de cianuro: Disolver, aproximadamente 2 g. de KOH y 2,5 g. de CNK en 1 litro de agua destilada. Valorar contra una solución patrón de NO_3Ag como se ha descrito en el método por valoración titrimétrica, usando 25 ml. de solución de CNK. Comprobar la valoración cada semana, pues la solución pierde gradualmente. 1 ml = 1 mg CN.
- c) Solución patrón de cianuro: Diluir un volumen calculado (aprox. 10 ml.) de la solución de cianuro anterior a 1.000 ml. con NaOH 0,25 N para contener exactamente 10 μg . CN/ml. Mezclar uniformemente. Hacer una segunda dilución de 10 ml. diluidos a 100 ml. con NaOH 0,25 N. Preparar esta solución fresca diariamente y guardarla en un frasco con tapón de vidrio. (PRECAUCION: "Tóxico, evitar inhalación").

- d) Reactivo ácido barbitúrico-piridina: Colocar 15 g. de ácido barbitúrico en un matraz aforado de 250 ml. y añadir la justa cantidad de agua para lavar las paredes del matraz y humedecer el ácido barbitúrico. Añadir 75 ml. de piridina y mezclar. Añadir 15 ml. de ClH concentrado, mezclar y enfriar a temperatura ambiente. Diluir hasta la marca con agua y mezclar.
- e) Fosfato ácido de sodio 1 M: Disolver 138 g. de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 1 litro de agua destilada. Refrigerar.
- f) Solución de hidróxido sódico 0,25 N: Disolver 10 g. de Na OH en 1 litro de agua destilada.

4. Procedimientos

- a) Preparación de la curva de calibrado: De la solución patrón de CNK preparar un ensayo en blanco y una serie de patrones conteniendo desde 0,2 a 6 μg . de CN en 20 ml. de solución usando Na OH 0,25 N para todas las diluciones. Tratar los patrones de acuerdo con el apartado b) anterior. Representar las absorbancias de los patrones contra las concentraciones en microgramos de CN.

Sobre las bases de la primera curva de calibración, preparar patrones adicionales conteniendo menos de 0,2 y más de 6 μg . de cianuro para determinar los límites medibles con el fotómetro que se utiliza.

- b) Desarrollo del color: Tomar una porción del líquido de absorción obtenido en el método del apartado B, tal que la concentración de CN caiga dentro del margen de medida, y diluya a 20 ml. con Na OH 0,25 N. Colocar la porción en un matraz aforado de 50 ml. Añadir 15 ml. de solución tampón de fosfato y mezclar vigorosamente. Añadir 2,0 ml. de solución de cloramina-T y remuevase para mezclarlo. Diluir hasta la marca con agua; - mezclar bien por inversión. Dejar 8 minutos para el desarrollo del color.

Medir la absorbancia del color desarrollado con el fotómetro a 578 nm, en una cubeta de 1,0 cm. dentro de los 15 minutos desde que se añadió el reactivo de piridina-ácido barbitúrico. Usando la curva de calibración y la fórmula siguiente determinar la concentración de cianuro en la muestra original.

5. Cálculos

$$\text{CN, mg/l} = \frac{A \times B}{C \times D}$$

donde: A = μ g CN leídos en la curva de calibrado

B = ml. totales de solución absorbente empleada en la -
destilación

C = ml. de muestra original usada en la destilación

D = ml. de solución absorbente usada

6. Precisión

Los análisis de una solución de cianuro de sodio, cinc, cobre y plata en el agua dió una precisión dentro de los márgenes citados como sigue:

$$S_T = 0,115 X \pm 0,031$$

Donde S_T = precisión total y X = concentración de cianuro en mg/l.

3.3. Selenio

3.3.1. Métodos más usuales

1. Espectroscopía de absorción atómica (O.M.S.), (E.E. U.U.)
2. Método colorimétrico de la diaminobencidina (E.E. U.U.)
3. Método de destilación y posterior valoración colorimétrica con la diaminobencidina (E.E. U.U.)
4. Método colorimétrico con clorhidrato de hidroxilamina (O.M.S.)
5. Método colorimétrico con ácido bromhídrico concentrado (O.M.S.) (Francia).
6. Método del anhídrido sulfúrico (O.M.S.)
7. Método fotométrico con O-fenildiamina. (E. E. U. U.).

3.3.2. Método recomendado

Espectroscopía de absorción atómica.

(Véase descripción completa del método en punto 2.7. de este capítulo junto con la valoración de Arsénico).

3. 4. Detergentes aniónicos

La popularidad que han adquirido los detergentes sintéticos (conteniendo agentes surfactivos) en todos los procesos de limpieza en general, ha ocasionado que las aguas naturales se hayan contaminado frecuentemente con espumar que proceden de estos detergentes. Este hecho sucedía con mayor intensidad cuando el alquir-benceno sulfonado era el agente surfactivo más utilizado. Posteriormente se fue cambiando la legislación en los distintos países de tal forma que actualmente se ha pasado a fabricar casi todos los detergentes aniónicos sobre la base de agentes más biodegradables. El de mayor difusión ha sido el sulfonato alcalino lineal (L. A. S.).

Desde que se generalizó el empleo del L. A. S. en la fabricación de detergentes, la contaminación de las aguas naturales disminuyó, y la que todavía existe está causada lógicamente por este compuesto. Por tanto el -- L. A. S. es el producto que se determinará con el método que a continuación se cita.

3. 4. 1. Método más usual

Valoración colorimétrica mediante azul de metileno y cloroformo (O. M. S.) (Francia), (E. E. U. U.).

3. 4. 2. Método seleccionado

Lógicamente el único citado anteriormente.

3. 4. 3. Descripción del método seleccionado

1. Discusión general

- a) Principio: Este método depende de la formación de una sal azul que se forma por reacción del azul de metileno con los detergentes aniónicos, incluido LAS, sulfatos alquilos y sulfatos polietoxilalquilos. Los productos se denominan sustancias activas frente al azul de metileno. La sal es soluble en cloroformo y la intensidad del color es proporcional a la concentración. La intensidad se mide mediante lecturas espectrométricas en el disolvente, a una longitud de onda de 652 nm. El método es aplicable en el margen de 0,025 - 100 mg/litro de LAS.
- b) Interferencias: La determinación de LAS viene interferida tanto por sustancias orgánicas como inorgánicas. Algunas sustancias interferidoras se pueden prever sobre las bases de sus propiedades químicas. Entre las sustancias que interfieren, por formar un complejo con el azul de metileno, figuran los sulfatos orgánicos, carboxilatos, fosfatos, fenoles, cianatos, cloruros, nitratos y tiocianatos. Algunos materiales orgánicos, especialmente las aminas, que compiten con el azul de metileno en la reacción, pueden causar resultados bajos. Los errores por más son mucho más comunes que los errores por menos.
- c) Cantidad mínima detectable: 10 μ g. LAS.

- d) Aplicación: El método del azul de metileno se ha venido utilizando en el exámen de los ajustes aniónicos contenidos en las aguas de bebida. Por desgracia, los numerosos materiales presentes normalmente en las aguas residuales e industriales, pueden interferir seriamente con la determinación, y producir resultados y conclusiones incorrectos.

2. Aparatos

- a) Equipo colorimétrico: Se requiere uno de los siguientes:
- Espectrofotómetro para uso a 652 nm. con un paso de luz de 1 cm. o mayor.
 - Fotómetro de filtro con un paso de luz de 1 cm. o mayor y equipado con un filtro de color rojo que tenga su máxima transmitancia cerca de los 625 nm.
- b) Embudos de decantación de 500 ml., preferentemente con llaves y tapones de teflón.

3. Reactivos

- a) Solución concentrada de sulfonato alcalino lineal (LAS):
Pesar una cantidad del producto equivalente a 1.000 g de LAS en - 100 % de base activa.

Disolver en agua destilada y diluir a 1 litro, 1,00 ml. = 1,00 mg. LAS. Almacenar en refrigerador para minimizar la biodegradación. Preparese semanalmente.

- b) Solución patrón de sulfonato alcalino lineal (LAS): Diluir 10,00 ml. de la solución concentrada a 1.000 ml. con agua destilada; - - 1,00 ml. = 10,0 gr. LAS. Preparese diariamente.
- c) Solución de fenolftaleina
- d) NaOH, 1 N.
- e) SO_4H_2 , 1 N.
- f) Cloroformo.
- g) Reactivo de azul de metileno: Disolver 100 mg. de azul de metileno (Eastman Nº P573 ó equivalente) en 100 ml. de agua destilada. Transferir 30 ml. a un matraz de 1.000 ml. Añadir 500 ml. de agua destilada, 6,8 ml. de SO_4H_2 conc. y 50 g de fosfato ácido de sodio monohidrato, ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Agitar hasta que la disolución sea completa. Diluir hasta 1.000 ml.
- h) Solución de lavado: Añadir 6,8 ml. de SO_4H_2 conc. a 500 ml. de agua destilada en un matraz de 1 litro. Añadir luego 50 g de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y agitar hasta que la solución sea completa. Diluir hasta 1 litro.

4. Procedimiento

- a) Preparación curva de calibrado: Preparar una serie de 10 embudos y separadores con 0; 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 11,00; 13,00; 15,00 y 20,00 ml. de solución patrón de LAS. Añadir suficiente cantidad de agua para hacer un volumen total de 100 ml. en cada embudo separador. Tratar cada patrón como se describe en 4 c, y 4 d, y construir una curva de calibración de microgramos de LAS frente a absorbancia.
- b) Volumen de la muestra: Seleccionar el volumen de muestra de agua para que se pueda ensayar de acuerdo con la concentración de LAS esperada:

Conc. LAS esperada mg./l.	Muestra tomada ml.
0,025 - 0,080	400
0,08 - 0,40	250
0,4 - 2,0	100
2 - 10	20,0
10 - 100	2,00

Si la muestra es de menos de 100 ml., diluir a 100 ml. con agua destilada; si es superior a 100 ml., extraer la totalidad de la muestra.

c) Extracción y desarrollo del color:

1. Añadir la solución muestra a un embudo separador. Hacer la solución alcalina añadiendo gota a gota NaOH 1N, usando fenolftaleína como indicador. Eliminar el color rosa adicionando SO_4H_2 1N gota a gota.
2. Añadir 10 ml. de cloroformo y 25 ml. de azul de metileno. Agitar los embudos vigorosamente durante 30 segundos y dejar que se separen las fases. Excesiva agitación puede producir problemas de emulsión. Algunas muestras requieren un período más largo de separación de fases que otras. Antes de separar la capa de cloroformo, girar suavemente la muestra y luego dejar reposar.
3. Extraer la capa de cloroformo a un segundo embudo separador. Enjuagar el tubo del 1^{er} embudo con una pequeña cantidad de cloroformo. Repetir la extracción 3 veces, usando 10 ml. de cloroformo cada vez.

Si el color azul en la fase acuosa, comienza a desaparecer o a perder intensidad, tirar la muestra y repetir la determinación usando un tamaño de muestra más pequeño.

4. Reunir todas las extracciones con cloroformo en un embudo separador. Añadir 50 ml. de solución de lavado y agitar vigorosamente durante 30 segundos.

Las emulsiones no se forman en este paso. Dejar sedimentar, agitar el contenido y extraer la capa de cloroformo a través de lana de vidrio que haya sido previamente tratada con cloroformo en un matraz aforado de 100 ml. Extraer la solución de lavado 2 veces con cloroformo, añadiendo éstas al matraz aforado. Lavar la lana de vidrio y el embudo con cloroformo. Recoger los lavados en el matraz aforado, diluir hasta la marca con cloroformo y mezclar bien.

- d) **Medidas:** Determinar la absorbancia de la solución a 652 nm. contra una muestra en blanco de cloroformo.

5. Cálculos

Dar el resultado como sustancias activas al azul de metileno (MBAS)

$$\text{mg./l. totales aparente LAS} = \frac{\text{g. LAS}}{\text{ml/muestras}}$$

6. Precisión

Una muestra sintética desconocida conteniendo 270 μg /l. LAS en agua destilada se analizó en 110 laboratorios con una desviación estandar relativa del 14,8 % y un error relativo del 10,6 %.

Una muestra desconocida de agua a la cual se añadieron 480 $\mu\text{gr.}$ /l. LAS se analizó en 110 Laboratorios con una desviación estandar relativa de 9,9 % y un error relativo del 1,3 %.

Una muestra de agua de río a la que se añadieron 2,94 mg./l. LAS se analizó en 110 laboratorios con una desviación estandar relativa del 9,1 % y un error relativo de 1,4 %.

