

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-041-SSA1-1993

BIENES Y SERVICIOS. AGUA PURIFICADA ENVASADA. ESPECIFICACIONES SANITARIAS

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Salud.

JOSE MELJEM MOCTEZUMA, Director General de Control Sanitario de Bienes y Servicios, por acuerdo del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, con fundamento en los artículos 39 de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 38, fracción II, 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 80. fracción IV y 13 fracción I del Reglamento Interior de la Secretaría de Salud.

PREFACIO

En la elaboración de la presente norma participaron los siguientes Organismos e Instituciones:

SECRETARIA DE SALUD

Dirección General de Control Sanitario de Bienes y Servicios

Dirección General de Medicina Preventiva

Dirección General de Salud Ambiental

Laboratorio Nacional de Salud Pública

SECRETARIA DE COMERCIO Y FOMENTO INDUSTRIAL

Dirección General de Normas

Dirección General de Políticas Comerciales

PROCURADURIA FEDERAL DEL CONSUMIDOR

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

ASOCIACION NACIONAL DE PRODUCTORES DE AGUAS ENVASADAS, A.C.

ASOCIACION NACIONAL DE PRODUCTORES Y DISTRIBUIDORES DE AGUA PURIFICADA, A.C.

CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE TRANSFORMACION

COMISION NACIONAL DEL AGUA

COMPAÑIA MUNDET, S.A.

CONCENTRADOS NATURALES, S.A.

ELECTROPURA, S.A.

GLESSON VELARDE, S.A.

PEPSICO DE MEXICO, S.A.

SERVICIOS DEL CENTRO, S.A. DE C.V.

INDICE

0. INTRODUCCION
1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION
2. REFERENCIAS
3. DEFINICIONES
4. SIMBOLOS Y ABREVIATURAS
5. DISPOSICIONES SANITARIAS
6. ESPECIFICACIONES SANITARIAS
7. MUESTREO
8. METODOS DE PRUEBA
9. ETIQUETADO
10. ENVASE Y EMBALAJE
11. CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES
12. BIBLIOGRAFIA
13. OBSERVANCIA DE LA NORMA
14. VIGENCIA
15. APENDICES NORMATIVOS
 - Apéndice A
 - Apéndice B

0. Introducción

Esta norma tiene como propósito, establecer las especificaciones sanitarias del agua purificada envasada con el fin de reducir los riesgos de transmisión de enfermedades gastrointestinales y las derivadas de su consumo.

Estas especificaciones se establecen con base en legislaciones internacionales.

1. Objetivo y campo de aplicación

1.1 Esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones sanitarias del agua purificada envasada.

1.2 Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria en el Territorio Nacional para las personas físicas o morales que se dedican a su proceso o importación.

2. Referencias

Esta norma se complementa con lo siguiente:

NOM-031-SSA1-1993 Productos de la pesca. Moluscos bivalvos frescos-refrigerados y congelados.

Especificaciones sanitarias.

NOM-051-SCFI-1994 Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados.

NOM-092-SSA1-1994 Método para la cuenta de bacterias aerobias en placa.*

NOM-109-SSA1-1994 Procedimientos para la toma, manejo y transporte de muestras de alimentos para su análisis microbiológico.*

NOM-110-SSA1-1994 Preparación y dilución de muestras de alimentos para su análisis microbiológico.*

NOM-112-SSA1-1994 Determinación de bacterias coliformes.

Técnica del número más probable.*

NOM-117-SSA1-1994 Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc, y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por absorción atómica.*

NOM-120-SSA1-1994 Buenas prácticas de higiene y sanidad para bienes y servicios.*

NOM-127-SSA1-1994 Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.*

***Proyecto en proceso de expedición como Norma Oficial Mexicana.**

3. Definiciones

Para fines de esta norma se entiende por:

3.1 Agua potable, aquella cuyo uso y consumo no causa efectos nocivos al ser humano.

3.2 Agua purificada envasada, aquella sometida a un tratamiento físico o químico que se encuentra libre de agentes infecciosos, cuya ingestión no causa efectos nocivos a la salud y para su comercialización se presenta en botellones u otros envases con cierre hermético y que además cumple con las especificaciones que se establecen en esta norma.

3.3 Buenas prácticas de fabricación, conjunto de normas y actividades relacionadas entre sí, destinadas a garantizar que los productos tengan y mantengan las especificaciones requeridas para su uso.

3.4 Envase, todo recipiente destinado a contener un producto y que entra en contacto con el mismo, conservando su integridad física, química y sanitaria.

3.5 Envase retornable, aquel que se utiliza más de una vez y que forzosamente tendrá que ser lavado y desinfectado en cada uso.

3.6 Envase no retornable, aquel de un solo uso, que no cumple con la definición de envase retornable.

3.7 Etiqueta, todo rótulo, marbete, inscripción, imagen u otra forma descriptiva o gráfica ya sea que este impreso, marcado, grabado, en relieve, hueco, estarcido o adherido al empaque o envase del producto.

3.8 Inocuo, aquello que no hace o causa daño a la salud.

3.9 Límite máximo, cantidad establecida de aditivos, microorganismos, parásitos, materia extraña, plaguicidas, biotoxinas, residuos de medicamentos, metales pesados y metaloides que no se debe exceder en un alimento, bebida o materia prima.

3.10 Lote, la cantidad de unidades de un producto elaborado en un solo proceso con el equipo y sustancias requeridas, en un mismo lapso para garantizar su homogeneidad. Por lo tanto, no puede ser mayor que la capacidad del equipo ni integrarse con partidas hechas en varios períodos.

3.11 Métodos de prueba, procedimientos analíticos utilizados en el laboratorio para comprobar que un producto satisface las especificaciones que establece la norma.

3.12 Muestra, número total de unidades de producto provenientes de un lote y que representan las características y condiciones del mismo.

3.13 Plaguicidas, sustancia o mezcla de sustancias utilizadas para prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier forma de vida que sea nociva para la salud, los bienes del hombre o el ambiente, excepto la que exista sobre o dentro del ser humano y los protozoarios, virus, bacterias, hongos y otros microorganismos similares sobre o dentro de los animales.

3.14 Proceso, conjunto de actividades relativas a la obtención, elaboración fabricación, preparación, conservación mezclado, acondicionamiento, envasado, manipulación, transporte, distribución, almacenamiento y expendio o suministro al público de productos.

3.15 Registro, formato donde se anotan los datos de las condiciones de proceso.

4. Símbolos y abreviaturas

Cuando en esta norma se haga referencia a los siguientes símbolos y abreviaturas se entiende por:

cm	centímetros
d	densidad
g	gramo
l	litro
µg/l	microgramos por litro
mµ	milimicra

mg	miligramo
mg/l	miligramos por litro
ml	mililitro
M	molar
mol	molécula
N	normal
NMP	número más probable
pH	potencial de hidrógeno
UPC	Unidades de platino cobalto
UFC	unidades formadoras de colonias
UTN	Unidades de turbidez nefelométricas
vol	volumen

Cuando en la presente norma se mencione al Reglamento, debe entenderse que se trata del Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios.

5. Disposiciones sanitarias

El producto objeto de esta norma, además de cumplir con lo establecido en el Reglamento, debe ajustarse a las siguientes disposiciones:

5.1 La fuente de abastecimiento de agua debe sujetarse a las disposiciones establecidas en el Reglamento.

5.2 El lavado y desinfección de envases, debe realizarse con soluciones sanitizantes que no alteren o cedan sustancias que modifiquen las características del producto y evitando la contaminación por el arrastre de las mismas.

5.3 Las plantas purificadoras de agua deben estar diseñadas y establecidas en instalaciones que permitan efectuar correctamente las buenas prácticas de fabricación.

5.4 En las plantas purificadoras de agua se deben llevar registros de las pruebas efectuadas a la materia prima (agua), producto en proceso, producto terminado, lavado de envases, mantenimiento sanitario del equipo, líneas de producción, accesorios y número de lote asignado al producto, los cuales deben conservarse por un año a disposición de la autoridad sanitaria.

6. Especificaciones sanitarias

El producto objeto de este ordenamiento, debe cumplir con las siguientes especificaciones:

6.1 Organolépticas y físicas

Olor Inodoro

Sabor Insípido

Límite Máximo

Color 15 Unidades de color verdadero* en

la escala de platino-cobalto

Turbiedad 5 Unidades de UTN

* Únicamente el producido por sólidos disueltos en el agua.

6.2 Fisicoquímicas

pH 6,5 - 8,5

Límite Máximo mg/l

Alcalinidad total 300,00

Como CaCO₃

Aluminio 0,20

Arsénico 0,05

Bario 0,70

Cadmio 0,005

Cianuros como CN⁻ 0,05

Cloro residual libre después de un 0,10

Tiempo de contacto mínimo de 30 minutos

Cloruros como Cl⁻ 250,00

Cobre 1,00

Cromo total 0,05

Dureza total como CaCO₃ 200,00

Fenoles o compuestos fenólicos 0,001

Fierro 0,30

Fluoruros como F⁻ 0,70

Manganeso 0,05

Mercurio 0,001

Nitratos como N 10,00

Nitritos como N 0,05

Nitrógeno amoniacal como N 0,50

Nitrógeno orgánico total como N 0,10

Oxígeno consumido en medio ácido 2,00

Ozono al envasar 0,40

Plata	0,05
Plomo	0,02
Sólidos disueltos totales	500,00
Sulfatos como SO ₄ =	250,00
Sustancias activas al azul de metileno	0,50
Trihalometanos totales	0,10
Zinc	3,00

6.3 Microbiológicas

Límite Máximo

Mesofílicos aerobios UFC/ml	100
Coliformes totales* NMP/100 ml	no detectable
Coliformes totales** UFC/100 ml	cero
Vibrio cholerae***	Negativo

* Técnica de número más probable.

** Método de filtración por membrana.

*** Bajo situaciones de emergencia sanitaria la Secretaría de Salud, sin perjuicio de las atribuciones de otras Dependencias del Ejecutivo establecerá los casos en los que se habrá de determinar la presencia de este agente biológico.

6.4 Plaguicidas

Límite Máximo µg/l

Aldrín y Dieldrín (separados o combinados)	0,03
Clordano (total de isómeros)	0,30
DDT (Dicloro difenil tricloro etano)	1,00
(total de isómeros)	
Gamma-HCH (lindano)	2,00
Hexaclorobenceno	0,01
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0,03
Metoxicloro (1,1,1-Tricloro, 2,2, bis	20,00
(p-metoxi-fenil) etano)	
2,4-D (Acido 2,4 - diclorofenoxiacético)	30,00

7. Muestreo

El procedimiento de muestreo del producto objeto de esta norma debe sujetarse a lo que establece la Ley General de Salud.