3.5. Grasas y aceites

3.5.1. Introducción

1. Limitaciones:

En la determinación de grasa y aceite, no se puede medir una cantidad absoluta de una sustancia específica. Mejor dicho, los grupos de sustancias con características físicas similares se determinan cuantitativamente en base a su solubilidad común en freon. Las grasas y aceites pueden por lo tanto incluir hidrocarburos, ácidos grasos, jabones, ceras, aceites, etc. y cualquier otro material que sea extraído por el disolvente en una muestra acidificada y que no se volatiliza durante las manipulaciones del ensayo. Es importante que esta limitación se comprenda claramente. De otro modo algunos constituyentes que representan elementos químicos distintos, iones, compuestos o grupo de compuestos, grasas y aceites se determinan por el método empleado en su determinación. Los métodos aquí presentados son adecuados para líquidos biológicos e hidrocarburos minerales en aguas naturales o residuales domésticas. También son adecuados para la mayor parte de las aguas residuales industriales, aunque ciertos residuos pueden dar bajos resultados a causa de la presencia bien de concentraciones excesivas de grasas naturales o sintéticas o compuestos modificados que no se recuperan bien por los métodos clásicos.

La industria moderna usa un número de compuestos de larga cadena de carbonos como lubricantes o emulsificadores, así como para otros fines. A menudo la comparación de estos materiales difiere del de las grasas y aceites naturales, y pueden producir en ellos

mayor solubilidad en agua o emulsificados más fáciles que los productos naturales.

Como resultado, se computan como grasas y aceites en los procesos de tratamiento pero los problemas que causan se pueden acentuar por sus propiedades especiales. Los procedimientos que aquí se describen pueden falsear si lo que se pretende es dar una recuperación completa de tales productos.

Las fracciones de bajo punto de ebullición se pierden en los pasos eliminados de disolvente que van implícitos a los procedimientos gravimétricos.

Incluso las fracciones de aceite lubricantes evaporan a una velocidad alta a la temperatura que se precisa para eliminar las últimas trazas en la extracción de disolventes. El Keroseno es aún más volátil y las gasolinas no se pueden determinar con fiabilidad por cualquiera de los métodos de extracción con disolventes orgánicos.

2. Significado:

Las grasas y aceites son particularmente resistentes a la digestión aneróbica, y cuando se presentan en lodos causan excesiva acumulación de espuma en los recipientes, taponan los pasos de los filtros y disminuyen el uso del lodo como fertilizante.

Cuando estas sustancias se eliminan o vierten en las aguas residuales o en los afluentes tratados, a menudo producen capas en la superficie y crean depósitos en los bordes u orillas.

Un conocimiento de la cantidad de grasa y aceite presentes en un residuo es útil para evitar dificultades en las operaciones de las plantas, para determinar su eficiencia y para controlar la subsiguiente descarga de estos materiales. Un conocimiento de la cantidad de grasa presente en el lodo puede ayudar en la diagnosis de digestión y para indicar la utilidad de un determinado lodo para su uso como fertilizante.

3.5.2. Selección del método:

Para muestras líquidas se presentan tres métodos, a saber: A) Método gravimétrico de partición, B) Método infrarrojo de partición y C) Método Soxhlet. El método B se destina para muestras que puedan con tener hidrocarburos volátiles que de otra forma se perderían en las operaciones de eliminación del disolvente durante el método gravimétrico. El método C es el elegido cuando hay presentes fracciones pesa das de petróleo o cuando los niveles de grasas no volátiles pueden cam biar el límite de solubilidad del disolvente freon. Para bajos niveles de grasa y aceite (< 10 mg/l.) el método B es el elegido, pues los mé todos gravimétricos no proporcionan la precisión necesaria para un tra bajo seguro.

El método D es una modificación del método Soxhlet ya adecuado para lodos y materiales similares.

3.5.3. Toma de muestras y almacenamiento:

Recoger una muestra representativa en un frasco de vidrio de boca an cha y acidificar en el frasco. Tomar una muestra independiente para

determinación de grasa y aceite y evitar subdividir la muestra en el laboratorio. Cuando se requiera información acerca de la concentración media de residuo sobre un extenso período, examinar porciones individuales recogidas en los intervalos de tiempo precisos para eliminar pérdidas de grasa.

En muestras de lodos, tómese cualquier posible precaución para obtener una muestra representativa. Cuando los análisis no se puedan hacer inmediatamente, preservar las muestras con 1 ml. de SO_4H_2 conc. por cada 80 gr. de muestra. Nunca preservar las muestras con cloroformo o benzoato sódico cuando se vaya a determinar grasas.

3.5.4. Descripción de los métodos seleccionados:

A Método gravimétrico de partición

1 Discusión general

- a) Principio: Las grasas o aceites disueltos o emulsificados se extraen del agua mediante íntimo contacto con freon. Algunas sustancias extraíbles, especialmente los insaturados y los ácidos grasos, se oxidan fácilmente, de aquí las precauciones especiales a tomar en cuanto a temperatura y vapores para minimizar este efecto.
- b) Interferencias: El freon tiene la habilidad de disolver no sólo la grasa y el aceite, sino también otras sustancias orgánicas. No se conoce un disolvente selectivo sólo para las grasas y aceites. Durante la eliminación del disolvente se produce la

pérdida por volatilización de hidrocarburos de cadena corta y de los aromáticos sencillos. Significantes porciones de destilados petrolíferos de la gasolina se pierden en este proceso. Además, los residuos más pesados del petróleo pueden contener una significativa porción de materiales insolubles en freon.

2 Aparatos

- a) Embudo de decantación-separación con tapón de teflón.
- b) Matraz de destilación, 125 ml.
- c) Baño de agua.

3 Reactivos

- a) Acido clorhídrico, ClH , 1 + 1.
- b) Freon (1, 1, 2 - tricloro - 1, 2, 2, - trifluoroetano), punto de ebullición 47 C. El disolvente no deberá dejar residuo medible tras su evaporación; destilarse si es necesario.
- c) Papel de filtro, Whatman nº 40, 11 cm.
- d) Sulfato sódico, SO_4Na_2 , anhidro en cristales.

4 Procedimiento

Tomar aproximadamente 1 litro de muestra y marcar el nivel de muestra en el recipiente para posterior determinación del volumen de la muestra. Acidificar a pH 2 ó más bajo; generalmente 5 ml. de ClH es suficiente. Transferir la muestra a un embudo de decantación. Lavar cuidadosamente el frasco de la muestra

con 30 ml. de freon y añadir los lavados al embudo separador. Agitar vigorosamente durante 2 minutos y dejar luego que las capas se separen. Descargar la capa de freon, a través de un embudo que tenga un papel de filtro impregnado en el disolvente, a un matraz de destilación previamente tarado. Si no se puede obtener una capa de disolvente clara, añadir 1 gr. de SO_4Na_2 al papel de filtro y descargar el disolvente emulsionado sobre los cristales lentamente. Añadir más SO_4Na_2 si es necesario. Extraer dos veces más con 30 ml. de freon cada vez pero antes lavar el recipiente de la muestra con cada porción del disolvente. Combinar los extractos en el matraz de destilación tarado y lavar el papel de filtro con 10-20 ml. adicionado de freon. Destilar el freon del matraz de extracción en un baño a 70°C . Colocar el matraz sobre un baño de vapor durante 15 minutos y hacer pasar una corriente de aire a través del matraz utilizando un poco de vacío durante 1 minuto. Enfriar en un desecador durante exactamente 30 minutos y pesar.

5 Cálculos

Si el disolvente empleado está libre de residuos, la ganancia de peso del matraz tarado se deberá principalmente a la grasa y al aceite. El peso total ganado, A, del matraz tarado menos el residuo calculado, B, a partir de un ensayo en blanco del freon es la cantidad de grasa o aceite en la muestra:

$$\text{mg/l. de grasa o aceite} = \frac{(A - B) \times 1.000}{\text{ml. muestra.}}$$

B Método infrarrojo de partición (tentativa)

1 Discusión general

- a) Principio: Aunque la extracción por este método es idéntica al método A, la detección infrarroja permite la medida de muchos hidrocarburos relativamente volátiles. Así, los destilados más ligeros del petróleo, con excepción de la gasolina, se pueden medir con gran exactitud. Con instrumentación adecuada se pueden medir cantidades tan pequeñas como 0,2 mg/l. de grasa o aceite.
- b) Interferencia: Este método ofrece algún grado de selectividad que elimina alguna de las interferencias señaladas en el método A. Los residuos más pesados del petróleo pueden contener una porción significativa de materiales que no son solubles en freon.
- c) Definiciones: Un "aceite conocido" se define como una muestra de grasa o/y aceite que representa el único material de ese tipo usado o manufacturado en el proceso representado - por un agua residual. Un "aceite desconocido" se define como aquel por el cual una muestra representativa de grasa o aceite no es adecuada para la preparación de un patrón.

2 Aparatos

- a) Embudo de separación con cierre de teflón.
- b) Espectrofotómetro de infrarrojo de doble haz y con registro.
- c) Células de cuarzo.

3 Reactivos

- a) Acido clorhídrico, ClH , 1 : 1.
- b) Freon (1, 1, 2, -tricloro- 1, 2, 2, -trifluoretano)
- c) Papel de filtro, Whatman nº 41, 11 cm.
- d) Sulfato sódico, SO_4Na_2 , anhidro en cristales.
- e) Aceite de referencia: Preparar una mezcla de 37,5% de isocetano, 37,5% de hexadecano y 25% de benceno. Almacenar en recipiente cerrado para evitar la evaporación.

4 Procedimiento

Actuar como se indica en el método A para la toma de muestras, acidificación y extracción. Recoger los extractos en un matraz aforado de 100 ml. y ajustar el volumen final a 100 ml.

Preparar una solución patrón de aceite conocido transfiriendo - aproximadamente 1 ml. (0,5 a 1,0 gr.) de la grasa o aceite a un matraz aforado y tarado. Tapar el matraz y pesar lo más próximo a los miligramos. Añadir freon para disolver y diluir hasta la marca. Si la identidad del aceite es desconocida, usar aceite de referencia como patrón. Utilizando técnicas volumétricas preparar una serie de patrones que cubran el margen que interese. Seleccionar un par de células o cubetas de cuarzo. Una rendija de 1 cm. es la apropiada para trabajar en el margen de 4 a - 40 mg.

Registrar los patrones y las muestras desde 3.200 cm.^{-1} hasta 2.700 cm.^{-1} , usando freon en el rayo de referencia y registrar los resultados en absorbancias. Medir las absorbancias de las muestras y patrones construyendo una línea base recta sobre el margen explorado y midiendo la absorbancia del pozo máximo a 2.930 cm.^{-1} y restando absorbancia de la línea base en ese punto. Si la absorbancia excede en 0,8 para una muestra, seleccionar un intervalo de longitudes de onda más corto o diluir según se requiera. Utilizar las exploraciones de los patrones para preparar una curva de calibrado.

5 Cálculos

$$\text{mg/l. de grasa o aceite} = \frac{A \times 1.000}{\text{ml. muestra.}}$$

donde A = mg. de grasa o aceite en el extracto de freon según se determinó en la curva de calibración.

3.6. Fenoles

3.6.1. Introducción

Los fenoles pueden estar presentes tanto en las aguas residuales domésticas e industriales como en las aguas destinadas a la bebida. La cloración de tales aguas puede producir clorofenoles tales como el O-clorofenol, p-clorofenol, 2-6-diclorofenol y el 2-4-diclorofenol. Los procesos de separación del fenol en el tratamiento del agua incluyen una supercloración, un tratamiento con dióxido de cloro o con cloruro amónico, una ozonización y una adsorción con carbón activado.

3.6.2. Métodos más usuales

De los cuatro procedimientos analíticos más empleados para la valoración de los compuestos fenólicos, tres usan el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, con el cual se determina el fenol, los fenoles con sustituciones meta y orto, así como, bajo condiciones de pH adecuadas, los fenoles con sustitución "para" en los cuales la sustitución es un grupo carboxilo, halógeno, metoxilo o grupo del ácido sulfónico. Por el contrario, este método no tiene aplicación cuando la posición "para" está ocupada por un grupo alkilo, arilo, nitro, nitroso, aldehído o benzóilo.

Un ejemplo típico de estos últimos grupos es el paracresol, el cual, puede estar presente en determinadas aguas residuales y en las aguas superficiales contaminadas. Un cuarto procedimiento emplea la técnica de cromatografía gas - líquido.

La O. M. S. recomienda como métodos analíticos para estas determinaciones, además del de la 4-aminoantipirina los siguientes:

Colorimetría, de preferencia tras destilación

- a) Con ácido sulfanílico diazotado.
- b) Método de indofenol.
- c) Con p-nitrianiлина.

3.6.3. Métodos recomendados

El método de la 4-aminoantipirina se presenta bajo tres formas, a saber:

El método A["], utilizado para una sensibilidad extrema, es adaptable para su uso en muestras de agua que contengan menos de 1mg/l de fenol, y concentra el color en una solución no acuosa.

El método B["], utilizado para concentraciones de fenol mayores de 1 mg/l, cuando no se requiere un alto grado de sensibilidad, retiene el color en la solución acuosa no concentrada. Dada la variabilidad de compuestos fenólicos en una muestra, es impredecible su naturaleza; no es posible encontrar un patrón que contenga una mezcla de fenoles aplicable a todas las muestras. Por esta razón, se ha seleccionado al fenol por sí mismo

como patrón en los procedimientos colorimétricos y cualquier color - producido por la reacción de otros compuestos fenólicos se indican - como fenol. Puesto que la sustitución reduce generalmente la respues - ta, este valor representa la concentración mínima de compuestos fenó - licos presentes.

El método C, que en realidad es un método en tentativa, se usa donde se requiere una estimación de los fenoles para sustituirlos, especial - mente los tipos clorados; el 2,4 diclorofenol se utiliza en esta técnica como patrón.

El método D, procedimiento de cromatografía gas-líquido es tentativa se puede aplicar a muestras o concentrados que contengan más de 1 mg/l de compuestos fenólicos.

Métodos:

- A["] - Método de extracción con cloroformo.
- B["] - Método fotométrico directo.
- C - Método de 4-aminoantipirina para fenoles halogenados
- D - Método de cromatografía gas-líquido.

(["]): Estos métodos se describen con detalle posteriormente.

1. Introducción general para todos los métodos

- Interferencias

- a) Las aguas residuales domésticas e industriales presentan inter_ ferencias tales como bacterias de descomposición del fenol, sus_ tancias oxidantes y reductoras, y valores de pH alcalinos. La -- degradación biológica se evita mediante la adición a la muestra - de SO_4Cu . La acidificación con H_3PO_4 asegura la presencia del ión cobre y elimina cualquier cambio químico resultante de la -- presencia de condiciones alcalinas fuertes.
- b) Algunos de los procedimientos utilizados en el tratamiento para eliminar las interferencias antes del análisis, pueden ocasionar una pérdida inevitable de ciertos tipos de fenoles. De acuerdo - con esto, las aguas residuales altamente contaminadas pueden - necesitar unas técnicas de tamizado especiales para la elimina- ción de interferencias y conseguir una recuperación cuantitativa de los compuestos fenólicos.
- c) Para eliminar la mayor parte de las interferencias, se opera del siguiente modo:

Agentes oxidantes como el cloro y aquellos detectados por - la eliminación de iodo tras acidificación en presencia de K:

Eliminar inmediatamente después de la toma de muestra, añadiendo un exceso de SO_4Fe ó AsO_2Na . Si los agentes oxidantes no se eliminan, los compuestos fenólicos se oxidaran parcialmente y los resultados serán bajos.

Compuestos de azufre: Se eliminan acidificando la muestra a un pH inferior a 4, con H_3PO_4 y aireando brevemente mediante una agitación antes de añadir CuSO_4 . Con esto se eliminan las interferencias del SH_2 y del SO_2 .

Aceites y alquitranes: Estos contienen fenoles. Se hace una extracción alcalina antes de añadir CuSO_4 . Se ajusta la muestra a un pH entre 12 y 12, 5 añadiendo pastillas de NaOH . Extraer los aceites o alquitranes de la solución acuosa mediante CCl_4 . Desechar la capa que contiene el aceite o el alquitrán. Separar cualquier exceso de CCl_4 en la capa acuosa por calentamiento en baño maría antes de realizar la etapa de destilación.

- Toma de muestras
 - a) Siganse las instrucciones dadas en el Capítulo III.
- Conservación y almacenamiento de las muestras
 - a) Los fenoles en las concentraciones que normalmente tienen en las aguas residuales son objeto de una oxidación biológica y química. Preservar y almacenar las muestras a no ser que sean analizadas dentro de las 4 horas siguientes a la toma de las mismas.
 - b) Acidificar aproximadamente a un pH próximo a 4,0 con H_3PO_4 , utilizando naranja de metilo ó un medidor de pH. Si se sabe que está presente SH_2 ó SO_2 , airear brevemente o agitar la muestra con precaución.
 - c) Añadir 1 g de $CuSO_4 \cdot SH_2O$ por l. de muestra para evitar la biodegradación de los fenoles.
 - d) Conservar la muestra fría (de 5 a 10°C). Analizar las muestras conservadas y almacenadas dentro de las 24 horas después de hecha la toma.

3. 6. 4. Descripción de los métodos A y B

- Destilación para los métodos A y B

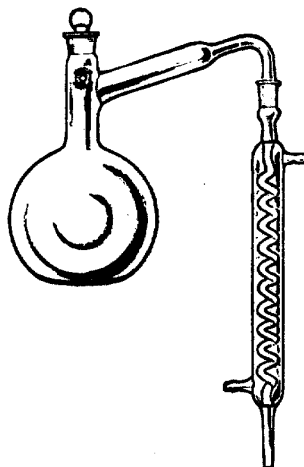
1. Principio

Los fenoles se destilan de las impurezas no volátiles a una velocidad más o menos constante. La velocidad de volatilización de los fenoles es gradual, de modo que el volumen de destilado debe ser igual al de la muestra que se está destilando.

El uso de CuSO_4 durante la destilación de una muestra ácida permita la formación de sulfuro cúprico sin descomposición - posterior a SH_2 . La solución ácida también evita la precipitación de hidróxido cúprico, que actúa como agente oxidante para los fenoles.

2. Aparatos

- a) Aparato de destilación, totalmente de vidrio formado por - un destilador pyrex de 1 litro, dotado de un condensador - Graham (ver Figura siguiente):



b) Un pH-metro.

3. Reactivos

Preparar todos los reactivos con agua destilada libre de fenoles y cloro.

- a) Solución de sulfato de cobre: Disolver 100 g de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{SH}_2\text{O}$ en agua destilada y diluir hasta 1 litro.
- b) Solución de ácido fosfórico, (1 + 9): Diluir 10 ml. de H_3PO_4 del 85% hasta 100 mo. con agua destilada.

c) Indicador de naranja de metilo: Disolver 0,5 g de naranja de metilo en 1 l. de agua destilada.

d) Reactivos especiales para destilados turbios:

. Acido sulfúrico 1 N.

. Cloruro sódico.

. Cloroformo ó éter etílico.

. Hidróxido sódico, 2,5 N:

Diluir 41,7 ml. de NaOH 6 N hasta 100 ml. ó disolver 10 g de NaOH en 100 ml. de agua destilada.

4. Procedimiento o modo operatorio

- a) Tomar 500 ml. de muestra en un vaso de precipitados, bajando en pH hasta un valor apeoximado de 4,0 con solución de H_3PO_4 (1 + 9), utilizando como indicador naranja de metilo o un aparato medidor del pH; añadir 5 ml. de solución de $CuSO_4$ y llevarlo al aparato de destilación. Utilizar como recipiente una probeta graduada de 500 ml. No añadir H_3PO_4 ni $CuSO_4$, sí la muestra ha sido conservada como se indicó anteriormente en el punto 3.6.3. del presente capítulo.
- b) Destilar 450 ml. de muestra, detener la destilación y cuando deje de hervir añadir 50 ml. de agua destilada, libre de fenol, al matraz de destilación. Continuar la destilación hasra recoger un total de 500 ml.

- c) Con una destilación la muestra puede quedar suficientemente purificada. A veces, sin embargo, el destilado está turbio. En ese caso, se acidifica el destilado con H_3PO_4 (1 + 9), añadiendo 5 ml. de solución de $CuSO_4$ y se destila como se ha indicado en el apartado anterior (b). Si el segundo destilado está turbio, se recurre al proceso de extracción que se describe a continuación (d), antes de la destilación de la muestra.
- d) Tratamiento cuando el segundo destilado está turbio: Extraer una porción de 500 ml. de la muestra original del siguiente modo: Añadir cuatro gotas de indicador de naranja de metilo y suficiente solución de $SO_4 H_2 1N$ para hacer la solución ácida. Llevarla a un embudo de separación y añadir 150 g de NaCl.

Agitar añadiendo cloroformo en cinco veces, la primera de ellas usando 40 ml., y 25 ml. en las cuatro restantes ocasiones. Llevar la capa de cloroformo a un segundo embudo de separación y agitar añadiendo en tres veces sucesivas, solución 2,5 N de NaOH, usando 4 ml. la primera vez y 3 ml. en las dos siguientes. Mezclar los extractos alcalinos, calentar al baño maria hasta que el cloroformo se elimine, enfriar y diluir a 500 ml. de agua destilada. Proceder después de la destilación como se describió en los apartados a) y b) anteriores.

Nota. : El éter dietílico se puede utilizar en sustitución del clorformo, sobre todo si se forma una emulsión cuando la solución de cloroformo - se extrae con NaOH.

Cuando se utiliza éter, se consigue un mejor coeficiente de distribución para el fenol entre las fases de éter y agua, y no es necesario utilizar - NaCl. Se prefiere el uso del clorformo debido a los riesgos que lleva consigo el manejo del éter.

A. METODO DE EXTRACCION CON FLOROFORMO

1. Discusión general

a) Principio:

Los fenoles destilables con vapor reaccionan con la 4-aminoantipirina a un pH de $10,0 \pm 0,2$ en presencia de ferricianuro potásico para formar una antipirina colorante. Este colorante se extrae de la solución acuosa con cloroformo y la absorbancia se mide a 460 nm. La concentración de compuestos fenólicos se expresa en $\mu\text{g/l}$. de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Este método cubre un intervalo de concentración de fenol entre 0,0 y $1,000 \mu\text{g/l}$. con una sensibilidad de $1 \mu\text{g/l}$.

b) Interferencias:

Todas las interferencias se eliminan o reducen al mínimo si la muestra se ha preservado almacenado y destilado de acuerdo con las instrucciones mencionadas anteriormente.

c) Concentración mínima detectable:

La cantidad mínima detectable fotométricamente es de $0,5 \mu\text{g}$ de fenol cuando se utiliza una extracción de 25 ml. de Cl_3CH con una célula de 5 cm. o con 50 ml. de Cl_3CH , utilizando una célula de 10 cm. La cantidad mínima detectable es $1 \mu\text{g/l}$. en 500 ml. de destilado.

2. Aparatos

a) Equipo fotométrico:

Se utiliza uno de los siguientes, equipado con células de absorción de 1 a 10 cm. (dependiendo de las absorbancias de las soluciones colocadas y de las características individuales del fotómetro; en general, si las lecturas de la absorbancia son mayores que 1,0 en un tamaño de célula dada, se utiliza la de tamaño mayor siguiente).

Espectrofotómetro: para utilizarlo a 460 nm.

Fotómetro de filtro: equipado con un filtro, con una transmisión máxima de luz cerca de 460 nm.

b) Embudos:

Tipo Buchner con placa de vidrio porosa

c) Papel de filtro:

Papel de filtro de aproximadamente 11 cm. se puede utilizar para filtrar los extractos de cloroformo en lugar del embudo tipo Buchner y el SO_4Na_2 anhidro.

d) Medidor de pH.

e) Embudos de separación:

Se necesitan al menos ocho de 1.000 ml.; tipo Squibb; con tapones de vidrio esmerilados y llaves de teflón.

f) Tubos de Nessler machihembrados, de 50 ml. y de forma alta.

3. Reactivos

Preparar todos los reactivos con agua destilada, libre de fenoles y cloro.

a) Solución concentrada de fenol:

Disolver 1,00 g. de fenol en agua destilada recién hervida y en friada y diluir hasta 1.000 ml. Normalmente este peso de fenol origina una solución patrón. Sin embargo, si se desea una gran precisión, se actúa del modo siguiente:

1. A 100 ml. de agua destilada contenida en un matraz cónico de 500 ml. con tapón de vidrio esmerilado, se le añaden 50,0 ml. de solución de fenol concentrada y 10,0 ml. de solución 0,1 N de bromato-bromuro. Se añaden inmediatamente después 5 ml. de ClH concentrado y se agita suavemente el matraz cerrado. Si el color marrón del bromo libre no persiste, se añade solución de bromato-bromuro en porciones de 10,0 ml. hasta que el color se haga persistente.

Se mantiene el matraz tapado y se deja así durante 10 minutos; luego se añade aproximadamente 1 g. de KI. Es normal que se necesiten 4 porciones de 10 ml. de solución de bromato-bromuro si la solución de fenol concentrada contiene 1.000 mg/l. de fenol.

2. Preparar de la misma manera, una solución en blanco, utilizando agua destilada y 10,0 ml. de solución 0,1 N de bromato-bromuro. Valorar la solución en blanco y la muestra

con tiosulfato de sodio 0,025 N, empleando como indicador una solución de almidón.

3. Calcular la concentración de la solución de fenol del siguiente modo:

$$\text{mg/l de fenol} = 7,842 (AB - C)$$

en donde:

A = ml. de tiosulfato para la solución en blanco.

B = ml. de solución bromato-bromuro utilizados para la muestra divididos por 10.

C = ml. de tiosulfato utilizados para la muestra.

- b) Solución intermedia de fenol:

Diluir 10,0 ml. de solución concentrada de fenol hasta 1000 ml. con agua recién destilada; 1 ml. = $10,0 \mu\text{g}$ de fenol. Preparar una nueva solución cada día que se necesite.

- c) Solución patrón de fenol:

Diluir 50,0 ml. de solución intermedia de fenol hasta 500 ml. con agua destilada recién hervida y enfriada; 1 ml. = $1,0 \mu\text{g}$. de fenol. Preparar esta solución en el espacio de tiempo de dos horas antes de su utilización.

- d) Solución 0,10 N de bromato-bromuro:

Disolver 2,784 g. de KBrO_3 , en agua destilada, añadir 10 g. de cristales de KBr, disolver y diluir hasta 1.000 ml.