8. Métodos de prueba

Para la verificación de las especificaciones que se establecen en esta norma, se deben aplicar los métodos de prueba señalados en el apartado de referencias.

Para la determinación de las especificaciones físicas, químicas y de plaguicidas se deben aplicar los métodos establecidos en el apéndice normativo A de esta norma.

Para la determinación de aluminio, bario, cromo, manganeso y plata se debe aplicar el método de prueba establecido en la NOM-117-SSA1-1994. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por absorción atómica.

La determinación de *Vibrio cholerae*, se efectuará con el método contemplado en la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993. Moluscos bivalvos frescos-refrigerados y congelados. Especificaciones sanitarias; la preparación de la muestra se establece en el apéndice normativo B de esta norma.

Para la determinación de coliformes totales por filtración por membrana se debe aplicar el método establecido en el apéndice normativo B de esta norma.

Además de los métodos señalados en el apartado de referencias y los incluidos en el apéndice normativo A y B de esta norma, existen métodos alternos validados para la determinación de las especificaciones de cada parámetro que pueden ser utilizados para el aseguramiento de calidad del producto.

9. Etiquetado

La etiqueta del producto objeto de esta norma, además de cumplir con lo establecido en el Reglamento y la Norma Oficial Mexicana correspondiente, debe sujetarse a lo siguiente:

Debe figurar el número o clave del lote de producción

10. Envase y embalaje

10.1 Envase

El producto objeto de esta norma se debe envasar en recipientes de tipo sanitario que tengan tapa inviolable o sello o banda de garantía, elaborados con materiales inocuos y resistentes a distintas etapas del proceso, de tal manera que no reaccionen con el producto o alteren sus características físicas, químicas y organolépticas.

10.2 Embalaje

Se deben usar envolturas de material resistente que ofrezcan la protección adecuada a los envases para impedir su deterioro exterior, a la vez que faciliten su manipulación, almacenamiento y distribución.

11. Concordancia con normas internacionales

Esta norma no tiene concordancia con normas internacionales.

12. Bibliografía

12.1 Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. 1992. Ley Federal sobre Metrología y Normalización. México, D.F.

12.2 Secretaría de Salud. 1991. Ley General de Salud. México, D.F.

12.3 Secretaría de Salud. 1988. Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios. México, D.F.

12.4 Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. 1981. NORMA-Z-013/02. Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Oficiales Mexicanas. México, D.F.

12.5 Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. NORMA-008-SCFI-1993. Sistema General de Unidades de Medida. México, D.F.

12.6 Secretaría de Salud. Dirección General de Control Sanitario de Bienes y Servicios. 1992. Manual de Buenas Prácticas de Higiene y Sanidad. México, D.F.

12.7 U.S. Government Printing Office Washington Office of the Federal Register 1990, Code of Federal Regulations. 21.110 "Current Good Manufacturing Practice".

12.8 U.S. Government Printing Office Washington Office of the Federal Register 1990, Code of Federal Regulations. 21.103.35. Subpart B-Standards of Quality (Bottled Water).

12.9 U.S. Government Printing Office Washington Office of the Federal Register 1990, Code of Federal Regulations. 21.129. Processing and bottling of bottled drinking Water.

12.10 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.Eighteen Edition. 1992. APHA.AWWA.WPCF.USA.

12.11 Organización Panamericana de la Salud. 1987. Guías para la Calidad del Agua Potable. Volumen 2. México, D.F.

13. Observancia de la Norma

La vigilancia en el cumplimiento de la presente norma corresponde a la Secretaría de Salud.

14 Vigencia

La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor con su carácter de obligatorio a los treinta, siguientes a partir de su publicación en el Diario Oficial de la Federación.

Sufragio Efectivo. No Reelección

México, D.F., 29 de noviembre de 1994.- El Director General de Control Sanitario de Bienes y Servicios, José Meljem Moctezuma.- Rúbrica

Apéndice normativo A

A. Métodos de prueba

1 Determinación de color

1.1 Fundamento

El color se determina por comparación visual o espectrofotométrica de la muestra con soluciones coloridas de platino-cobalto de concentraciones conocidas y también se puede determinar con discos-patrón, la unidad de color es la producida por 1 mg/l de platino en forma de ion cloro-platinato.

1.2 Interferencias

La turbiedad es la única interferencia grave en este método y se recomienda eliminarla mediante centrifugación o filtración.

1.3 Material

Potenciómetro

Tubos de Nessler de 50 ml de forma alta

Comparador de color

Disco para color

Centrífuga

Medio filtrante

1.4 Reactivos

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico, cuando se hable de agua se debe entender agua destilada.

Solución madre de platino-cobalto

Se disuelven 1,240 g de cloro platinato potásico (K_2PtCl_6) equivalente a 0,5 g de platino metálico y 1 g de cloruro cobaltoso hexahidratado cristalizado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) equivalente a 0,25 g de cobalto metálico; en agua, con 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, aforándose con agua a un litro, esta solución tiene 500 unidades de color.

1.5 Procedimiento

1.5.1 Comparación con soluciones de platino-cobalto.

1.5.1.1 Preparar soluciones patrón que tengan colores de acuerdo a la Tabla 1.

Tabla 1

SOLUCION MADRE PLATINO

UNIDADES DE COLOR COBALTO (ml)

5 0,5

10 1,0

15 1,5

20 2,0

25 2,5

30 3,0

35 3,5

40 4,0

45 4,5

50 5,0

55 5,5

60 6,0

65 6,5

70 7,0

Colocar los volúmenes de solución madre de platino-cobalto en tubos de Nessler y aforar con agua a 50 ml.

Nota: Dichas soluciones deben renovarse cada 6 meses como máximo.

1.5.1.2 Colocar la muestra libre de turbiedad en un tubo de Nessler y comparar con las soluciones patrón.

Se recomienda efectuar la observación, mirando verticalmente hacia abajo a través de los tubos contra una superficie blanca o contra un espejo colocado en un ángulo tal que la luz se refleje hacia arriba a través de las columnas del líquido.

1.5.1.3 Si el color se excede de 70 unidades, diluir la muestra con agua en proporciones conocidas hasta que el color esté dentro del intervalo de las soluciones patrón.

1.5.2 Comparación con discos calibrados.

1.5.2.1 Colocar la muestra libre de turbiedad en un tubo de 50 ml provisto de un tapón de vidrio con una superficie ópticamente limpia.

1.5.2.2 En otro tubo igual al anterior se coloca agua que servirá como referencia.

1.5.2.3 El disco comparador se coloca en la parte superior del equipo, se gira buscando igualar los colores de ambos tubos y al igualarla se tomará la lectura del color en el disco.

1.5.2.4 Si el disco no tiene el intervalo que permita comparar la muestra, ésta se debe diluir hasta que el color se pueda medir, antes de la dilución.

1.5.2.5 Medir el pH de la muestra.

1.6 Cálculos

Los resultados de las determinaciones de color, se deben expresar en números enteros, especificando el pH ya que el color está en función del pH que se tenga.

1.6.1 Las unidades de color se determinan por la siguiente fórmula:

Unidades de color = $I \times f$

En donde:

I = Lectura del patrón o del disco

f = Factor de dilución $\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

(V_i)

V_f = Volumen final

V_i = Volumen inicial

2 Determinación de turbiedad (método nefelométrico)

2.1 Fundamento

Se basa en la comparación de la intensidad de la luz dispersada por la muestra bajo condiciones definidas, con la intensidad de la luz dispersada por su suspensión de referencia estándar, en condiciones semejantes.

El polímero formazina es el patrón de turbiedad más aceptado. Es fácil prepararlo y tiene propiedades reproducibles de dispersión de la luz, en comparación con arenas o patrones naturales. La turbiedad de una concentración dada de suspensión de formazina se define de 40 unidades nefelométricas.

2.2 Interferencias

La turbiedad puede ser determinada para cualquier muestra de agua que esté libre de desechos y sedimentos de arena. El vidrio sucio, la presencia de burbujas y los efectos de vidriación alteran la visibilidad superficial de la muestra originando resultados falsos. La presencia de color verdadero, esto es, el color del agua debido a sustancias disueltas absorben la luz, causarían valores bajos de turbiedad.

2.3 Material

Material común de laboratorio

Turbidímetro

2.4 Reactivos

Usar agua, libre de turbiedad, si nó, pasar agua a través de un filtro de membrana.

2.4.1 Preparación de soluciones

2.4.1.1 Suspensión patrón concentrada de turbiedad.

2.4.1.2 Solución I

Disolver 1,0 g de sulfato de hidrazina (NH₂).H₂SO₄, en agua y aforar a 100 ml.

2.4.1.3 Solución II

Disolver 10,0 g de hexametenotetramina, (CH₂)₆ N₄, en agua y aforar a 100 ml.

2.4.1.4 En un matraz volumétrico de 100 ml mezclar 50 ml de la solución I con 50 ml de la solución II. Dejar reposar 24 horas a 25 ± 3°C, (aforar) mezclar. La turbiedad de esta suspensión es de 400 UTN.

Nota: Preparar la solución y suspensión mensualmente.

2.4.1.5 Suspensiones patrón de turbidez

Diluir 10,0 ml de la suspensión patrón concentrada a 100 ml con agua destilada, libre de turbiedad. Preparar semanalmente. La turbiedad de esta suspensión es de 40 UTN.

2.4.1.6 Patrones de turbiedad diluidas

Diluir porciones de la suspensión patrón de turbiedad con agua libre de turbiedad. Preparar semanalmente.

2.5 Procedimiento

2.5.1 Calibración del turbidímetro

Seguir las instrucciones del fabricante. Si la escala no esta precalibrada, preparar curvas de calibración para cada rango del instrumento. Corroborar la exactitud de las escalas proporcionandas

para los instrumentos precalibrados, usando el patrón apropiado. Desarrollar al menos un patrón en cada rango.

2.5.2 Medición de la turbiedad menor de 40 UTN

Agitar perfectamente la muestra. Esperar hasta que las burbujas desaparezcan y vaciar la muestra en la celda del aparato. Leer la turbiedad directamente de la escala del instrumento y la curva de calibración apropiada.