- e) Acido clorhídrico, ClH, concentrado.

- f) Tiosulfato sódico valorado, 0,025 N.
- g) Solución de almidón.
- h) Solución de cloruro amónico:
Disolver 50 g. de ClNH_4 en agua destilada y diluir a 1.000 ml.
- i) Hidróxido amónico, NH_4OH , concentrado.
- j) Solución de aminoantipirina:
Disolver 2,0 g. de 4-aminoantipirina en agua destilada y diluir hasta 100 ml. Preparar una solución para cada día que se utilice.
- k) Solución de ferricianuro potásico:
Disolver 8,0 g. de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en agua destilada y diluir hasta 100 ml. Filtrar si es necesario. Prepararla para cada semana de uso.
- l) Cloroformo, CHCl_3 .
- m) Sulfato de sodio, Na_2SO_4 anhidro, granular.
- n) Ioduro de potasio, KI, cristales.

4. Modo Operatorio

a) Tratamiento de la muestra:

1. Poner 500 ml. del producto destilado o una porción adecuada que no contenga más de $50\mu\text{g}$. de fenol, diluir hasta 500 ml., en un vaso de precipitados de 1 l.
2. Si no se conoce la concentración aproximada de fenol en la muestra original, determinar mediante una comprobación preliminar, el volumen exacto de destilado y de CHCl_3 para utilizar en la determinación final. Hacer la comprobación sin extracción de CHCl_3 , llevando a cabo la reacción en tubos nessler de 50 ml. comparando adecuadamente con los patrones de fenol.
3. Preparar una muestra en blanco con 500 ml. de agua destilada y una serie de soluciones patrones de fenol conteniendo 5, 10, 20, 30, 40 y $50\mu\text{g}$. de fenol.
4. Tratar la muestra, la solución en blanco y los patrones del modo siguiente:

Añadir 10 ml. de solución de NH_4Cl y ajustar con NH_4OH concentrado hasta un pH de $10,0 \pm 0,2$. Llevarlo a un embudo de decantación de 1 l.; añadir 3,0 ml. de solución de aminoantipirina, mezclarlo bien; añadir 3,0 ml. de solución de ferricianuro potásico; mezclarlo de nuevo bien; dejar desarrollarse el color durante 3 minutos. La solución será clara y ligeramente amarilla.

5. Extraer inmediatamente con CHCl_3 , utilizando 25 ml. para células de 1 a 5 cm y 50 ml. para células de 10 cm. Agitar el embudo de decantación al menos 10 veces, y dejar asentar el CHCl_3 de nuevo.
 6. Filtrar cada uno de los extractos del cloroformo a través de un papel de filtro o de embudos de vidrio poroso que tengan una capa de 5 g. de Na_2SO_4 anhidro. Recoger los extractos secos en células limpias para las medidas de absorbancia; no añadir más CHCl_3 .
 7. Leer la absorbancia de la muestra y de los patrones por comparación con la de la solución en blanco a una longitud de onda de 460 nm. Registrar la absorbancia junto a los microgramos de fenol para dibujar la curva de graduación. Estimar la concentración de fenol de la muestra a partir de la curva de calibrado. Construir una curva de calibrado aparte para cada fotómetro y comprobar cada curva periódicamente para asegurar su reproductibilidad.
- b) Procedimiento alternativo:
1. Si los análisis para el fenol se hacen de forma poco frecuente, preparar únicamente una solución patrón de fenol en lugar de una serie de soluciones y una curva de calibrado.
 2. En ese caso, preparar 500 ml. de solución patrón de fenol aproximadamente igual al contenido fenólico de aquella porción de la muestra original utilizada para el análisis final. Preparar también una solución en blanco de agua destilada.

3. Proceder como se describió en 4 a - 7, pero medir las absorbancias de la muestra y solución patrón de fenol en comparación con la solución en blanco a 460 nm.

5. Cálculo

- a) Aplicación de la curva de graduación o calibración.

$$\text{g/l. de fenol} = \frac{A}{B} \times 1.000$$

donde:

A = g. de fenol en la muestra, según la curva de calibración.

B = ml. de la muestra original.

- b) Aplicación del proceso alternativo

$$\text{g/l. de fenol} = \frac{CD}{E} \times \frac{1.000}{B}$$

donde:

C = g. de solución patrón de fenol.

D = Absorbancia leída en la muestra.

E = Absorbancia de la solución patrón de fenol.

B = ml. de la muestra original.

6. Precisión y Fidelidad

La precisión de este método depende de la cualificación del analista y de las interferencias presentes después del tratamiento de destilación. Debido a que el valor del "fenol" se basa en el C_6H_5OH , este método se puede considerar únicamente como aproximativo y como representación de la cantidad mínima de fenoles presentes. Esto es cierto debido a que el valor fenólico varía con los tipos de fenoles en cada muestra dada. Por esto, es imposible expresar la precisión del método.

B. METODO FOTOMETRICO DIRECTO
(Norma ASTM D-1783-Standard)

1. Exposición General:

a) Principio:

Los fenoles destilables en corriente de vapor de agua, reaccionan con 4-aminoantipirina a un pH de $10,0 \pm 0,2$ en presencia de ferricianuro potásico para formar un colorante de antipirina. Este colorante permanece en una solución acuosa y la absorbancia se mide a 510 nm.

Debido a que con este método no se exige una gran sensibilidad, se pueden utilizar para el análisis volúmenes más pequeños de destilado. Por ejemplo, esto permite la determinación de 0,5 mg. de fenol, expresado como C_6H_5OH , en un volumen de destilado de 100 ml. Prácticamente, el mínimo volumen de destilado sería de 10 ml. Consecuentemente, este método cubre el intervalo de concentración de fenol comprendido entre 0,0 a 50 mg/l., con una sensibilidad de 1 mg/l.

b) Interferencias:

Todas las interferencias se eliminan o reducen al mínimo, utilizando exclusivamente el destilado procedente de la destilación preliminar.

c) Concentración mínima detectable:

Este método tiene una sensibilidad mucho menor que el Método A anterior. La mínima cantidad detectable es de 0,1 mg.

de fenol cuando se utiliza una cubeta de 5 cm. en la medida fotométrica y 100 ml. de destilado en la determinación.

2. Aparatos:

a) Equipo fotométrico:

Uno de los siguientes, equipado con cubetas de absorción con pasos de luz de 1 a 5 cm.:

- Espectrofotómetro, para utilizarlo a 510 nm.
- Fotómetro de filtro, provisto de un filtro verde con una transmitancia máxima de luz próxima a 510 nm.

b) Medidor de pH

3. Reactivos:

Los mismos que en el apartado correspondiente del método anterior A.

4. Modo operatorio:

Colocar 100 ml. de destilado, o una porción conveniente que no contenga más de 0,5 mg. de fenol diluido a 100 ml., en un vaso de precipitados de 250 ml.

Preparar una solución en blanco de 100 ml. de agua destilada y una serie de soluciones patrones de fenol de 100 ml. que contengan 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 y 0,5 mg. de fenol.

Tratar la muestra, la solución en blanco y los patrones del modo siguiente:

Añadir 2,0 ml. de solución de NH_4Cl y mediante NH_4OH concentrado, ajustar el valor del pH a $10,0 \pm 0,2$

Añadir 2,0 ml. de solución de aminoantipirina, mezclar bien, añadir 2,0 ml. de solución de ferricianuro de potasio y de nuevo mezclar bien.

Después de 15 minutos, transferir a las cubetas y leer la absorbancia de la muestra y del patrón en comparación con la de la solución en blanco a 510 nm.

5. Cálculo:

a) Utilización de la curva de calibración:

Estimar el contenido de fenol de la muestra a partir de las lecturas fotométricas utilizando la curva de calibración (como se vió en el método anterior A).

$$\text{mg/l. de fenol} = \frac{A}{B} \times 1.000$$

donde:

A = mg. de fenol en la muestra, a partir de la curva de calitración.

B = ml. de muestra original.

b) Aplicación de una solución única de fenol.

$$\text{mg/l. de fenol} = \frac{CD}{E} \times \frac{1.000}{B}$$

donde:

C = mg. de solución patrón de fenol.

D = absorbancia de la muestra.

E = absorbancia de la solución patrón de fenol.

B = ml. de muestra original.

6. Precisión y Fidelidad:

Ver el apartado correspondiente en el método A, es decir en el anterior.

3.7. Demanda química de Oxígeno

3.7.1. Introducción

La determinación de la demanda química de oxígeno (D. Q. O.) es una medida del equivalente en oxígeno de la porción de materia orgánica de una muestra que es susceptible de oxidarse por la acción de un fuerte oxidante químico. Se trata de un parámetro importante y de medida rápida en corrientes, en aguas residuales y de control en plantas de tratamiento residuales. Sin embargo, en ausencia de un catalizador el método falla al incluir algunos compuestos orgánicos (tales como el ácido acético) que están biológicamente disponibles por los organismos, mientras que incluye algunos compuestos biológicos (tales como la celulosa) que no son parte del contenido bioquímico inmediato. La parte carbonosa de los compuestos nitrogenados se puede determinar, pero sin que haya reducción del dicromato por el amonio contenido en el residuo o por el amonio liberado a partir de la materia proteínica. Con ciertos residuos que contengan sustancias tóxicas, este ensayo o la determinación total de carbón orgánico puede ser el único método para determinar el contenido orgánico. En los residuos que no contienen sustancias tóxicas los resultados se pueden emplear para valorar por aproximación el contenido en D. B. O. (demanda bioquímica de oxígeno).

El usar exactamente la misma técnica cada vez es de importancia, pues solo se incluye una parte de la materia orgánica y cuya proporción depende del oxidante químico empleado, la estructura de los compuestos orgánicos y el proceso de manipulación.

3.7.2. Método seleccionado

El método de reflujo con dicromato se ha seleccionado para la determinación de D. Q. O. pues tiene ventajas sobre otros oxidantes por su facilidad de oxidación, su aplicabilidad a una amplia variedad de muestras, y por su facilidad de manipulación. En ensayo encontrará su máxima utilidad con fines de control de residuos tras haber obtenido muchos valores y correlacionados con otros parámetros importantes.

1. Discusión general

- a) Principio: La mayor parte de la materia orgánica se distingue inmediate una mezcla hirviendo de los ácidos crómico y sulfúrico. Una muestra se pone en reflujo con cantidades conocidas de dicromato potásico y ácido sulfúrico, valorandose el exceso de dicromato por retorno con alumbre de hierro (sulfato amonico ferroso). La cantidad de materia orgánica oxidable es proporcional al dicromato potásico consumido.

- b) Interferencias: Los compuestos alifáticos de cadena recta, los hidrocarburos aromáticos y las piridinas no se oxidan en una apreciable extensión, aunque este método produce una oxidación más completa que el del permanganato potásico. Los compuestos de cadenas rectas se oxidan más efectivamente cuando se añade sulfato de plata como catalizador; sin embargo, el sulfato de plata reacciona con los cloruros, bromuros o ioduros produciendo precipitados que se oxidan solo parcialmente por este procedimiento.

No existe ventaja en usar la catalisis en la oxidación de hidrocarburos aromáticos, pero es esencial para oxidar los alcoholes y ácidos de cadena recta.

La oxidación y otras dificultades causadas por la presencia de cloruros se pueden solventar utilizando una compleja técnica para eliminar los cloruros, la cual añade sulfato mercurico a las muestras antes de mantenerlas en reflujo. Esto produce sobre el ión cloruro un complejo soluble de cloruro mercurico y reduce enormemente su potencialidad para reaccionar a posteriori.

Los nitritos ejercen una D. Q. O. de 1, 1 mg/mg de N. Puesto que las concentraciones de nitritos en aguas contaminadas raramente exceden de 1 ó 2 mg/1, la interferencia se considera insignificante y se suele ignorar. Para eliminar una interferencia significativa debida a los nitritos, añadir 10 mg. de ácido sulfámico por mg. de nitrito en el matraz de reflujo. Añadir el ácido sulfámico a la solución patrón de dicromato, pues se debe incluir en el ensayo en blanco con agua destilada.

- c) Aplicación: El método se puede usar para determinar valores de D. Q. O. de 50 mg/1 ó mayores con el dicromato concentrado. Con el dicromato diluido los valores menores de 10 mg/1. son menos seguros pero indican el orden de magnitud.

- d) Toma de muestras y almacenamiento: Ensayar las muestras inestables sin pérdida de tiempo. Homogeneizar las muestras que contengan sólidos en suspensión para obtener una muestra representativa. Si no se pueden valorar rápidamente preservar las muestras por acidificación con ácido sulfúrico. Hacer diluciones iniciales en matraces aforados con aguas residuales con teniendo un alto valor de D. Q. O. para reducir el error inherente a la medida de pequeños volúmenes.

2. Aparatos

- a) Aparato de reflujo: Consistente en 5 matraces Erlenmeyer de 500 ó 250 ml. con bocas esmeriladas y refrigerantes de reflujo de 300 mm. o equivalentes con bocas esmeriladas, una placa calefactora con suficiente potencia para producir al menos -- $1,4 \text{ W/cm}^2$ de superficie de calefacción o equivalente y que asegure una ebullición adecuada de los contenidos de los matraces de destilación.

3. Reactivos

- a) Solución patrón de dicromato potásico 0,250 N: Disolver 12,259 g de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, de grado patrón primario, previamente secado a 103°C durante 2 horas, en agua destilada y diluir hasta 1.000 ml.

- b) Reactivo sulfúrico: SO_4H_2 conc. conteniendo 22 g. de SO_4Ag_2 por cada 4 Kg. (Se requieren de 1 a 2 días para la disolución completa).
- c) Solución patrón de sulfato amónico ferroso 0,1 N: Disolver 39 g. de $(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada. Añadir 20 ml. de SO_4H_2 concentrado, enfriar y diluir a 1.000 ml. -- (Contrastar esta solución diariamente contra la solución patrón de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Diluir 10,0 ml. de solución patrón de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ hasta unos 100 ml. Añadir 30 ml. de SO_4H_2 conc., enfriar. Valorar con la solución patrón de sulfato amónico ferroso, usando 2 ó 3 gotas de indicador de ferroina.
- $$\text{Normalidad} = \frac{\text{ml } \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \times 0,25}{\text{ml } (\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}}$$
- d) Solución de indicador de ferroina: Disolver 1,485 g. de monohidrato de 1,10 - fenantrolina, junto con 695 mg. de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua y diluir a 100 ml. Esta solución se puede comprar ya preparada.
- e) Sulfato mercurico, SO_4Hg en cristales.
- f) Acído sulfámico: Se requiere solo si se precisan eliminar las interferencias de nitritos (ver 1 b).

4. Procedimiento

- a) Tratamiento de muestras con valores de D. Q. O. por encima de 50 mg/l.

Colocar 50,0 ml. de muestra ó una porción más pequeña diluida a 50,0 ml. en un matraz de reflujo de 500 ml. Añadir 1 g - de SO_4Hg , algunos trozos de plato poroso ó bolias de vidrio para facilitar la ebullición y, 5,0 ml. de SO_4H_2 . Añadir el SO_4H_2 muy lentamente, con mezclado para disolver el SO_4Hg . Enfriar mientras se mezcla para evitar la posible pérdida de volátiles en la muestra. Añadir 25,0 ml. de solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,250 N y mezclar de nuevo. Colocar el matraz al refrigerante y abrir el paso de agua. Añadir el restante reactivo ácido (70 ml) a través de la boca abierta del refrigerante. Continuar mezclando y agitando mientras se añade el ácido. Mezclar el conjunto del matraz antes de aplicar calor, pues de no hacerlo se producen calentamientos locales en el fondo del matraz y la mezcla se puede proyectar fuera del refrigerante.

Alternativamente, usar volúmenes de muestra desde 10,0 ml. a 50,0 ml. y apuntar adecuadamente los volúmenes, pesos y normalidades. Consultar la tabla IV.3.1. Mantener estas razones y seguir el procedimiento completo como se señala a continuación.

Usar 1 g de SO_4Hg con 50,0 ml. de muestra para acomplejar - 100 mg. de cloruro (2,000 mg/l). Para volúmenes menores de muestra usar menos SO_4Hg de acuerdo con la concentración de cloruro; mantener una relación de 10:1 de SO_4Hg : Cl. Un ligero precipitado no afecta adversamente la determinación. Como regla general, el D. Q. O. no se puede medir con seguridad en muestras que contengan más de 2,000 mg/l de cloruros.

TABLA IV. 3. 1.

CANTIDAD DE REACTIVOS Y NORMALIDADES PARA
VARIOS TAMAÑOS DE MUESTRAS

Tamaño muestra ml.	0,25 N Dinomato patrón ml.	SO_4H_2 conc. con SO_4Hg_2 ml.	SO_4Hg gr.	Normalidad del $(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}$	Volumen final antes de la valoración ml.
10,0	5,0	15	0,2	0,05	70
20,0	10,0	30	0,4	0,10	140
30,0	15,0	45	0,6	0,15	210
40,0	20,0	60	0,8	0,20	280
50,0	25,0	75	1,0	0,25	350

Mantener en reflujo la mezcla durante 2 horas o usar un período más corto para residuos particulares si se ha encontrado -- que dan un máximo de D. Q. O. Cubrir la boca abierta del refrigerante con un caso de precipitados pequeño para evitar que sustancias extrañas se puedan introducir en el refrigerante. Enfriar y lavar el refrigerante con agua destilada.

Diluir la mezcla hasta aproximadamente dos veces su volumen - con agua destilada, enfriar a temperatura ambiente y valorar el exceso de dicromato con la solución patrón de sulfato amónico - ferroso, utilizando ferroina como indicador. Generalmente, usar 2 ó 3 gotas (0, 10 a 0, 15 ml.) de indicador. Aunque la cantidad -- de ferroina no es crítica usar un volumen constante. Tomar como punto final el brusco cambio de color de azul-verdoso a marrón-rojizo, incluso aunque el color azul-verdoso puede volver a aparecer a los pocos minutos.

Hacer el reflujo de la misma manera para un patrón en blanco - formado por agua destilada, de igual volumen que el de la muestra, y con los mismos reactivos.

- b) Procedimiento alternativo para muestra con bajo D. Q. O. : Seguir el procedimiento estándar 4a con dos excepciones: (i) - Usar patrón de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0, 25 N y (ii) valorar por retorno con solución 0, 10 N de sulfato amónico ferroso. Tener gran cuidado

en este procedimiento pues incluso trazas de materia orgánica - en el recipiente de vidrio o en la atmósfera pueden causar error grave. Si se requiere una mayor sensibilidad, reducir una muestra más grande a 20 ml. (volumen total final 60 ml.) mediante ebullición en el matraz de reflujo sobre una placa calefactora en presencia de todos los reactivos. Llevar a cabo un ensayo en blanco con el mismo procedimiento. Esta técnica tiene la ventaja de concentrar la muestra sin una pérdida significativa de sustancias volátiles. Cuando el volumen de muestra se aumenta también aumenta la concentración de cloruros y por tanto se precisa mayor cantidad de SO_4Hg .

- c) Determinación de la solución patrón: Evaluar la técnica y calidad de los reactivos con una solución patrón de glucosa o de aftalato ácido de potasio.

Dado que la glucosa tiene un D. Q. O. teórico de 1,067 g/g, disolver 468,6 mg de glucosa en agua destilada y diluir a 1.000 ml para una solución de 500 mg/l de D. Q. O. El aftalato ácido de potasio tiene un D. Q. O. técnico de 1,176 g/g, por lo tanto disolver 425,1 mg de aftalato ácido de potasio en agua destilada y diluir a 1.000 ml para obtener una solución de 500 mg/l de D. Q. O. Con el aftalato ácido de potasio se puede preveer una recuperación de D. Q. O. entre 98% y 100%. Este reactivo tiene la ventaja sobre la

glucosa de que se puede valor químicamente. Es estable por un largo período de tiempo, mientras que la glucosa se puede descomponer biológicamente de forma muy rápida.

5. Cálculos

$$\text{mg/l D. Q. O.} = \frac{(a - b) N \times 8.000}{\text{ml muestra}}$$

donde,

- D. Q. O. = demanda química de oxígeno del dicromato.
 a = ml $(\text{SO}_4)_2 \text{ Fe } (\text{NH}_4)_2$ usados para el ensayo en blanco.
 b = ml $(\text{SO}_4)_2 \text{ Fe } (\text{NH}_4)_2$ usados para la muestra, y
 N = normalidad del $(\text{SO}_4)_2 \text{ Fe } (\text{NH}_4)_2$

6. Precisión

Un conjunto de muestras sintéticas descoloridas conteniendo aftalato ácido de potasio y cloruro sódico se ensayaron en 74 laboratorios. Para 200 mg/l D. Q. O. en ausencia de cloruros, la desviación estándar fue de ± 13 mg/l (coef. de variación 6,5 %). Para 160 mg/l D. Q. O. y 100 mg/l de cloruros, la desviación estándar fue de ± 14 mg/l (10,8 %).

La seguridad de este método ha sido determinado por Moore y colaboradores. Para la mayor parte de los compuestos orgánicos la oxidación es 95 - 100 % del valor teórico. Benceno, tolueno y piridina no se oxidan.

3.8. Fosfatos

En la valoración de fosfatos hay que tener en cuenta la posibilidad de que se hayan añadido polifosfatos para ablandar el agua. No todos consideran inocuas estas sustancias, capaces de eliminar la capa protectora de las tuberías de plomo. Por otra parte, la descarga de grandes cantidades de fosfatos en lagos y ríos puede provocar una proliferación excesiva de algas.

3.8.1. Métodos más usuales

- Colorimetría, con molibdato de amonio y cloruro estannoso o con hoja de estaño. (O. M. S.) (EE. UU)
- Colorimetría, con molibdato de amonio y ácido aminonaftolsulfónico. (O. M. S)
- Método del fosfomolibdato de vanadio. (O. M. S) (EE. UU)
- Método de Murphy y Riby. (O. M. S)
- Método de Edwards, Molof y Scheneeman. (O. M. S)
- Método de ácido ascorbico. (EE. UU)

3.8.2. Tratamientos preliminares

a) Fase de filtración preliminar

Filtrar las muestras mediante filtros de membrana de poros de 0,45 μ m para determinar el ortofosfato filtrable, el fosfato ácido hidrolizable filtrable y el fosfato total filtrable. Si no se dispone del tama

dir 1 gota (0,05 ml) de solución indicadora de fenolftaleína. Si aparece un color rojo, añadir solución ácida concentrada gota a gota, hasta que desaparezca el color. Luego añadir 1 ml. en exceso.

- b) Hervir suavemente durante 90 minutos al menos, añadiendo agua destilada para mantener el volumen entre 25 y 50 ml. Alternativamente, calentar durante 30 min. en autoclave a una presión entre 1 a 1,4 kg/cm². Enfriar, neutralizar con solución de NaOH hasta un débil color rosa y resituir con agua destilada hasta alcanzar el volúmen original de 100 ml.
- c) Preparar una curva de calibración que contenga una serie de patrones con ortofosfato (ver método colorimétrico --- (3.8.3. A, B o C) por medio de la fase de hidrólisis.

No utilizar calidades de ortofosfato sin hidrólisis, porque las sales añadidas en la hidrólisis causan un incremento en la intensidad del color en algunos métodos.

- d) Determinar el ortofosfato contenido en las fracciones tratadas, utilizando el Método Colorimétrico (3.8.3. A, B o C). Esto da la suma del polifosfato y ortofosfato de la muestra. Para alcanzar su contenido de fosfato ácido hidrolizable, determinar el ortofosfato en una fracción de muestra que no haya sido hidrolizada, utilizando el mismo método colorimétrico que para la muestra tratada y restar.

c) Fases de digestión preliminar para el fósforo total

El contenido de fosfato total de la muestra incluye todos los ortofosfatos y fosfatos condensados, tanto solubles como insolubles, y las especies orgánicas y inorgánicas. Para liberar el fosfato de la combinación con la materia orgánica, digerir u oxidar.

El vigor requerido en la digestión depende del tipo de muestra. Las tres técnicas de digestión que se presentan, en orden decreciente de vigor, son la digestión con ácido perclórico, la digestión con ácido sulfúrico y nítrico y la digestión con persulfato. Se recomienda que la recuperación de fosfato mediante cada técnica de digestión se compare para cada tipo específico de las muestras que se sometan a prueba. Si se sabe que el menos pesado es el método del persulfato y da buena recuperación de fosfato, utilizar ese método.

Después de la digestión, determinar el ortofosfato liberado por el Método Colorimétrico (3.8.3. A, B o C). El método colorimétrico utilizado, más que el procedimiento de digestión, rige en materias de interferencia y concentración mínima detectable.

- Digestión con ácido perclórico

1. Aparatos

- a) Placa calefactora: una superficie de calentamiento de 30 x 50 cm. es adecuada.

- b) Pantalla de protección.
- c) Gafas protectoras.
- d) Matraces cónicos: de 125 ml, lavados con ácido y enjuagados con agua destilada.
- e) Cápsulas de porcelana de evaporación, lavadas con ácido y enjuagadas con agua destilada.

2. Reactivos

- a) Acido nítrico, NO_3H concentrado.
- b) Acido perclórico, $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, comprado con el 70 a 72% de HClO_4 , calidad para reactivos.
- c) Hidróxido de sodio, NaOH , 6 N.
- d) Solución indicadora de naranja de metilo.

3. Procedimiento

a) Precauciones

Las mezclas calientes de HClO_4 y materia orgánica pueden explotar violentamente. Evitar este riesgo tomando las siguientes precauciones: No añadir HClO_4 a la solución caliente que puede contener materia orgánica.

Siempre hay que tratar de antemano las muestras que contienen materia orgánica con HNO_3 antes de la adición de HClO_4 ; utilizar una mezcla de HNO_3 y HClO_4 al comenzar la tara de digestión; evitar la formación de humos con el ácido perclórico en las campanas extractoras.