2.5.3 Medición de la turbidez mayor a 40 UTN

Diluir la muestra con agua hasta que la turbiedad dé valores entre 30 y 40 UTN. Calcular la turbiedad de la muestra original con el factor de dilución correspondiente.

Usar la suspensión patrón concentrada de turbiedad de 400 UTN, cuando se tenga turbiedad mayor de 40 UTN.

2.6 Cálculos

Unidades Nefelométricas de Turbiedad (UTN) = $\frac{C}{(A)(B + C)}$

C

En donde:

A es el UTN encontrado en la muestra diluida

B es el volumen de dilución, en ml

C es la cantidad de muestra en ml tomada para la dilución

3 Determinación del pH. (Método electrométrico)

3.1 Fundamento

Se basa en la determinación de la actividad de iones Hidrógeno (H⁺) medidos en un potenciómetro usando un electrodo de vidrio y otro de referencia. La fuerza electromotriz producida por el sistema de electrodos es proporcional al pH de la solución problema.

(Se usa el término de iones H⁺ para mayor claridad, reconociendo que en realidad existe en su forma hidratada, el ión hidronio H₃O⁺).

pH. Es el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno en una solución acuosa o el logaritmo del recíproco de la concentración de iones hidrógeno.

Acidez. Es la capacidad cuantitativa del agua para reaccionar con los iones hidroxilos (OH⁻).

Alcalinidad. Es la capacidad cuantitativa del agua para reaccionar con los iones hidrógeno.

3.2 Interferencias

Cuando la muestra de agua tenga una concentración alta de iones sodio (pH arriba de 10) se debe tener cuidado, ya que los electrodos ordinarios de vidrio pueden producir lecturas erróneas, por lo cual el aparato debe estar provisto de un diagrama de "corrección de sodio", o bien, se pueden utilizar electrodos especiales.

Las grasas y aceites pueden interferir con la respuesta de los electrodos por lo que se recomienda lavarlas con agua jabonosa y posteriormente con solución de ácido clorhídrico (1+9).

3.3 Material

Medidor de pH

El medidor de pH debe ser capaz de medir el pH en el intervalo de 0 a 14 por medio de un electrodo de vidrio y otro de referencia, o bien con un electrodo combinado.

El medidor de pH debe calibrarse conforme a las especificaciones del fabricante, con una solución reguladora patrón cuyo pH se encuentre cerca de aquel que se desea medir y comprobarse usando otras dos soluciones de diferente pH, uno menor y otro mayor de aquel en que se realizó la calibración. La diferencia entre cualquiera de las 3 lecturas y el pH propio de la solución patrón, no debe exceder a 0,1 unidades de pH.

Para fines de calibración, se permite el empleo de soluciones preparadas o semipreparadas, siendo responsabilidad del usuario de las mismas su correcta concentración.

A la temperatura ambiente de 25° C y para cualquier voltaje de entrada, el error de indicación debido a la inexactitud de la calibración no debe exceder a 0,1 unidades de pH.

Las lecturas del aparato deberán permitir una resolución de 0,1 unidades de pH.

Termómetro de 0 a 100° C.

Vasos de precipitados de acuerdo al tamaño de los electrodos de referencia de polietileno.

3.4 Preparación de soluciones patrón para calibración

Las cantidades de productos indicados en la tabla No. 1 deben prepararse disolviendo el material, en agua a 25°C y diluyendo la solución a 1000 ml. Se deberá usar agua con un pH de 5,6 a 6,0 y una conductividad específica de 2 siemens a 25°C.

Para la preparación de soluciones de bórax y fosfatos se hierve y enfría el agua, con el objeto de eliminar el CO₂ y obtener un pH de 6,7 a 7,3. El fosfato ácido potásico y el fosfato monosódico se deben secar en una estufa de 110° a 130°C durante 2 horas.

3.5 Procedimiento

Ajustar y calibrar el aparato siguiendo el procedimiento indicado en el manual del mismo, retirar el recipiente con la solución patrón y lavar los electrodos con agua quitando el exceso con un material adecuado de acuerdo a las instrucciones del fabricante del aparato, evitando friccionar la superficie de los electrodos

Efectuar la determinación del pH de la muestra a la temperatura de 25 °C o a la que fue calibrado con las soluciones patrón de acuerdo con las indicaciones del manual del aparato

Se pueden efectuar determinaciones a otras temperaturas siempre y cuando el medidor de pH esté equipado con los mecanismos compensadores.

3.6. Cálculos

No se requiere hacer cálculos, el resultado se le directamente en la carátula del aparato.

Tabla. Preparación de soluciones patrón

Solución Patrón	Masa de reactivo
(Molalidad)	pH a (25 °C) (en g) necesario
por 100 ml	
solución acuosa	
a (25°C)	

Patrones Primarios:

Tartrato ácido de potasio

(KHC₄H₄O₆) (Saturada a 298 K
25°C) 3,557 6,4 (a)

Citrato monopotásico 0,05

(KH₂C₆H₅O₇) 3,776 11,41

Biftalato de potasio 0,05

(KHC₈H₄O₄) 4,008 10,12

Fosfato de potasio monobásico

0,025 (KH₂PO₄) + 3,388 (b)(c)

Fosfato de sodio dibásico +

0,025 (Na₂HPO₄) 6,865 3,533

Fosfato de potasio monobásico

0,008695 (KH₂PO₄) + 1,179

Fosfato de sodio dibásico +

0,03043 (Na₂HPO₄) 7,413 4,302 (b)(c)

Tetraborato de sodio decahi-

dratado 0,01 (Bórax)

(Na₂B₄O₇·10H₂O) 9,180 3,80

Bicarbonato de sodio 0,025 2,092

(NaHCO₃) + +

Carbonato de sodio 0,025

(Na₂CO₃) 10,012 2,640

Patrones Secundarios:

Tetraoxalato dihidratado

0,05 1,679 12,61

Hidróxido de calcio (satura-

do a 298 K 25°C (Ca(OH)₂) 12,454 1,5 (a)

(a) Solubilidad aproximada

(b) Secar los reactivos a 110°C-130°C por 2 horas

(c) Preparar con agua recién hervida, fría (libre de CO₂)

4 Determinación de acidez o alcalinidad total

4.1 Fundamento

La acidez o alcalinidad presente en el agua, se mide por titulación con una solución valorada de un álcali o un ácido según sea el caso y estos dependen de la concentración de los iones hidroxilos (OH)⁻, carbonato (CO₃)⁼ y bicarbonato (HCO₃)⁻.

Alcalinidad

Es la capacidad cuantitativa del agua para reaccionar con los iones hidrógeno. Es la suma de todas las bases titulables y su valor puede variar significativamente de acuerdo al pH del punto final.

Acidez

Es la capacidad cuantitativa del agua para reaccionar con los iones hidróxido a un pH determinado.

4.2 Interferencias

La existencia de cloro residual libre causa la decoloración del indicador de fenolftaleína y anaranjado de metilo. Para evitar esto, se agrega solución de tiosulfato de sodio 0,1 N en una cantidad ligeramente superior al equivalente.

4.3 Material

Potenciómetro

Agitador con barra magnética

Matraces volumétricos de 100, 200 y 1000 ml

Pipetas volumétricas

Buretas de 10 y 25 ml con divisiones en 0,1 ml

Vasos de precipitados de 300 y 400 ml

4.4 Reactivos

Agua libre de dióxido de carbono (CO₂). Preparar todas las soluciones y diluciones de las muestras con agua que tenga un pH no menor de 6. En caso de tener agua con pH menor, hervirla durante 20 minutos y enfriarla a temperatura ambiente. El agua desionizada puede ser sustituida por agua destilada con una conductividad menor de 2 micromhs/cm y un pH mayor de 6.

Solución de biftalato de potasio KHC₈H₄O₄ aproximadamente 0,05 N. Moler de 15 a 20 g de biftalato de potasio estándar primario a un tamaño de aproximadamente 100 mallas y secar a 120°C por 2 horas. Enfriar en el desecador. Pesar 10 g ± 0,5 g (al más cercano miligramo), transferir a un matraz volumétrico de 1000 ml y llevar a volumen.

Solución de hidróxido de sodio saturado 15 N (NaOH)

Para obtener una solución libre de carbonatos, disolver 625 g de hidróxido de sodio en 800 ml de agua libre de CO₂ o bien 454 g de hidróxido de sodio en 650 ml de agua libre de CO₂, dejar reposar por lo menos 48 horas en un recipiente resistente al álcali (polietileno) protegido del CO₂ atmosférico con un tubo con cal.

Solución de hidróxido de sodio 0,1 N

Diluir 6,7 ml de la solución 15 N de hidróxido de sodio a 1000 ml con agua libre de CO₂. Estandarizar esta solución titulando 40,0 ml de la solución de biftalato de potasio, usando una bureta de 25 ml. Titular al punto de inflexión el cual estará cerca de un pH de 8,7

Cálculo de la normalidad del NaOH

Normalidad = $A \times B$

$204,2 \times X$

En donde:

A = gramos del biftalato de potasio pesado en el matraz de 100 ml

B = ml de la solución de biftalato de potasio tomados en la titulación

C = ml de solución de hidróxido de sodio usados en la titulación

Usar esta normalidad para cálculos posteriores

1 ml de NaOH 0,1 N = 5,0 mg Ca CO₃

Solución titulante estándar de hidróxido de sodio 0,02 N

Diluir 200 ml de la solución 0,1 N de hidróxido de sodio a 1000 ml con agua libre de CO₂, guardarlo en una botella de polietileno, perfectamente hermético y protegido con un tubo con cal.

Estandarizar esta solución como se indicó anteriormente usando 15 ml de la solución de biftalato de potasio en una bureta de 50 ml. 1 ml = 1,00 mg CaCO₃

Solución alcohólica indicadora de fenolftaleína (indicador de pH 8,3).

Disolver 5 g de fenolftaleína en 500 ml de alcohol etílico de 95% y adicionar 500 ml de agua. En caso necesario agregar hidróxido de sodio 0,02 N gota a gota hasta obtener un ligero color rosa.

Solución de tiosulfato de sodio 0,1 N (Na₂S₂O₃·5H₂O)

Disolver 25 g de tiosulfato de sodio pentahidratado y diluir a 1000 ml con agua destilada.

Solución de carbonato de sodio aproximadamente 0,05 N Na₂CO₃

Secar de 3 a 5 g de carbonato de sodio estándar primario a 250°C por 4 horas y enfriar en un desecador. Pesar $2,5 \pm 0,2$ g (al más cercano miligramo). Transferir a un matraz volumétrico de 1000 ml, llevar a la marca, disolver y mezclar, no deberá guardarse más de una semana.