Para operaciones rutinarias, utilizar protecciones de cemento, asbesto o de piedra. Para trabajos ocasionales con HClO_4 , conectar una bomba de agua a un extractor de humos de vidrio. No dejar nunca las muestras que están en digestión en HClO_4 , evaporarse a sequedad.

- b) Medir una muestra que contenga la cantidad deseada de fosfato, esto se determina por los métodos (3.8.3. A, B o C) que se usan en la valoración colorimétrica. Acidificar el naranja de metilo con HNO_3 concentrado, añadir otros 5 ml de HNO_3 concentrado y evaporar con un baño de vapor o una placa calefactora de 15 a 20 ml, cubriendo el recipiente con un vidrio de reloj cuando sea necesario evitar la pérdida de material por salpicaduras. Colocar una lámpara infrarroja sobre la muestra para acelerar la evaporación si se desea.
- c) Llevar la muestra evaporada a un matraz cónico de 125 ml, utilizando 5 ml, de HNO_3 concentrado para enjuagar la cápsula de evaporación, enfriar y añadir 5 ml, de HNO_3 y 10 ml, de HClO_4 de 70 a 72%. Calentar en una placa y evaporar poco a poco hasta que aparezcan unos humos blancos de HClO_4 . Si la solución no está puro en este punto, cubrir la boca del matraz con un vidrio de reloj y mantener la solución hirviendo sola hasta que quede clara. Si es necesario, añadir 10 ml, más HNO_3 para ayudar a la oxidación.

- d) Enfriar la solución digerida y añadir una gota de solución acuosa de fenolftaleína. Neutralizar con solución de NaOH, 6N. Si es necesario, filtrar la solución neutralizada, lavando el filtro con agua destilada. Completar hasta 100 ml con agua destilada.
- e) Determinar el ortofosfato de la muestra tratada mediante los Métodos descritos en 3.8.3. A, B o C.
- f) Preparar una curva de calibración llevando una serie de patrones que contengan ortofosfato, desde el principio al fin de la fase de digestión. No utilizar patrones de ortofosfato sin tratamiento, porque las sales añadidas en la digestión. No utilizar patrones de ortofosfato sin tratamiento, porque las sales añadidas en la digestión causan el incremento en la intensidad del color en algunos métodos.

Digestión con ácido sulfúrico y nítrico

1. Material

- a) Rejilla para digestión: se recomienda una rejilla calentada por gas o eléctricamente provista de un aparato extractor de humos. Son convenientes las rejillas típicas que se utilizan en las digestiones microkjeldahl.

b) Matraces microkjeldahl.

2. Reactivos

a) Acido sulfúrico, H_2SO_4 , concentrado.

b) Acido nítrico, HNO_3 , concentrado.

c) Solución indicadora de fenolftaleina.

d) Hidróxido de sodio, $NaOH$, 1N.

3. Procedimiento

a) En un matraz microkjeldahl se mide una muestra que contenga la cantidad deseada de fosfato. Añadir 1 ml de SO_4H_2 concentrado y 5 ml de NO_3H concentrado.

b) Digerir la muestra hasta un volumen de 1 ml y continuar la digestión hasta que la solución llegue a quedar incolora con el fin de eliminar el HNO_3 .

c) Enfriar y añadir aproximadamente 20 ml de agua destilada, 1 gota de fenolftaleina y tanta solución de $NaOH$, 1 N como se requiera para producir un débil tinte rosa a la solución. Llevar la solución neutralizada, filtrando si es necesario para separar partículas de material o turbidez, a un matraz de 100 ml de volumen. Añadir al matraz los líquidos de lavado de filtro y ajustar el volumen de la muestra hasta 100 ml con agua destilada.

- d) **Determinar** el fósforo presente por los Métodos 3.8.3. A, B o C, para lo cual se construye aparte una curva de calibrado, elevando los patrones de principio al fin de la digestión ácida por el procedimiento descrito anteriormente.

Digestión con persulfato

1. Aparatos

- a) Calentador: la superficie de caldeo adecuada debe ser de $30 \times 50 \text{ cm}^2$.
- b) Autoclave: se puede utilizar en lugar del calentador, un autoclave capaz para presiones de 1 a $1,4 \text{ kg/cm}^2$.
- c) Cápsula de vidrio: para contener aproximadamente 0,4 g de persulfato amónico.

2. Reactivos

- a) Solución indicadora de fenolftaleina.
- b) Solución de ácido sulfúrico: añadir con cuidado 300 ml de ácido sulfúrico concentrados a 600 ml, aproximadamente, de agua destilada y luego diluir hasta 1 l. con agua destilada.
- c) Persulfato amónico, sólido.
- d) Hidróxido de sodio, Na OH, 1N.

3. Procedimiento

- a) Utilizar 50 ml o una fracción conveniente de muestra mezclada perfectamente. Añadir una gota (0,05 ml) de solución indicadora de fenolftaleína. Si aparece un color rojo, añadir gota a gota solución de H_2SO_4 hasta que desaparezca el color. Luego se añade 1 ml. de solución de H_2SO_4 y 0,4 g. de persulfato amónico sólido.

- b) Hervir a fuego lento en un calentador precalentado durante 30 ó 40 minutos o hasta alcanzar un volúmen final de 10 ml. Enfriar, diluir hasta 30 ml con agua destilada, añadir una gota (0,05 ml) de solución indicadora de fenolftaleína, y neutralizar hasta un color rosa pálido con solución de NaOH. - Alternativamente, calentar durante 30 minutos en un autoclave a una presión de 1 a 1,4 kg/cm^2 . Enfriar, añadir una gota (0,05 ml) de solución indicadora de fenolftaleína y neutralizar hasta alcanzar un color rosa pálido con solución de NaOH. Completar hasta 100 ml. con agua destilada. En algunas muestras se puede formar un precipitado en esta etapa, Conviene agitarla suficientemente. El precipitado (que posiblemente será fosfato de calcio) se redisuelve bajo las condiciones ácidas de la prueba colorimétrica del fosfato. Determinar el fosfato presente utilizando los Métodos 3.8.3. A, B o C, para lo cual se construye una curva de calibración independiente llevando las medidas desde el comienzo al fin del proceso de digestión con persulfato.

3.8.3. Métodos recomendados

A. Método colorimétrico con ácido vanadiomolibdenofosfórico

1. Introducción

- a) Principio: En una solución de ortofosfato, el molibdato amónico reacciona bajo condiciones ácidas para formar un ácido heteropolar, como el ácido molibdenofosfórico. En presencia de vanadio se forma el vanadiomolibdenofosfórico de color amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fosfato en la solución.
- b) Interferencias: Una interferencia positiva está causada por la sílice y arsénico, únicamente si la muestra se calienta. Interferencias negativas son las causadas por el arseniato, fluoruro, torio, bismuto, sulfuro, tiosulfato, tiocianato, o un exceso de molibdato. El color azul es debido al hierro ferroso pero no afecta a los resultados si está en cantidades inferiores a 100 - mg/l. La interferencia del sulfuro que no interfiere en concentraciones hasta de 1.000 mg/l. son: Al, Fe^{3+} , Mg, Ca, Ba, Sr, Li, Na, K, NH_4^+ , Cd, Mn, Pb, Hg^+ , Hg^{2+} , Cu, Ni, Ag, U, Zr, AsO_3^- , Br^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , CN^- , IO_3^- , SiO_4 , NO_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , pirofosfato, molibdato, tetraborato, selenato, benzoato, citrato, oxalato, lactato, tartrato, formato y salicilato. Si se utiliza en la prueba ácido nítrico, el cloruro interfiere a 75 mg/l.

- c) Concentración mínima detectable: La concentración mínima de tectable es de 0,2 mg/l de P en mallas espectrofotométricas - de 1 cm.

2. Aparatos

- a) Equipo colorimétrico: La comparación visual en tubos nessler no está recomendada ya que la sensibilidad del método depende de la longitud de onda utilizada. Se requiere utilizar alguno de los siguientes aparatos:

1. Espectrofotómetro para utilizarlo aproximadamente entre 400 y 490 nanómetros.
2. Fotómetro de filtro: provisto de un filtro azul o violeta con una transmitancia máxima comprendida entre 400 y 470 na nómetros.

La longitud de onda en la que se mide la intensidad del color depende de la sensibilidad deseada, ya que la sensibilidad va ría diez veces con las longitudes de onda desde 400 a 490 nm. El ión férrico causa interferencia a longitudes de ondas bajas, particularmente a 400 nm. Una longitud de onda de 470 nm es la que se utiliza normalmente.

Las variaciones de la concentración para las diferentes longi tudes de onda son:

<u>Variación mg/l de P</u>	<u>Longitud de onda en nm</u>
1 - 5	400
2 - 10	420
4 - 18	470

- b) Recipientes de cristal lavados con ácido. Utilizar este tipo de recipientes para determinar las concentraciones bajas de fosfato. La contaminación del fosfato es común debido a su absorción sobre las superficies de vidrio. Evitar utilizar detergentes comerciales que contengan fosfato. Limpiar los recipientes con HCl diluido y caliente y enjuagar bien con agua destilada. Alternativamente, llenar el recipiente de vidrio con H_2SO_4 concentrado, dejar reposar toda la noche y luego lavar cuidadosamente. Preferentemente, reservar el recipiente de vidrio solo para la determinación de fosfato y tras su uso lavarlo y mantenerlo lleno de agua hasta que se vuelva a precisar. Si así se hace, el tratamiento ácido se requerirá solo ocasionalmente.

3. Reactivos

- a) Solución de fenolftaleína.
- b) Acido clorhídrico conc.
- c) Carbón activado.
- d) Reactivo Vanadato-Molibdato

- Solución A: Disolver 25 g molibdato amónico, $\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot (\text{NH}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en 400 ml. de agua destilada.
- Solución B: Disolver 1,25 g. de metavanadato amónico - $\text{VO}_3 \text{NH}_4$, por calentamiento a ebullición, en 300 ml. de agua destilada. Enfriar y añadir 300 ml. de Cl H concentrado (veáse nota).

Enfriar la solución B a temperatura ambiente, verter la solución A en la solución B y diluir 1 litro.

NOTA: SO_4H_2 , ClO_4H o NO_3H se pueden sustituir por ClH . La concentración de ácido en la determinación no es crítica, pero se recomienda una concentración final de la muestra de 0,5g.

- e) Solución patrón de fosfato: Disolver en agua destilada 219,5 mg. de fosfato ácido de potasio, $\text{PO}_4 \text{H}_2\text{K}$, y diluir a 1.000 ml.; 1,00 ml. = $50,0 \mu$ g. de $\text{PO}_4 - \text{P}$.

4. Procedimiento

- a) Ajuste del pH de la muestra: Si el pH está entre 4 y 10, no es necesario el ajuste de la muestra. Si el pH es menor de 4, diluir 50 ml. a 100 ml. en un matraz aforado con agua destilada

y mezclar intimamente. Usar esta muestra diluida en los pasos siguientes. Si el pH es mayor de 10, añadir una gota de indicador de fenolftaleina a 50,0 ml. de muestra y quitar el color rojo con ClH concentrado antes de diluir a 100 ml. (La dilución también es útil cuando están presentes concentraciones superiores a 15 mg. PO_4 - P litro. Cuando se hacen diluciones, interpretar correctamente los "ml. de muestra" en el cálculo como el volumen de muestra original (no diluída) - contenidos en la porción tomada para el desarrollo del color (apartado c, siguiente).

- b) Eliminación de color de la muestra: Eliminar cualquier color excesivo presente en la muestra agitando aproximadamente 50 ml. de muestra con 200 mg. de carbón activado en un matraz erlenmeyer durante 5 minutos, luego filtrar la muestra a través de un papel de filtro (Whatmam nº 42 o equivalente) para eliminar el carbón. Comprobar cada lote de carbón para fosfatos, pues algunos lotes producen altos ensayos en blanco.
- c) Desarrollo del color en la muestra, conteniendo 50 a 1.000 μg . de P, en un matraz aforado de 50 ml. Añadir 10 ml. de reactivo vanadato-molibdato y diluir hasta la marca agua destilada. Preparar un ensayo en blanco en el cual 35 ml. de agua destilada sean sustituidos por la muestra. A los 10 minutos o más, después de haber añadido el vanadato-molibdato,

medir la transmitancia de la muestra frente al ensayo blanco a una longitud de onda de 400 a 490 nm., dependiendo de la sensibilidad deseada (ver 2a anterior). El color es estable durante días y su intensidad no se afecta por las variaciones de la temperatura ambiente.

- d) Preparación de la gráfica de calibrado: Preparar una curva de calibrado usando los volúmenes adecuados de solución patrón de fosfato y proceder como en 4c. Cuando el ión férrico es suficientemente bajo no produce interferencia; representar una familia de curvas de calibrado de una serie de soluciones patrones para diversas longitudes de onda. Esto permite un amplio margen de concentraciones en una serie de determinaciones. Analizar por lo menos un patrón con cada lote de muestras.