Acido clorhídrico HCl 36 a 37% de pureza, gravedad específica a 20-24°C (1,174-1,189).

Acido sulfúrico H₂SO₄ 96 a 98% de pureza y gravedad específica a 20-24°C (1,834-1,836).

Solución de ácido clorhídrico 0,10 N.

Diluir 8,3 ml de ácido clorhídrico o 2,8 ml de ácido sulfurico a 1000 ml con agua libre de CO₂. Estandarizar con 40,0 ml de solución de carbonato de sodio 0,05 N con aproximadamente 60 ml de agua en una vaso y titular con potenciómetro a pH alrededor de 5.

Sacar los electrodos, enjuagarlos dentro del mismo vaso y hervir suavemente por 3 o 5 minutos tapado con un vidrio de reloj, enfriar a temperatura ambiente, enjuagar el vidrio de reloj dentro del vaso y terminar la titulación al pH del punto de inflexión. pH = 4,6

Cálculo de la Normalidad

$$N = A \times B$$

$$53 \times C$$

En donde:

A = gramos de Na_2CO_3 pesados en el matraz de 1000 ml

B = ml de solución de Na_2CO_3 tomados para la titulación

C = ml de ácido usados.

Usar esta normalidad para cálculos posteriores

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

Solución estándar de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico 0,02 N.

Diluir 200 ml de solución 0,1 N de ácido con agua libre de CO_2 a 1000 ml. Estandarizar 15,0 ml de esta solución con una titulación potenciométrica como se indicó anteriormente con solución 0,05 N de Na_2CO_3 .

$$1 \text{ ml} = 1,0 \text{ mg } \text{CaCO}_3$$

Solución indicadora de anaranjado de metilo. (indicador de pH 4, 6)

Disolver 0,5 g de anaranjado de metilo en agua libre de CO_2 y llevar a 1000 ml.

Conservación de la muestra. Almacenar la muestra en botellas de polietileno y llevar a cabo la determinación tan pronto sea posible.

4.5 Procedimiento

4.5.1 Determinación de alcalinidad

Usar un volumen de muestra que requiera un gasto de ácido estandarizado menor de 25 ml. Ajustar la temperatura de la muestra a la temperatura ambiente. Con una pipeta volumétrica colocar la muestra en un vaso de precipitados, colocando la punta de la pipeta cerca del fondo del vaso.

Si se encuentra presente cloro residual agregar 0,05 ml (1 gota) de solución 0,1 N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Agregar 0,2 ml (5 gotas) de la solución indicadora de anaranjado de metilo y titular con agitación sobre una superficie blanca hasta lograr un vire persistente a rosa canela.

4.5.1.1 Cálculos

$$\text{Alcalinidad mg de } \text{CaCO}_3/\text{l} = \frac{A \times B \times 50\,000}{\text{ml de la muestra}}$$

ml de la muestra

En donde:

A = ml de ácido gastado

B = normalidad del ácido

Otra forma de llevar a cabo la titulación es con un pontenciómetro hasta alcanzar un pH de 4,6

4.5.2 Determinación de acidez

Titular un volumen de muestra que produzca un gasto de la solución estandarizada de hidróxido de sodio menor de 25 ml. Agregar 0,2 ml (5 gotas) de la solución indicadora de fenolftaleína o

anaranjado de metilo, en caso de que la muestra tenga cloro residual libre. Adicionar 0,05 ml de solución de Na₂S₂O₃ 0,1 N antes de agregar el indicador. Titular con agitación. El punto final de la titulación se alcanza cuando aparece el ligero color rosa a pH de 8,3 o pH de 4,6 dependiendo del indicador usado.

4.5.2.1 Cálculos

Acidez mg de CaCO₃/l = $A \times B \times 50\,000$

ml de la muestra

En donde:

A = mililitros de la solución NaOH gastados

B = normalidad de la solución de NaOH

Reportar el indicador usado y el pH al que se hizo la determinación.

Si el valor sale negativo determinar alcalinidad.

5 Determinación de arsénico (método espectrofotométrico)

5.1 Fundamento

El arsénico se reduce a arsina por el zinc en solución ácida, la arsina es pasada a través de un depurador y después a un tubo absorbente que contenga dietil ditio carbamato de plata, para la formación de un complejo rojo soluble cuyo color es proporcional al contenido de arsénico en la muestra.

5.2 Interferencias

El cromo, cobalto, cobre, mercurio, molibdeno, níquel, platino y plata pueden interferir cuando la concentración presente de alguno de ellos en el agua sea mayor de 10 mg/l.

Trazas de sales de antimonio forman la estibina con la arsina que desarrolla un color rojo que interfiere en el análisis.

5.3 Material

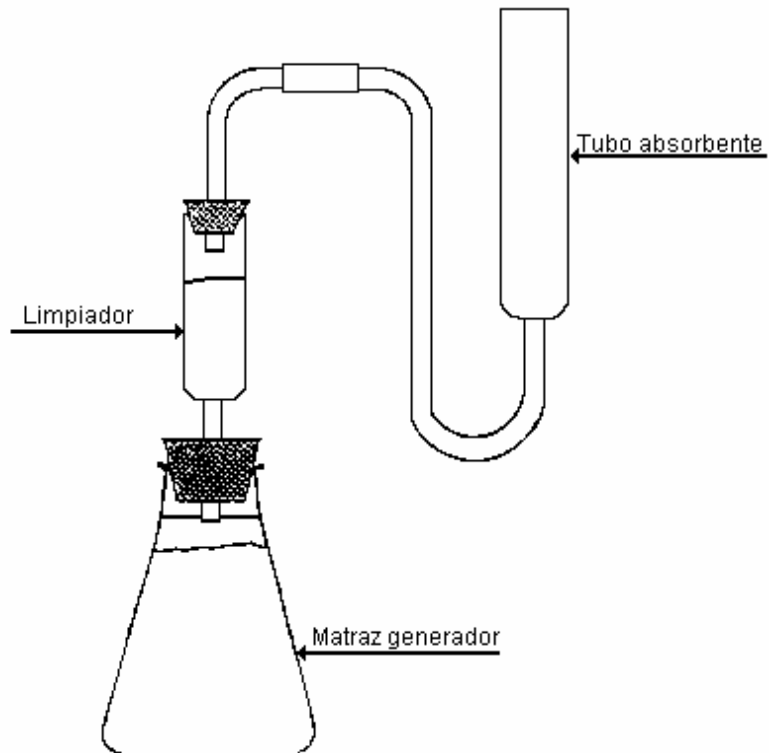
Espectrofotómetro para usarse a 535 nm provisto de un paso de luz de 1 cm ó colorímetro de filtro verde con un intervalo de transmitancia de 530 - 540 nm y celdas de 1 cm Generador Gutzeit de arsina y tubo de absorción (Figura No. 1).

Fibra de vidrio

Material común de laboratorio

Aparato generador de arsina

Aparato generador de arsina



5.4 Reactivos

5.4.1 Acido clorhídrico (HCl) concentrado

5.4.2 Solución de yoduro de potasio (KI)

Disolver 15 g de KI en 100 ml de agua, guardar la solución en frascos de color ámbar, con tapón esmerilado.

5.4.3 Solución de cloruro estanoso (SnCl_2)

Disolver 40 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (exento de arsénico) en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado.

5.4.4 Solución de acetato de plomo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

Disolver 10 g de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua.

5.4.5 Solución de dietil ditio carbamato de plata $\text{AgSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Disolver 1 g de $\text{AgSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en 200 ml de piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), guardar esta solución en frascos de color ámbar.

5.4.6 Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1 N

Disolver 40 g de NaOH en agua y aforar a 1 litro.

5.4.7 Granalla de zinc de 20 a 30 mallas libre de arsénico.

5.4.8 Solución madre de arsénico

Disolver 1,320 g de trióxido de arsénico (As₂O₃) en 100 ml de NaOH 1 N y aforar a 1 litro, 1,0 ml de esta solución equivale a 1,00 mg de arsénico.

5.4.9 Solución intermedia de arsénico

Disolver 5,0 ml de la solución madre en 500 ml con agua: 1,0 ml de esta solución equivale a 10,0 µg de arsénico.

5.4.10 Solución patrón de arsénico.

Diluir 10,0 ml de la solución intermedia y aforar a 100 ml con agua; 1,0 ml de esta solución equivale a 1,0 µg de arsénico.

5.5 Preparación de la curva de calibración

Tomar volúmenes de la solución patrón (5.4.10) como se muestra en la tabla 1, diluir con agua a 35 ml tratarlas como se describen en el punto 5.6 y graficar las lecturas obtenidas contra las concentraciones de arsénico.

Tabla 1

ml de la solución patrón µg de arsénico

0,0 0,0

0,1 0,1

0,5 0,5

1,0 1,0

2,0 2,0

5,0 5,0

10,0 10,0

5.6 Procedimiento

Tomar 35 ml de muestra o una alícuota y pasarla al frasco generador, agregar 5 ml de HCl concentrado y agitar cuidadosamente.

Agregar 2 ml de la solución de KI y 0,4 ml de la solución de SnCl₂. Agitar cuidadosamente. Dejar reposar 15 minutos para que el arsénico se reduzca a estado trivalente.

Impregnar la fibra de vidrio con la solución de acetato de plomo y colocarla en el limpiador.

Montar el aparato generador de arsina. Medir con pipeta 4,0 ml del reactivo de dietil ditio carbamato de plata en el tubo absorbente.

Agregar 3 g de zinc metálico al frasco generador e inmediatamente conectarlo al tubo limpiador asegurándose que estén herméticamente unidos.

Dejar durante 30 minutos que se genere la arsina, calentando los primeros 15 minutos de 303 K a 308 K (30 a 35 °C) (en el tubo absorbedor debe burbujear la arsina, si no hay burbujeo, verificar todas las conexiones), enfriar gradualmente el matraz generador.

Vertir la solución del tubo absorbedor a una celda y medir la absorbancia de la solución a 535 nm usando un testigo como referencia.

Las celdas deben estar perfectamente limpias y libres de rayaduras, deben enjuagarse con la solución que se va analizar.

Nota: El testigo se corre como las muestras, pero únicamente con agua.

5.7 Cálculos

Las concentraciones de arsénico se calculan por medio de la siguiente fórmula.

$$C = \frac{A}{V}$$

En donde:

C = concentración de arsénico, en mg/l

A = cantidad de arsénico en la curva, en μg

V = volumen de la muestra, en ml

6. Determinación de cianuros (método del electrodo de ion selectivo)

6.1 Fundamento

Después de un tratamiento preliminar de la muestra por destilación, el cianuro alcalino obtenido puede ser determinado potenciométricamente usando un electrodo de ión selectivo para cianuros en combinación con un electrodo de referencia, en un potenciómetro con escala expandida en milivolts o en un ión analizador para cianuros. Este método puede ser usado para un rango de concentración de 0,05 a 10 mg CN⁻/l.

6.2 Interferencias

Los agentes oxidantes pueden destruir la mayoría de los cianuros durante el almacenamiento y la manipulación.

El sulfuro destilará junto con el cianuro y, por consiguiente, afectará los procedimientos colorimétrico y titulométrico. Pruébese la muestra y sepárese el sulfuro conforme se describe anteriormente. Tratar 25 ml más de muestra que la requerida, para proveer un volumen suficiente de filtrado.

Los ácidos grasos que destilan y forman jabones bajo condiciones de titulación del indicador. Sepárense los ácidos grasos por extracción. Acidificar la muestra con ácido acético (1 + 9) a pH 6 - 7,0 (Precaución. Llevar a cabo la operación bajo una campana y tan rápida como sea posible). Extraer inmediatamente con isooctano, hexano o cloroformo (el orden preferencial es el enlistado). Utilizar un volumen de disolvente igual al 20% del volumen de la muestra. Generalmente una extracción es suficiente para reducir la concentración de ácidos grasos abajo de los niveles de interferencia. Evítense las extracciones múltiples o un tiempo de contacto prolongado a valores bajos de pH para minimizar la pérdida de HCN. Cuando la extracción se haya completado, elevar inmediatamente el valor de pH arriba de 12 con solución de NaOH.

Una elevada concentración de carbonato puede afectar la destilación causando gasificación excesiva cuando se añade el ácido. El dióxido de carbono (CO₂) liberado puede reducir significativamente el contenido de NaOH en el absorbedor.

Cuando se muestreen efluentes tales como desechos de gasificación de carbón, aguas de lavado de emisiones atmosféricas y otros desechos con alto contenido de carbonatos, utilizar cal hidratada para estabilizar la muestra; añadir lentamente y agitando para elevar el pH de 12 a 12,5. Decantar la muestra a un matraz una vez que el precipitado se haya asentado.

Otras posibles interferencias incluyen sustancias que ocasionen coloración o turbiedad. En la mayoría de los casos, desaparecen con la destilación.

6.2.1 El tratamiento preliminar varía de acuerdo con la sustancia interferente que esté presente.

Precaución: Tener cuidado al manejar las muestras de cianuro, debido a su toxicidad. Llevar a cabo el análisis bajo campana u otra área bien ventilada.

Evítese el contacto, inhalación o ingestión.

Los sulfuros, ácidos grasos y agentes oxidantes se eliminan por procedimientos especiales. La mayoría de otras sustancias se quitan por destilación.

6.2.2 Destilación de la muestra.

El ácido cianídrico (HCN) se libera de la muestra acidificada por destilación y purgado con aire. El HCN gaseoso se recolecta pasándolo a través de una solución absorbente de NaOH. La solución de cianuro se determina por un procedimiento potenciométrico.

6.2.2.1 Aparato

El aparato se muestra en la figura 2. Incluye:

Matraz de destilación. "Claisen" o similar. Capacidad de 1 l, con tubo de entrada y aditamento para un condensador enfriado por agua.

Absorbedor de gas. Con un tubo dispersor de gas equipado con salida provista de un filtro de porosidad media.

Elemento de calentamiento ajustable.

Juntas de vidrio ST. Recubiertas con teflón o con un lubricante apropiado para el matraz de destilación y el condensador. Pueden usarse también juntas de hule.

6.2.2.2 Reactivos

Solución de hidróxido de sodio (NaOH)

Disolver 40 g de NaOH en agua y diluir a 1 l

Solución de cloruro de magnesio (MgCl₂)

Disolver 510 g de MgCl₂ · 6H₂O en agua y diluir a 1 l

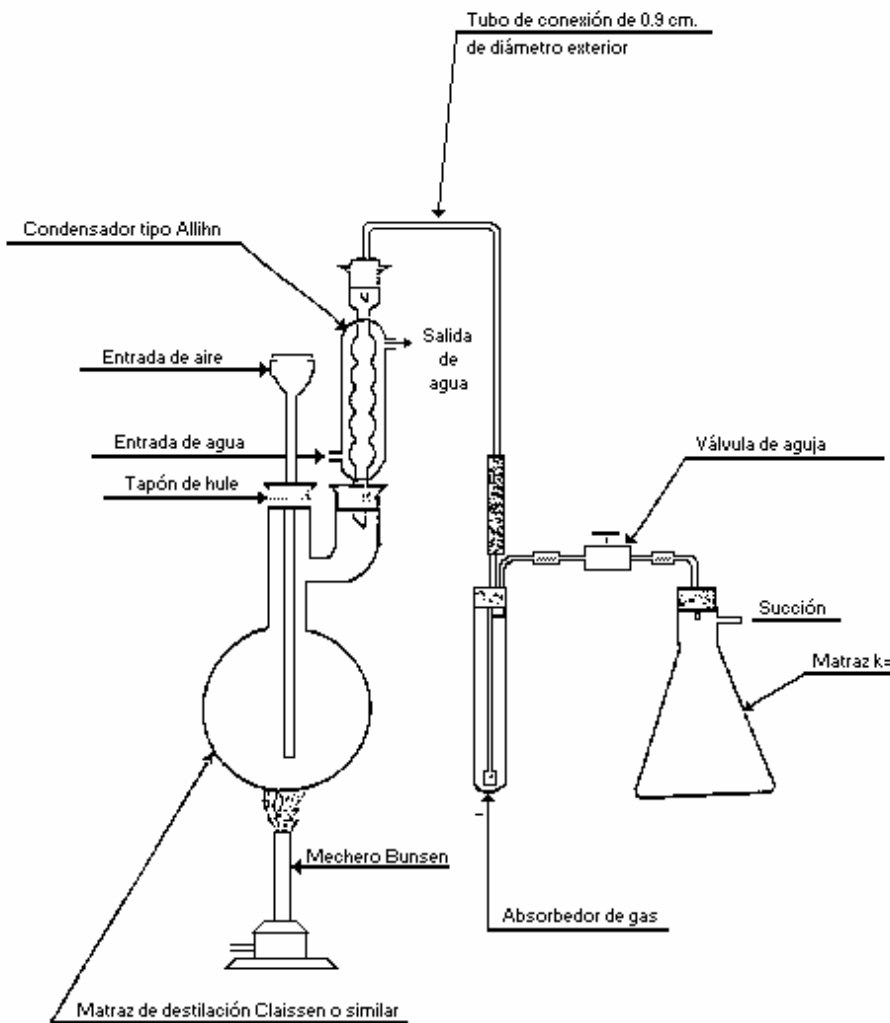
Solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1:1

Carbonato de plomo (PbCO₃) en polvo

Acido sulfámico (NH₂ SO₃ H)

Aparato para destilación de cianuros

Aparato para destilación de cianuros



6.2.2.3 Procedimiento

Añadir 500 ml de la muestra, conteniendo no más de 100 mg CN/l (dilúyase si es necesario con agua) al matraz de destilación.

Añadir 50 ml de solución de NaOH al lavador de gases y diluir, si es necesario con agua, para obtener una profundidad adecuada de líquido en el absorbedor. Conectar el tren, consistente en la entrada de aire del matraz de destilación, el matraz, condensador, lavador de gases, trampa de succión y aspirador. Ajustar la succión de modo que entre aproximadamente una burbuja de aire/segundo al matraz de ebullición. Este flujo de aire acarreará el HCN del matraz al absorbedor y normalmente evitará la inversión del flujo de HCN a través de la entrada de aire. Si este flujo de aire no evita la inversión del flujo en el tubo de entrada del destilado incrementarlo a 2 burbujas de aire/segundo. Observar la velocidad de la purga de aire en el absorbedor, dado que el nivel del líquido no debe aumentar a más de 6,5 mm - 10 mm. Mantener el flujo de aire durante toda la reacción.

Añadir 50 ml de solución de ácido sulfúrico (1 + 1) a través del tubo de entrada de aire. Enjuagar el tubo con agua y permitir que el aire mezcle el contenido del matraz durante 3 minutos. Añadir 20 ml de reactivo de $MgCl_2$ a través de la entrada de aire y lavar con una corriente de agua. Puede formarse un precipitado que se disolverá al calentar.

Calentar a ebullición rápida, no se debe permitir que el condensador se inunde o que los vapores se eleven más allá de la parte media del condensador. El nivel de reflujo adecuado es de 40 a 50 gotas/minuto. Reflujar cuando menos durante 1 hora. Quitar el calentamiento pero mantener el flujo de aire. Enfriar durante 15 minutos y drenar el contenido del lavador de gases en un frasco aparte. Enjuagar el tubo conector entre el condensador y el lavador de gases con agua, añadir el agua al líquido drenado y diluir a 250 ml en un matraz volumétrico.

La destilación da recuperación cuantitativa aún de los cianuros refractarios tales como los complejos de hierro. Para obtener la recuperación completa del cianuro de cobalto emplear un pretratamiento con radiación ultravioleta. Si se sospecha una recuperación incompleta, destilar nuevamente colocando una nueva carga de NaOH en el lavador de gases y reflujar durante una hora más. El cianuro del segundo reflujo, si existe, indicará la totalidad de la recuperación.

Como medida de control de calidad, probar periódicamente el aparato, reactivos y otras variables potenciales en el ámbito de concentración de interés. Por ejemplo, debe obtenerse un mínimo de recuperación de 98% para un estándar de 1 mg CN/l.

6.3 Material

Balanza analítica con sensibilidad $\pm 0,1$ mg

Potenciómetro con escala expandida o ionizador

Electrodo de ión selectivo para cianuros

Electrodo de referencia de doble junta

Agitador magnético con barra cubierta de teflón

Matraces volumétricos de 100 y 1000 ml

Microbureta de Koch

Material común de laboratorio

6.4 Reactivos

Solución diluida de hidróxido de sodio (NaOH)

Disolver 1,6 g de hidróxido de sodio en agua y diluir a 1000 ml

Cianuro de potasio (KCN)

Solución stock estándar de cianuro de potasio

Disolver 1,6 g de hidróxido de sodio y 2,51 g de cianuro de potasio en un matraz volumétrico de 1000 ml con agua y llevar a volumen. 1 ml = 1 mg CN⁻

Precaución: El cianuro de potasio es altamente tóxico, evitar el contacto o su inhalación.