5. Cálculos

$$\text{mg/l P} = \frac{\text{mg P} \times 1.000}{\text{ml. muestra}}$$

B. Método del cloruro estannoso

1. Discusión general

- a) Principio: El ácido molibdofosfórico se forma y reduce al complejo intensamente coloreado, azul de molibdeno, por acción -

del cloruro estannoso. Este método es mucho más sensible que el método A y hace realizable un paso de extracción que incrementa la precisión del método para concentraciones por debajo de 0,1 mg P/l y con menores interferencias.

- b) Interferencias: ver sección 1-b) del punto 3.8.3 A.
- c) Concentración mínima detectable: La concentración mínima detectable es aproximadamente 3μ g/l P. La sensibilidad al 50% de transmitancia es de unos 10μ g/l para un 1% cambio en la transmitancia.

2. Aparatos

Los mismos que los requeridos en el método A, excepto en el paso de extracción en cuyo caso se requiere también un extractor. Colocar el espectrofotometro a 625 nm para la medida de los extractos de benceno-isobutanol y a 690 nm para las soluciones acuosas. Usar una longitud de onda de 650 nm para las soluciones acuosas, con alguna reducción en la sensibilidad y precisión en el caso de que el aparato no esté equipado para las 690 nm.

3. Reactivos

- a) Solución indicadora de fenolftaleina.
- b) Solución concentrada de ácido: Preparada como se indicó en el método 3.8.2. b) apartado 3 b.

- c) Reactivo de molibdato amónico I: Disolver 25 g. de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 175 ml. de agua destilada. Cuidadosamente añadir 290 ml. de SO_4H_2 concentrado a 400 ml. de agua destilada. Enfriar, añadir la solución de molibdato y diluir 1 litro.
- d) Reactivo de cloruro estannoso I: Disolver 2,5 g. de $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml. de glicerol. Calentar en baño de agua y agitar con una varilla de vidrio para acelerar la disolución. Este reactivo es estable y no requiere almacenamiento especial.
- e) Solución patrón de fosfato: Prepararla de acuerdo con el método 3.83 A apartado 3 e).
- f) Reactivos para la extracción:
- 1) Mezclar volúmenes iguales de benceno y alcohol isobutílico.
Precaución: Este disolvente es muy inflamable.
 - 2) Reactivo de molibdato amónico II: Disolver 40,1 g. de molibdato amónico $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en unos 500 ml. de agua destilada. Añadir lentamente 396 ml. del reactivo de molibdato I. Enfriar y diluir a 1 litro.
 - 3) Solución alcohólica de ácido sulfúrico: Cuidadosamente añadir 20 ml. de SO_4H_2 concentrado a 980 ml. de alcohol metílico con mezclado continuo.
 - 4) Reactivo de cloruro estannoso II. Mezclar 8 ml. del reactivo de cloruro estannoso I con 50 ml. de glicerol. Este reactivo es estable por lo menos 6 meses.

4. Procedimiento

- a) Tratamiento preliminar de la muestra: A 100 ml. de muestra conteniendo no más de 0,2 mg P y libre de color y turbidez, - añadir 0,05 ml. (1 gota) de indicador de fenolftaleina. Si la muestra vira a rosa, añadir solución concentrada de ácido gota a gota para eliminar el color. Si se requieren más de 0,25 ml. (5 gotas) tomar una muestra más pequeña y diluir a 100 ml. con agua destilada tras de eliminar el color rosa con ácido.

- b) Desarrollo del color: Añadir, con mezclado continuo tras de cada adición, 4,0 ml. del reactivo de molibdato I y 0,5 ml. del reactivo I de cloruro estannoso (10 gotas). La velocidad de desarrollo del color y la intensidad del mismo dependen de la temperatura de la solución final, cada 1º C de incremento produce aproximadamente 1% de incremento del color. De aquí que las muestras, patrones y reactivos deberán estar a una temperatura (2º C entre unos y otros) entre 20 - 30º C.

- c) Medida del color: Después de 10 minutos, pero antes de 12, medir fotométricamente el color a 690 nm y compararlo con una curva de calibración usando una muestra en blanco. Las rendijas para varios márgenes de concentraciones son:

<u>Margén de P</u> <u>g/l</u>	<u>Rendija</u> <u>cm</u>
0,3 - 2	0,5
0,1 - 1	2
0,007 - 0,2	10

Llevar a cabo siempre un ensayo en blanco con los reactivos y con el agua destilada. Mantener iguales condiciones para las muestras como para los patrones. Preparar por lo menos un patrón con cada lote de muestras o uno cada día que se hagan los ensayos. La curva de calibración puede desviarse de una línea recta para concentraciones inferiores en el margen de 300 a 2.000 μ g/l.

- d) Extracción: Cuando se desee aumentar la sensibilidad o solapar las interferencias, extraer el fosfato como sigue: Pipetear una porción adecuada en una probeta graduada de 100 ml. con tapón y diluir, si es necesario, a 40 ml. con agua destilada. Añadir 50,0 ml. de disolvente de benceno-isobutanol y 15,0 ml. de reactivo II de molibdato. Cerrar de inmediato y agitar vigorosamente durante exactamente 15 segundos. Si el fosfato está presente, cualquier demora incrementará su cantidad que se incluirá en el valor del ortofosfato. Quitar el tapón y tomar - 25,0 ml. de la capa orgánica separada, usando una pipeta y un aspirador de seguridad. Transferir a un matraz aforado de 50 ml., añadir 15 a 16 ml. de solución alcohólica de ácido sul

fúrico, remover y añadir 0,50 ml. (10 gotas) del reactivo II de cloruro estannoso, agitar y diluir hasta la marca con la solución alcohólica de sulfúrico. Mezclar uniformemente. Después de 10 minutos, pero antes de 30 minutos, leer a 625 nm contra en ensayo en blanco. Preparar el ensayo en blanco llevando 40 ml. de una curva de calibración preparada tomando patrones conocidos de fosfato y tratandolos por los mismos pasos empleados en las muestras.

5. Cálculos

Hacer los cálculos de acuerdo con:

$$\text{mg/l P} = \frac{\text{mg P} \times 1.000}{\text{ml muestra}}$$

C. Método del ácido ascorbico

1. Discusión general

- a) Principio: El molibdato amónico y el tartrato de antimonil potasio reacciona en medio ácido con soluciones diluidas de ortofosfato para formar un ácido heteropolar - ácido fosfo-molibdenico que se reduce por el ácido ascórbico a azul de molibdeno intensamente coloreado.
- b) Interferencias: Los arseniatos reaccionan con el reactivo de molibdato para producir un color azul similar al formado con el fosfato. Concentraciones tan bajas como 0,10 mg/l de arsénico

nico interfieren con la determinación de fosfato. El cromo hexavalente y los nitritos interfieren dando resultados aproximadamente 3% más bajos en concentraciones de 1,0 mg/l y 10 a - 15% en concentraciones de 10 mg/l de cromo y nitritos. El sulfuro sódico (SNa_2) y los silicatos no interfieren en concentraciones de 1,0 y 10,0 mg/l.

- c) Concentración mínima detectable: Aproximadamente 10 g P/l. Los márgenes de P son:

<u>Margén aproximado P</u> <u>mg/l</u>	<u>Rendija</u> <u>cm</u>
0,30 - 2,0	0,5
0,15 - 1,30	1,0
0,01 - 0,25	5,0

2. Aparatos

- a) Equipo colorimétrico: Se requiere uno de los siguientes:
- 1) Espectrofotómetro: con fototubo para infrarrojos para uso a 880 nm y una rendija de 2,5 cm o mayor.
 - 2) Fotometro de filtro: equipado con un filtro rojo y paso de luz de 0,5 cm o mayor.
- b) Cápsulas de vidrio lavadas al ácido: Ver Método 3.8.3. A, - apartado 2 b.

3. Reactivos

- a) Solución de ácido sulfúrico, 5 N: Diluir 70 ml de SO_4H_2 concentrado con agua destilada hasta 500 ml.
- b) Solución de tartrato de antimonilpotasio: Disolver 1,3715 g. de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{K}(\text{Sb O}) \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ en 400 ml. de agua destilada en un matraz aforado de 500 ml. y diluir hasta el volúmen. - Almacenar en frasco de vidrio cerrado.
- c) Solución de molibdato amónico: Disolver 20 g. de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en 500 ml. de agua destilada. Almacenar en frasco de plástico a 4º C.
- d) Acido ascórbico 0,1 M. Disolver 1,76 g. de ácido ascórbico en 100 ml. de agua destilada. La solución es estable durante 1 semana a 4º C.
- e) Reactivos combinados: Mezclar los reactivos anteriores en las siguientes proporciones para 100 ml. de reactivo combinado: 50 ml. SO_4H_2 5 N, 5 ml. solución de tartrato antimonil potásico, 15 ml. molibdato amónico y 30 ml. de solución de ácido ascórbico. "Mezclar tras la adición de cada reactivo". Todos los reactivos deben estar a la temperatura ambiente antes de ser mezclados en el orden dado. Si se forma turbidez en el reactivo combinado, agitar y dejar sedimentar durante unos pocos minutos hasta que desaparezca la turbidez. El reactivo es estable durante 4 horas.
- f) Solución concentrada de fosfato: Ver método 3.8.3. A, apartado 3 e.

- g) Solución patrón de fosfato: Diluir 50,0 ml. de solución concentrada de fosfato a 1.000 ml. con agua destilada; 1,00 ml = 2,50 μ g P.

4. Procedimiento

- a) Tratamiento de la muestra: Pipetear 50,0 ml. de muestras en un tubo de ensayo limpio y seco o a un matraz erlenmeyer de 125 ml. Añadir 1 gota de indicador de fenolftaleína. Si se desarrolla un color rojo añadir gota a gota solución de SO_4H_2 5 N hasta que justamente desaparezca el color. Añadir 8,0 ml. de reactivo combinado y mezclar intensamente. Después de por lo menos 10 minutos pero no más de 30 minutos medir la absorbancia de color de cada muestra a 880 nm. usando el reactivo en blanco como solución de referencia.
- b) Corrección para turbidez o color interferidor: El color natural de agua no interfiere a las altas longitudes de onda que se usan. En el caso de aguas altamente coloreadas o turbias preparar un ensayo en blanco añadiendo todos los reactivos, excepto el ácido ascórbico y el tartrato de antimonilpotásico, a la muestra. Restar la absorbancia del ensayo en blanco de la absorbancia de cada muestra desconocida.
- c) Preparación de la curva de calibración: Preparar gráficas de calibración individuales de una serie de 6 patrones dentro de los márgenes de fosfato indicados en 3.8.3 C, apartado 1 c).

Usar agua destilada, como reactivo en blanco, con el reactivo combinado para hacer las lecturas fotométricas para construir la curva de calibrado. Representar las absorbancias frente a la concentración de fosfato para obtener una línea recta que pasa por el origen. Ensayar por lo menos un patrón de fosfato con cada lote de muestras.

5. Cálculos

$$\text{mg/l P} = \frac{\text{mg P} \times 1.000}{\text{m/muestra}}$$

3.9. Cromo

3.9.1. Introducción

La concentración en cromo hexavalente de las aguas destinadas a la bebida en los EE. UU. , varía entre 3 y 40 g/l con un valor medio de 3,2 -- μ g/l. Las sales de cromo se utilizan en gran escala en los procesos industriales, por lo que pueden llegar a formar parte del agua para el abastecimiento por medio del vertido de residuos.

Los cromatos se añaden al agua de refrigeración para el control de la corrosión. El cromo puede existir en los abastecimientos de agua tanto en forma hexavalente como trivalente, aunque la forma trivalente aparece de forma muy escasa en el agua potable.

Para la determinación del cromo hexavalente, bien sea en agua natural o en agua tratada destinada a usos potables, se debe utilizar el método colorimétrico.

Para la determinación del cromo total en muestras de agua y en aguas residuales se utilizan los métodos colorimétrico y espectrofotométrico de absorción atómica.

3.9.2. Selección de métodos

Para la determinación de cromo hexavalente en aguas naturales o tratadas destinadas para su uso como potables debe emplearse el método colorimé-

trico. Para la determinación de Cr total en aguas y en muestras de aguas residuales se utilizan el método espectrofotométrico de absorción atómica y los métodos colorimétricos.

3.9.3. Métodos más usuales

1. Espectrofotometria de absorción atómica (O. M. S), (EE. UU), (Alemania).
2. Método fotométrico con difenilcarbocida (O. M. S), (EE. UU), (Francia), (Alemania).

3.9.4. Métodos recomendados

1. Espectrofotometria de absorción atómica para valorar cromo hexavalente o cromo total, tanto en grandes cantidades, en cuyo caso se utiliza una llama de Aire-Acetileno, como si se trata de bajas concentraciones, en cuyo caso se utiliza la quelación con ditiocarbonato de pirrolidina amónica y extracción con metilisobutilcetona.
2. Método colorimétrico con difenilcarbocida para valorar cromo hexavalente.