Estandarizar esta solución con una solución de nitrato de plata, tomando 25 ml de la solución de cianuro, diluir a 100 ml usando la solución diluida de hidróxido de sodio y titular con la solución de nitrato de plata.

Esta solución deberá estandarizarse semanalmente ya que puede sufrir degradaciones.

Solución estándar de nitrato de plata (Ag NO₃)

Disolver 3,27 g de nitrato de plata en un matraz volumétrico de 1000 ml con agua y llevar a volumen.

Estandarizar esta solución con una solución estándar de cloruro de sodio, usando el método argentométrico con cromato de potasio como indicador.

Solución estándar de cianuro de potasio

De acuerdo a la valoración obtenida anteriormente calcular el volumen de la solución stock de cianuro de potasio (aproximadamente 25 ml), diluir en un matraz volumétrico de 100 ml con solución diluida de hidróxido de sodio y llevar al volumen. Mezclar muy bien. 1 ml = 25 mg CN⁻

Solución estándar diluida de cianuro de potasio

Diluir 100 ml de la solución anterior en un matraz volumétrico de 1000 ml con solución diluida de hidróxido de sodio y llevar al volumen. 1 ml = 2,5 mg de CN⁻

(Preparar esta solución diariamente y guardarla en un frasco de vidrio ámbar con tapón esmerilado).

Solución de nitrato de potasio (K NO₃)

Disolver 100 g de nitrato de potasio en agua y diluir a 1000 ml. Ajustar el pH a 12 con hidróxido de potasio. Esta es la solución de llenado del electrodo de referencia.

6.5 Procedimiento

6.5.1 Preparación de la curva de calibración

Empleando una microbureta de Kock, con la solución estándar diluida de cianuro de potasio preparar 4 o más diluciones que contengan 2,5; 0,250; 0,125 y 0,025 µg CN⁻/ml, en solución diluida de hidróxido de sodio.

Transferir aproximadamente 100 ml de cada una de estas soluciones en un recipiente de 250 ml, preenjuagado con una pequeña porción de la solución que se va a analizar.

Sumergir los electrodos, mezclar bien con el agitador magnético a 25° C, deberá mantenerse siempre la misma velocidad de agitación para todas las lecturas (estándares y muestras).

Siempre se debe trabajar de la concentración más baja a la más alta a causa de que el equilibrio se alcanza más lentamente. Después de que se alcance el equilibrio (al menos 5 minutos pero no más de 10 minutos) registrar las lecturas de potenciales (milivolts). Después de efectuar las mediciones retirar los electrodos y sumergirlos en agua.

Precaución: La membrana del electrodo se disuelve en soluciones de concentraciones mayores de 25 µg CN⁻/ml. No usarlo en soluciones arriba de esta concentración.

Graficar en papel semilogarítmico, la concentración del ión cianuro sobre el eje logarítmico contra el potencial desarrollado por la solución sobre el eje lineal. Una línea recta con pendientes de aproximadamente 59 milivolts por decena, indica que el instrumento y electrodos están operando apropiadamente.

Registrar la pendiente de la línea obtenida (milivolts/decena de concentración). Puede existir poca variación de la pendiente desde un valor teórico de 59,2 milivolts/decena causadas por las variaciones de manufactura y de potenciales de los electrodos de referencia.

La pendiente debe ser una línea recta y esta es la base para calcular la concentración de la muestra. Seguir las instrucciones del fabricante para aparatos de medición de lectura directa (ión analizador)

6.5.2 Medición de la muestra

Colocar 100 ml del destilado alcalino o una porción diluida a 100 ml con solución de hidróxido de sodio dentro de un recipiente de 250 ml, cuando se miden concentraciones bajas de ion cianuro, primero enjuague el recipiente y electrodos con un pequeño volumen de muestra, sumerja los

electrodos para CN⁻ y mezcle con un agitador magnético a la misma velocidad usada para la curva de calibración, después de que alcance el equilibrio (al menos 5 minutos y no más de 10), registrar los valores obtenidos en milivolts en el ion analizador o el encontrado en la gráfica antes elaborada, calcular la concentración como se indicó anteriormente.

6.6 Cálculos

$$\text{mg CN}^-/\text{l} = A \times \frac{100}{X} \times \frac{250}{Y}$$

En donde:

A = $\mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ obtenidos de la gráfica o medidas en el ión analizador

X = ml de la solución de (CN⁻) absorbidos en solución de hidróxido de sodio obtenidos en la destilación

Y = Volumen de la muestra original en ml

7 Determinación de cloro residual (método colorimétrico con N'N'-Dietil-p-fenilendiamina DPD)

7.1 Fundamento

El método emplea un procedimiento colorimétrico con N'N'-Dietil-p-fenilendiamina (DPD) para obtener las lecturas en las diferentes especies en que pueda encontrarse el cloro.

En ausencia del ion yoduro el cloro libre disponible reacciona instantáneamente con el indicador DPD para producir un color rojo. La subsecuente adición de una pequeña cantidad de ion yoduro actúa catalíticamente permitiendo que la monocloramina produzca color. La adición de ión yoduro en exceso provoca una respuesta rápida de la dicloramina y el tricloruro de nitrógeno (NCl₃). Un procedimiento alterno basado en este cambio del orden de adición de reactivos permite la estimación del NCl₃.

7.2 Interferencias

La sustancia interferente más significativa que es probable encontrar en el agua es el manganeso oxidado, para corregir esto deberá colocarse en un tubo de ensaye o en la celda del fotómetro 0,5ml de solución amortiguadora de fosfatos y 0,05ml de la solución de arsenito de sodio, agregar 10ml de la muestra, agitar muy bien y leer inmediatamente, restar este resultado de la lectura A obtenido por el procedimiento 7.6.1.4 que se describe en este método.

Como alternativa para el arsenito de sodio, utilizar una solución de tioacetamida al 0,25%, añadiendo 0,05 ml a 10 ml de la muestra.

Altas concentraciones de cloro combinado se convierten en parte en cloro libre, si éste se va a medir en presencia de cloro combinado en cantidades mayores de 0,5 mg/l, usar la modificación de tioacetamida.

La interferencia producida por cobre hasta aproximadamente 10mg, se elimina con el EDTA incorporado a los reactivos.

El EDTA incrementa la estabilidad de la solución de DPD, retardando el deterioro debido a la oxidación y en la prueba misma da virtualmente una supresión completa de los errores ocasionados por el oxígeno disuelto, al evitar la catálisis de metales traza.

7.3 Material

Equipo fotométrico

Espectrofotómetro para usarse a 515 nm y que suministre un paso de luz de 1 cm o más

Fotómetro de filtro equipado con un filtro que tenga una transmitancia en un rango de 490 a 530 nm y que suministre un paso de luz de 1 cm o más

Usar material de vidrio separado para las determinaciones de cloro libre y combinado (dicloraminas) incluyendo a las celdas del espectrofotómetro, con el objeto de evitar contaminaciones con el yoduro, al efectuar la determinación de cloro libre

7.4 Reactivos

7.4.1 Acido sulfúrico (H₂S₀₄) concentrado, de densidad 1,84 g/ml.

7.4.2 Solución amortiguadora de fosfato

Disolver 24 g de fosfato de sodio dibásico (Na₂HPO₄) anhidro o 60,5 g de fosfato de sodio dibásico dodecahidratado (Na₂HPO₄ 12 . H₂O) y 46 g de fosfato de potasio monobásico (KH₂PO₄) anhidro en agua. Combinar con 100 ml de agua en la que se han disuelto 800mg de sal disódica del ácido etilen diamino tetra acético dihidratado (EDTA). Diluir a 1 litro con agua y añadir 20 mg de cloruro mercúrico (HgCl₂) para evitar el crecimiento de mohos e interferencias en la prueba de cloro libre causadas por cualquier traza de yoduro en los reactivos. PRECAUCION: El HgCl₂ es tóxico, evitar su ingestión.

7.4.3 Solución de indicador de N'N'-dimetil-p-fenilendiamina (DPD).

Disolver 1 g de oxalato de DPD o 1,5 g de sulfato de DPD pentahidratado o 1,1g de sulfato de DPD anhidro en agua que contenga 8 ml de ácido sulfúrico (1+3) y 200 mg de EDTA. Aforar a 1 litro y almacenar en frascos ámbar con tapón esmerilado y desechar cuando se observe decoloración. Renovar la solución después de un mes o cuando se haya decolorado. PRECAUCION: El oxalato es tóxico, evite su ingestión.

7.4.4 Solución titulante estándar de sulfato ferroso amónico (FAS).

Disolver 1,106 g de Fe (NH₄)₂ (S₀₄)₂.6H₂O en agua destilada que contenga 1ml de solución de ácido sulfúrico (1+3) y diluir a 1 litro con agua destilada recientemente hervida y enfriada. Este estándar puede ser usado por un mes.

Valoración

En un matraz Erlenmeyer medir 100 ml de la solución de FAS y adicionar 10 ml de ácido sulfúrico (1+5), 5ml de ácido fosfórico concentrado y 2 ml de solución indicadora al 0,1% de difenilamina sulfonato de bario y titular con solución patrón primario de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) 0,100 N a un punto final de color violeta que persista por 30 segundos.

1 ml=100 mg de Cl como Cl₂

7.4.5 Yoduro de potasio (KI) en cristales

Solución de yoduro de potasio

Disolver 500 mg de KI y diluir a 100 ml con agua destilada recientemente hervida, almacenar en un frasco ámbar con tapón de vidrio de preferencia en el refrigerador, desechar cuando se torne amarilla.

7.4.6 Solución de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) 0,1 N

Disolver 25 g de Na₂S₂O₃. 5H₂O en agua recientemente hervida y diluir a 1 litro, dejándola reposar por lo menos 2 semanas y estandarizarla con dicromato de potasio o diyodato de potasio. Para minimizar la descomposición bacteriana adicionar unos cuantos mililitros de cloroformo (CHCl₃).

7.4.7 Solución estándar de tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃ 0,025 N

De la solución anterior tomar la alícuota correspondiente y diluir a 1 litro con agua destilada. Agregar 4 g de borato de sodio y 10 mg de cloruro mercúrico por 1 litro de solución. Valorar con solución 0,025 N de diiodato de potasio o dicromato de potasio.

7.4.8 Solución indicadora de almidón

A 5 g de almidón soluble agregar una pequeña cantidad de agua fría y moler en un mortero hasta obtener una pasta fina, diluir a 1 litro con agua hirviendo, agitar y dejar reposar toda la noche. Usar el sobrenadante claro, preservar con 1,25 g de ácido salicílico o 4 g de cloruro de zinc.

7.4.9 Difenilamina sulfonato de bario [Ba(C₆H₅NHC₆H₄SO₃)₂]

Disolver 0,1 g de Ba(C₆ H₅ NHC₆ H₄ SO₃)₂ en 100 ml de agua.

7.4.10 Solución de arsenito de sodio (Na AsO₂)

Disolver 5,0 g de Na AsO₂ en agua y diluir a 1 litro Precaución: Tóxico, evite su ingestión.

7.4.11 Solución de tiocetamida (CH₃ CSNH₂)

Disolver 250 mg de CH₃ CSNH₂ en 100 ml de agua

7.4.12 Agua libre de demanda de cloro

Preparar agua libre de demanda de cloro a partir de agua destilada de buena calidad o agua desionizada añadiendo suficiente cloro para dar 5 mg/l de cloro libre residual.

Después de 2 días esta solución debe contener cuando menos 2 mg/l de cloro libre; si no es así, desecharla y obtener agua de mejor calidad. Eliminar el cloro libre remanente colocando el recipiente a la luz solar o, irradiando con una lámpara ultravioleta durante varias horas o pasándola sobre carbón activado.

Después de varias horas, tomar una muestra y medir el cloro total mediante un método colorimétrico utilizando un tubo de Nessler para aumentar la sensibilidad. No usarla hasta que haya sido eliminada la última traza de cloro libre y combinado.

El agua destilada contiene comúnmente amoníaco y puede contener también agentes reductores.

Guardar el agua destilada o desionizada de buena calidad en un recipiente sellado del que pueda obtenerse agua por gravedad. Conectar a la entrada de aire del recipiente una trampa de H₂SO₄, que consiste en un matraz lleno hasta la mitad con solución de H₂SO₄ (1+1), conectado en serie con un tubo de ensayo vacío. Adaptar el matraz y el tubo con tapones, con los tubos de entrada terminando cerca del fondo y los tubos de salida terminando cerca de la boca. Conectar el tubo de salida de la trampa conteniendo H₂SO₄ al recipiente con agua destilada, conectar el tubo de entrada al de salida del tubo de prueba vacío el cual previene la descarga a la atmósfera de H₂SO₄ debido a los cambios de presión inducidos por temperatura. Al almacenarse en este tipo de recipiente, el agua libre de demanda de cloro es estable durante varias semanas, a menos que ocurra un crecimiento bacteriano.

7.5 Procedimiento

Calibración del equipo fotométrico

El instrumento deberá ser calibrado con soluciones de cloro o permanganato de potasio (KMnO₄).

7.5.1 Curva de Calibración

Preparar una curva de calibración a partir de soluciones estándar de cloro entre un rango de concentración de 0,05 a 4,0 mg/l a partir de agua clorada que contenga 100 mg/l y estandarizada como se describe a continuación:

Poner en un matraz de yodo 2 ml de ácido acético y de 10 a 25 ml de agua libre de demanda de cloro, agregar 1 g de yoduro de potasio, adicionar al matraz el volumen apropiado de la solución de cloro. Si se escogió el volumen conveniente se podrá notar que 1ml de la solución titulante de tiosulfato de sodio 0,025 N, es equivalente aproximadamente a 0,9 mg de cloro. Titular con la solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0,025 N hasta que el color amarillo del yodo casi desaparezca. Agregar 1 ó 2 ml de solución indicadora de almidón y continuar titulado hasta que el color azul desaparezca.

Determinar un blanco, tomando un volumen de agua libre de demanda de cloro correspondiente al mismo volumen de la muestra usada en la titulación y adicionando 2,0 ml de ácido acético y 1g de yoduro de potasio.

La titulación del blanco podrá hacerse de 2 formas según corresponda:

7.5.1.1 Si desarrolla color azul, titular con solución 0,025 N de tiosulfato de sodio hasta que el color azul desaparezca, anotar el resultado (B es negativo y se tendrá que restar).

7.5.1.2 Si no desarrolla color azul, titular con solución 0,0282 N de yodo hasta que el color azul aparezca, titular por retroceso con solución 0,025 N de tiosulfato de sodio y anotar el resultado (B es positivo y se tendrá que sumar).

7.6 Cálculos

$$\text{mg Cl como Cl}_2/\text{ml} = (A + B) \times N \times 35,45$$

ml de la muestra

en donde:

N = Normalidad del tiosulfato de sodio

A = ml gastados en la titulación de la muestra

B = ml gastados en la titulación del blanco (los cuales deberán ser sumados o restados como se explicó antes)

7.6.1 Desarrollar color en las soluciones de la curva de la siguiente manera:

7.6.1.1 Con solución de cloro

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, agregar en primer lugar 5 ml de la solución amortiguadora de fosfatos y 5 ml del reactivo indicador de DPD, agregar 100 ml de la solución de cloro que contiene cada uno de los puntos de la curva y mezclar perfectamente. Llenar la celda del fotómetro o del espectrofotómetro y leer el color a 515 nm, regresar el contenido de la celda al matraz y titular con la solución estándar de sulfato ferroso amónico (FAS) como se indicó en 7.4.4.

7.6.1.2 Con solución de permanganato de potasio

Preparar una solución stock disolviendo 894 mg de permanganato de potasio en agua y llevar al aforo a 1000 ml.

En un matraz volumétrico de 100 ml diluir 10,0 ml de la solución stock y llevar al aforo con agua destilada; a su vez tomar 1 ml de esta solución y diluir a 100 ml con agua destilada, se obtiene un equivalente de 1,0 mg/l cuando se efectúa la reacción con la DPD.

Preparar una curva de calibración con solución estándar de permanganato de potasio las cuales cubran un rango de concentración de cloro de 0,05 a 4 mg/l y desarrollar color de la siguiente manera.

En un matraz Erlenmeyer poner inicialmente 5 ml de solución amortiguadora de fosfatos, 5 ml del indicador de DPD y 100 ml de las soluciones de cada uno de los puntos de la curva, mezclar perfectamente. Llevar las celdas del fotómetro o del espectrofotómetro y leer el color a 515 nm.

Regresar el contenido de la celda al matraz y titular con solución estándar el sulfato ferroso amónico (FAS) como se indicó en 7.4.4, obtener todas las lecturas comparando con los patrones de color o con la curva estándar para realizar los cálculos.

7.6.1.3 Procedimiento con la muestra

Volumen de muestra

Usar un volumen de muestra apropiada al fotómetro y al espectrofotómetro.

El siguiente procedimiento se basa en usar volúmenes de 10 ml de muestra, ajustar las cantidades de reactivos proporcionalmente para otros volúmenes de muestra. Cuando el cloro total de una muestra exceda a 4 mg/l diluirla con agua libre de demanda de cloro.

7.6.1.4 Cloro libre

Poner en un tubo de ensayo o en una celda de lectura 0,5 ml de la solución amortiguadora y 0,5 ml de la solución de DPD, adicionar 10 ml de la muestra y mezclar. Leer el color inmediatamente (lectura A).

7.6.1.5 Monocloramina

Continuar con la adición de un cristal pequeño (alrededor de 0,1 mg) de yoduro de potasio. Si se espera encontrar una concentración alta de dicloramina, en lugar de un cristal pequeño, añadir 0,1 ml (2 gotas) de solución (0,1 g en 100 ml) de yoduro de potasio recientemente preparada, mezclar y leer inmediatamente (lectura B).

7.6.1.6 Dicloramina

Continuar con la adición de varios cristales de yoduro de potasio (alrededor de 0,1 g), dejar reposar por 2 minutos y leer el color (lectura C).

7.6.1.7 Tricloruro de nitrógeno

En un primer tubo de ensayo o celda del fotómetro, poner un cristal pequeño (alrededor de 0,1 mg) de yoduro de potasio, añadir 10 ml de la muestra y mezclar. En un segundo tubo o celda agregar 0,5 ml de la solución amortiguadora y 0,5 de la solución de DPD, mezclar y agregar el contenido de este segundo tubo al primer tubo o celda y mezclar. Leer el color inmediatamente (lectura N).

7.6.1.8 Corrección por presencia de cromatos usando tioacetamida.

A 100 ml de la muestra adicionar 0,5 ml de solución de tioacetamida, después de mezclar bien, agregar solución amortiguadora y solución de DPD, mezclar y leer el color inmediatamente (primera lectura).

Adicionar varios cristales de yoduro de potasio (alrededor de 0,1 g) y mezclar para disolver. Dejar reposar alrededor de dos minutos y leer el color (segunda lectura). Restar la primera lectura de la lectura A y la segunda lectura de la lectura C y usar en los cálculos.

7.6.1.9 Cálculos

La concentración de los diferentes componentes del cloro deben calcularse de acuerdo a la tabla 1.

Tabla 1

LECTURA	N CI3 AUSENTE	N CI3 PRESENTE
---------	---------------	----------------

A	Cloro libre	Cloro libre
B-A	NH ₂ Cl	NH ₂ Cl
C-B	NH ₂ Cl	NHCl ₂ + 1/2 NCl ₃
N	Cloro libre + 1/2 NCl ₃	
	2(N-A)NCl ₃	
C-N	NHCl ₂	

En el caso que esté presente la monocloramina con NCl₃ se incluye la lectura N y el NCl₃, se obtiene a partir de 2 (N-B).

8 Determinación de cloruros (método argentométrico)

8.1 Fundamento

La determinación argentométrica de los cloruros se basa en la formación de cromato de plata de color rojizo, esto ocurre cuando se adicionan al agua iones cromato como indicador e iones de plata como reactivo precipitante.

Titulando con una solución valorada de nitrato de plata se determina la cantidad necesaria para precipitar todos los cloruros como cloruro de plata e inmediatamente se observa la formación de cromatos de plata de color rojizo y en ese momento se anota el volumen de solución de nitrato de plata utilizado y se calcula la concentración de cloruros existentes en el agua.