3.9.5. Manejo de la muestra

Se deben acidificar todas las muestras en el momento de efectuar la toma para mantener los metales en disolución y evitar que pasen a revestir la pared del recipiente. Con aguas relativamente limpias que no contengan -

partículas, 1,5 ml. de NO_3H concentrado por litro de muestra será suficiente para disminuir el pH hasta un valor igual a 2. Las aguas superficiales, como las de los lagos, arroyos y afluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, que pueden contener sedimentos, requieren mayor volumen de ácido. Si la muestra contiene partículas y solo se precisa el contenido de metal disuelto, se debe filtrar la muestra a través de un filtro de 0,45 micras. Después de la filtración se acidificará el filtrado con 1,5 ml. de dilución de NO_3H concentrado por litro.

3.9.6. Descripción del método seleccionado

A. Método colorimétrico (para cromo hexavalente)

1. Discusión general

- a) Principio: El cromo hexavalente disuelto, en ausencia de sustancias tales como el molibdeno, vanadio y mercurio en cantidades que puedan causar interferencias, se puede determinar colorimétricamente mediante reacción con difenilcarbocida en solución ácida.

Se produce así un color rojo-violáceo de composición desconocida. La reacción es muy sensible y el índice de absorbancia por átomo gramo de cromo oscila entre 40.000 y 540 nanómetros. Si se quiere determinar tanto el cromo trivalente como el cromo hexavalente con permanganato potásico antes de realizar la reacción con difenilcarbocida. Si existe materia orgánica y se quiere

determinar el cromo total, la muestra se trata en primer lugar con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico para descomponer la materia orgánica y luego se oxida el cromo trivalente a hexavalente con permanganato potásico. El exceso de permanganato se reduce con acida sódica. La adición de un exceso de difenilcarbocida da lugar al producto rojo-violaceo y su absorbancia se mide fotométricamente a 540 nm.

- b) Interferencias: La reacción del cromo con difenilcarbocida es casi específica. El molibdeno hexavalente y las sales de mercurio reaccionan con el reactivo dando un color de una intensidad más baja que el cromo a un pH especificado. Se pueden tolerar concentraciones de molibdeno y mercurio de hasta 200 mg/l.

El vanadio interfiere fuertemente, pero concentraciones hasta 10 veces la del cromo no son causa de perturbación. La posible interferencia del permanganato se elimina con acida. El hierro en concentraciones mayores que 1 mg/l puede ocasionar un color amarillo, pero el color del ión férrico no es fuerte y no hay dificultades normalmente si la absorbancia se mide fotométricamente en la longitud de onda adecuada. Las cantidades perjudiciales de molibdeno, vanadio, hierro y cobre se pueden extraer de los capferratos de estos metales con la utilización de cloroforno y un tratamiento posterior con ácido fumante para descomponer los compuestos perjudiciales.

2. Aparatos

Son necesarios:

- a) Equipo colorimétrico, que consta de:
 1. Espectrofotómetro, para uso a 540 nm. con rendija de 1 cm. o mayor.
 2. Fotómetro de filtro equipado con un filtro amarillo verdoso teniendo su máxima transmitancia cerca de los 540 nm.
- b) Embudos de decantación, de 125 ml. con tapones y llave de teflon o de vidrio.

3. Reactivos

- a) Solución concentrada de cromo: Se disuelven 141,4 mg de $K_2Cr_2O_7$ en agua redestilada y se diluye hasta 1.000 ml; 1 ml. = 50 g Cr.
- b) Solución patrón de cromo: Se diluyen 10 ml. de la solución anterior hasta 100 ml; 1 ml. = 5 g Cr.
- c) Acido nítrico concentrado.
- d) Acido sulfúrico (1 volúmen de sulfúrico diluido en 1 volúmen de agua destilada).
- e) Solución indicadora de naranja de metilo.
- f) Agua oxigenada, H_2O_2 , 30%.
- g) Agua redestilada en aparatos de vidrio.

- h) Hidróxido amónico concentrado.
- i) Solución de permanganato potásico: 4 g de KMnO_4 en 100 ml. de agua redestilada.
- j) Solución de acida sódica: Disolver 0,5 g. de NaN_3 en 100 ml. de agua redestilada.
- k) Solución de difenilcarbocida: Se disuelven 250 mg. de 1,5 - difenilcarbocida en 50 ml. de acetona. Almacenese en frasco tapado. Tirese cuando la solución empiece a
- l) Cloroformo. Evitese el producto que haya estado en contacto con metales.
- m) Solución de "cupterrarr": Se disuelven 5 g. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$ en 95 ml. de agua redestilada.

4. Procedimiento

- a) Preparación de la curva de calibración. Para compensar pequeñas pérdidas posibles de cromo durante la digestión o alguna fase del análisis, se deben tratar las soluciones patrones de cromo siguiendo el mismo procedimiento que para la muestra.

Por consiguiente, con una pipeta se toman entre 2 y 20 ml. de solución patrón de cromo ($5\mu\text{g/ml}$) para formar patrones de 1 a $100\mu\text{g}$ de Cr, y se colocan en matraces cónicos de 250 ml. Según el método de pretratamiento utilizado en el apartado b. Siguiendo, proseguir con el tratamiento subsecuente de las soluciones patro-

nes como si fueran muestras, llevando a cabo también el tratamiento con cupterrar si se quiere.

Desarrollar el color del mismo modo que en las muestras y posteriormente se lleva una porción conveniente de cada solución coloreada a una celda de absorción de 1 cm. y se mide la absorbancia a 540 nm. Como referencia se utiliza agua destilada. Corregir las lecturas de absorbancia de los patrones restando la absorbancia de un patrón en blanco tratado según el mismo método.

Se construye una curva de graduación, representando gráficamente los valores de la absorbancia corregidos junto a los microgramas de cromo.

- b) Tratamiento de la muestra. Para determinar el cromo total, digerir la muestra con ácido nítrico y sulfúrico. Si existen cantidades interferidoras de molibdeno, vanadio, cobre o hierro presentes, se procede tal y como se verá en el apartado 4 c) siguiente, en otro caso comenzar en 4 d). Si solo se desea saber el cromo disuelto (trivalente más hexavalente), se filtra la muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm y se comienza tal y como se indica en el apartado 4 e).
- c) Separación del molibdeno, vanadio, hierro y cobre con "cupferon" $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4 \right]$.

Se toma en una pipeta una parte de la muestra en digestión conteniendo entre 10 y 100 μ g de cromo y se lleva a un embudo de decantación de 125 ml. Se diluye hasta 40 ml. con agua destilada y se deja enfriar en un baño de hielo. Añadir 5 ml. de solución de $C_6H_5N(NO)ONH_4$ heladas, agitar bien y dejarlo durante un minuto en el baño de hielo. Extraer la solución con el embudo de decantación con tres porciones sucesivas de 5 ml. de cloroformo; agitar cada porción vigorosamente con la solución acuosa, dejar separar las capas y separar y deshechar el cloroformo.

La solución acuosa extraída se lleva a un matraz cónico de 125 ml. Se lava el embudo de decantación con una pequeña cantidad de agua destilada y se añade el agua de lavado al matraz. Se hierve durante cinco minutos para volatizar el cloroformo, y se deja enfriar. Se añaden 5 ml. de HNO_3 y suficiente cantidad de SO_4H_2 para tener por lo menos 3 ml. Las muestras se hierven hasta la aparición de humos de SO_3 . Se enfria suavemente y se añaden con cuidado 5 ml. de HNO_3 y se hierve de nuevo hasta la aparición de vapores para completar la descomposición de la materia orgánica. Enfriar, lavar las paredes del matraz, y hervir otra vez hasta que desaparezcan los vapores de SO_3 para eliminar el HNO_3 por completo. Enfriar y añadir 25 ml. de agua.

- d) Oxidación del cromo trivalente. Si el apartado 4 c) anterior no se lleva a cabo se procede del siguiente modo. Se toma, con una pipeta una porción de la muestra en digestión que contiene de 10 a 100 μ g de cromo se lleva a un matraz cónico de 125 ml.

Utilizando naranja de metilo como indicador, se añade NH_4OH - concentrado hasta que la solución contenida en el matraz sea jus_tamente básica. Luego se añade gota a gota SO_4H_2 diluido (1 + 1) hasta lograr la acidez, y además se añaden 1 ml. (20 gotas) en exceso. Se ajusta el volumen hasta aproximadamente 40 ml., se añade un trozo de plato poroso, y se calienta hasta que hierva.

Se añaden 2 gotas de solución de KMnO_4 para dar un color rojo oscuro. Si se produce una pérdida gradual de color, se añade KMnO_4 gota a gota para mantener un excedo de unas 2 gotas. Hervir la solución durante más de 2 minutos. Añadir 1 ml. de solución de acida sódica y continuar hirviendo con suavidad. Si el color rojo no se pierde después de hervir aproximadamente durante 30 segundos, se añade otro ml. de solución de acida sódica. Continuar hirviendo durante 1 minuto después de que el color se haya perdido completamente y luego enfriar. Añadir 0,25 ml. (5 gotas) de H_3PO_4 .

- e) Desarrollo y medida del color. Llevar la solución fría a un matraz a fondo de 100 ml. diluir hasta 100 ml. y mezclar. Añadir

2 ml. de solución de difenilcarbocida, mezclar y esperar de 5 a 10 minutos para que se desarrolle el color plenamente. Llevar una parte apropiada de la solución a una célula de absorción de 1 cm. y medir su absorbancia a 540 nm. Utilizar agua destilada como referencia. Corregir la lectura de absorbancia de la muestra restando la de un patrón en blanco que haya experimentado el mismo tratamiento.

A partir de la absorbancia corregida, determinar los microgramas de cromo presente por referencia con la curva de calibración.

NOTA: Si la solución presenta turbidez después de la dilución a 100 ml. del último apartado e) tomar la absorbancia leída antes de la adición del reactivo carbocida y corregir la absorbancia de la solución coloreada final restando la absorbancia medida precisamente.

5. Cálculo

$$\text{mg/l de Cr} = \frac{A \times 100}{B \times C}$$

siendo:

A : $\mu\text{g Cr}$

B = ml. de muestra original.

C = ml. de los 100 ml. de muestra en digestión.

6. Precisión y error

El cromo disuelto (trivalente a hexavalente) se determinó en 31 laboratorios en una muestra sintética desconocida conteniendo $110\mu\text{g/l}$. Cr, $500\mu\text{g/l}$. Al, $50\mu\text{g/l}$ Cd, $470\mu\text{g/l}$. Ca, $300\mu\text{g/l}$. Fe, $70\mu\text{g/l}$. Pb, $120\mu\text{g/l}$. Mn, $150\mu\text{g/l}$ Ag y $650\mu\text{g/l}$. Zn, en agua destilada, con una descripción standard relativa de 47,8% y un error relativo de 16,3%.

CAPITULO V. BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- Ley de Aguas. Boletín Oficial del Estado.
- Código Alimentario Español. Boletín Oficial del Estado.
- Catálogo General de las Normas. U. N. E. Instituto Nacional de Racionalización y Normalización.
- Legislación Industrial (Minería, aguas minero-medicinales y subterráneas). Ministerio de Industria (Secretaria General Técnica).
- Primeras Jornadas de Calidad de las Aguas. Minero-medicinales, Centro de Estudios del Medio Ambiente.
- Química del Agua. J. Catalán.
- Compendio de Hidrología Médica. Prof. M. de Armijo Valenzuela.
- I Congreso Iberoamericano del Medio Ambiente. Centro de Estudios del Medio Ambiente.
- Química Industrial. Riegel-Kent.
- Diversos n^{os} de la Revista "Medio Ambiente". Asociación Española de lucha contra la contaminación ambiental.
- Las Aguas Minero-Naturales embotelladas en España. Sindicato Nacional de Hostelería y actividades turísticas.
- Normas DIN sobre "Análisis de Aguas".
- Verordnung über Trinkwasser und über Branchwasser für Lebeusmittelbetriebe. (Trinkwasser-Verordnung)

- Verordnung über Tafelwässer.
- British Standards Yearbook 1977, British Standards Institution (B.S.I).
- D.O.E. and its works. Department of the Environment.
- Water data 1975. Department of the Environment.
- A description of the Undertaking. Thames Water-Metropolitan water division.
- Water Supply. The Council for codes of practice. British Standards Institution.
- The Bacteriological Examination of Water Supplies. Her Majesty's Stationery Office.
- Department of Health and Social Security. (nº 11). Her Majesty's Stationery Office.
- Health and Safety Executive. (nº 18 Forms and Publications) Her Majesty's Stationery Office.
- Thermo-climatisme et Eaux Minérales. Journaux Officiel de la République Française.
- Catalogue des normes françaises N.F. Association française de normalisation (AFNOR).
- Eaux douces. Conseil de l'Europe-Salvagarde de la nature.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WPCF.

- Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Manual de aguas para usos industriales. American Society for Testing and Materials.
- Products/Procedures Manual for Water/Weste water Analyses. Fisher Scientific Co.
- Ground Water Pollution in Arizona, California, Nevada, and Utah. Office of Research and Monitoring. Environmental Protection Agency.
- Catalogue 1974. ISO.
- Normas Internacionales para el Agua Potable. Organización Mundial de la Salud (O. M. S).