8.2 Interferencias

8.2.1 Ortofosfatos en exceso de 25 mg/l interfieren precipitando como fosfato de plata.

8.2.2 Hierro en exceso de 10 mg/l enmascaran el punto de vire.

8.2.3 Iones sulfuro, sulfito y tiosulfato interfieren pero es posible removerlos por adición de 1 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% y agitar por 1 minuto.

8.2.4 Bromuros, yoduros y cianuros son determinados como cloruros.

8.3 Material

Potenciómetro. En caso de usar el potenciómetro para ajustar el pH no se requiere la solución de fenolftaleína

Material común de laboratorio

8.4 Reactivos

Solución indicadora de cromato de potasio (K₂CrO₄)

Disolver 50 g de K₂CrO₄ en aproximadamente 500 ml de agua. Agregar solución de nitrato de plata hasta que se forme un precipitado rojo. Dejar reposar 12 horas filtrar y diluir con agua.

Solución valorada de nitrato de plata (AgNO₃) 0,0141 N

Disolver 2,395 g de AgNO₃ en agua y aforar a 1000 ml, conservar en frascos color ámbar.

Solución estándar de cloruro de sodio (NaCl) 0,0141 N

Pesar 824,1 mg de NaCl, previamente secado a 413 K (140°C) por dos horas, disolver en agua y aforar a 1000 ml, 1 ml es igual a 0,5 mg de Cl⁻.

Suspensión de hidróxido de aluminio

Disolver 125 g de sulfato de aluminio y potasio, $(\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ o sulfato de aluminio y amonio $(\text{AlNH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua.

Calentar a 333 K (60°C) y agregar 55 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado lentamente con agitación.

Dejar reposar la solución una hora aproximadamente, decantar el agua sobrenadante y lavar con agua, dejar reposar y volver a decantar, repetir el procedimiento anterior hasta que se considere libre de cloruros (aproximadamente 6 veces).

Solución indicadora de fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)

Disolver 0,5 g de fenolftaleína en 50 ml de alcohol etílico y agregar 50 ml de agua. Agregar solución de hidróxido de sodio 0,02 N gota a gota hasta la aparición de una coloración rosa pálido.

Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1 N

Disolver con agua 40 g de NaOH y aforar a 1000 ml.

Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,02 N

Diluir con agua 20 ml de solución de hidróxido de sodio 1 N y aforar a 1000 ml.

Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N

Tomar 30 ml de H_2SO_4 concentrado y diluir a 1 litro.

8.5 Procedimiento

Valoración de la solución de nitrato de plata 0,0141 N

Medir un volumen de 10 a 20 ml de solución estándar de cloruro de sodio 0,0141 N.

Agregar agua hasta completar un volumen de 100 ml.

Agregar 1,0 ml de solución indicadora de cromato de potasio.

Titular con la solución de nitrato de plata hasta un vire de amarillo a rojo ladrillo.

Calcular la normalidad de la solución de nitrato de plata por medio de la siguiente fórmula:

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_1 \times N_1}{V_2}$$

En donde:

V_1 = Volumen de solución estándar de cloruro de sodio empleado en la titulación

N_1 = Normalidad de la solución de cloruro de sodio = 0,0141

V_2 = Volumen de la solución de nitrato de plata empleado en la titulación

Nota: Hacer un mínimo de 3 titulaciones y tomar un promedio de las normalidades resultantes.

8.6 Tratamiento preliminar de la muestra.

Si la muestra presenta coloración o turbiedad tal que interfiera con el punto de vire, trátase como sigue:

Tomar 100 ml de suspensión de hidróxido de aluminio.

Agitar y dejar reposar hasta sedimentación del precipitado.

Filtrar con papel filtro utilizando un embudo de vidrio. Lavar el precipitado y mezclar esta agua con el filtrado.

En caso necesario repetir el procedimiento anterior.

Aforar con agua a 100 ml

8.7 Análisis de la muestra

Tomar 100 ml de muestra o una alícuota diluida a 100 ml³ con agua.

Ajustar el pH de la muestra entre 7 y 10 con ácido sulfúrico 1 N o hidróxido de sodio 1 N, utilizando un potenciómetro o solución de fenoltáleina.

Agregar 1.0 ml de solución indicadora de cromato de potasio.

Titular con la solución valorada de nitrato de plata hasta el vire de amarillo a rojo ladrillo.

Analizar un testigo con agua en la misma forma que las muestras.

0.0.

0

8.8 Cálculos

La concentración de cloruros se determina por medio de la siguientes fórmula:

$$\text{mg/l Cl}^- = (A - B) \times N \times 35450$$

V

En donde:

A = Volumen en ml de solución de nitrato de plata empleados en titulación de la muestra

B = Volumen en ml de solución de nitrato de plata empleados en la titulación del testigo

V = Volumen de la muestra en ml tomados para la determinación

N = Normalidad del nitrato de plata

9 Determinación de dureza total (método del EDTA)

9.1 Fundamento

Este método emplea como indicador el negro de eriocromo T, el cual al ser agregado a una solución que contenga iones calcio y magnesio, reacciona formando complejos de un color rojo vino. Después se adiciona la solución de EDTA que remueve los iones calcio y magnesio de los complejos coloridos formando complejos solubles. Cuando ha sido agregada suficiente solución de EDTA, para liberar todos los iones calcio y magnesio, el indicador regresa a su color azul original.

9.2 Material

Medidor de pH

Material común de laboratorio

9.3 Reactivos

9.3.1 Solución amortiguadora

Puede prepararse por cualquiera de los dos procedimientos siguientes:

9.3.1.1 Disolver 16,9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 143 ml de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH), agregar 1,25 g de sal EDTA de magnesio y diluir a 250 ml con agua.

9.3.1.2 Disolver 1,179 g de la sal disódica dihidratada del ácido etilen diamino tetra acético y 780 mg de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) ó 644 mg de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 50 ml de agua.

9.3.1.3 Mezclar las dos soluciones y aforar a 250 ml con agua. Guardar en un recipiente de plástico o de vidrio resistente, herméticamente cerrado para evitar pérdida de NH_3 ó entrada de CO_2 . Renovar mensualmente. Desechar la solución cuando al agregar a la muestra 1 ó 2 ml no se logre al final de la titulación un pH de $10,0 \pm 0,1$.

9.3.2 Indicador negro de eriocromo T

Puede prepararse por cualquiera de los procedimientos siguientes:

9.3.2.1 Mezclar 0,5 g del indicador negro de eriocromo T; (sal sódica del ácido sulfónico 1 - (1 - hidroxilo -2 -naftilazo) -5 -nitro -2 -naftol -4), con 4,5 g de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$).

Disolver esta mezcla en 100 ml de alcohol etílico al 95% ó alcohol isopropílico.

9.3.2.2 Mezclar 0,5 g del indicador con 100 g de NaCl para una mezcla seca en polvo.

9.3.2.3 Mezclar de 0,5 a 1,0 g del indicador en 100 g de un solvente apropiado tal como el 2, 2',2" - nitrilo trietanol (llamado también trietanol amina) ó 2 -metoxy etanol (llamado también eter monometílico de etilén glicol).

9.3.3 Solución estándar de EDTA 0,01 M

Pesar 3,723 g de sal disódica dihidratada de etilen diamino tetra acetato, también llamada sal ácida de etilen dinitrilo tetra acético disódico, EDTA, ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), EDTA, disolver en agua y aforar a 1000 ml.

9.4 Procedimiento

9.4.1 Valoración de la solución de EDTA

Tomar 10,0 ml de la solución estándar de carbonato de calcio y diluir a 50 ml con agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 250 ml.

Agregar de 1 a 2 ml de la solución amortiguadora (el necesario para llevar la solución a un pH de $10,0 \pm 0,1$).

Agregar de 1 a 2 gotas o una cantidad adecuada del indicador en polvo de negro de eriocromo T.

Titular con la solución estándar de EDTA, con agitación continua, hasta el vire rojo-azul.

Nota: Con el objeto de lograr un vire preciso en la titulación, se sugiere empezar a titular con aproximadamente 25 ml de la solución diluida de carbonato de calcio y una vez logrado el vire, agregar un exceso de titulante, añadir el resto de la solución y terminar la titulación.

Calcular el factor F con la fórmula siguiente:

$F = \text{mg de CaCO}_3 \text{ en la solución titulada}$

$\text{ml de solución de EDTA, empleada en la titulación.}$

Efectuar un mínimo de 3 titulaciones y calcular un factor promedio.

9.4.2 Determinación en la muestra

Tomar 50 ml de la muestra o alícuota llevada a 50 ml con agua (se recomienda que el volumen de muestra a tomar no gaste más de 15 ml de solución de EDTA).

Ajustar a un pH de $10 \pm 0,1$ adicionando el volumen necesario de solución amortiguadora (generalmente 1 a 2 ml).

Agregar 1 ó 2 gotas de indicador negro de eriocromo T o una cantidad adecuada de la mezcla seca.

Titular con la solución de EDTA hasta el vire rojo-azul. Se recomienda que el tiempo de titulación no pase de 5 minutos desde el ajuste de pH (ver nota del punto 9.4.1).

9.5 Cálculos

La concentración de dureza en mg/l como CaCO_3 se calcula con la siguiente fórmula:

$\text{Dureza total} = V \times 1000 \times F$

M

Donde:

V = ml de solución de EDTA gastados en la titulación

F = Factor de la solución de EDTA determinado en 9.4.1

M = ml de muestra tomada para la titulación

10 Determinación de fenoles (Método espectrofotométrico)

10.1 Fundamento

Los fenoles purificados reaccionan con 4 aminoantipirina a un pH de $10 \pm 0,2$ en presencia de ferricianuro de potasio para formar una anilina de antipirina, esta anilina es extraída de la solución acuosa con cloroformo.

10.2 Interferencias

Las aguas residuales domésticas e industriales pueden contener interferencias como bacterias en descomposición fenólica, sustancias oxidantes, reductoras y valores alcalinos de pH.

La oxidación química, bioquímica y la degradación biológica de los fenoles es inhibida por la adición de sulfato de cobre pentahidratado.

10.3 Material

Aparato de destilación que consta de un matraz de destilación de un litro con un condensador Graham.

Espectrofotómetro para usarse a 460 nm con un paso de luz de 1 cm

Potenciómetro con escala de 0-14

Embudo Buchner

Papel filtro, whatman No. 40

Material común de laboratorio

10.4 Reactivos

10.4.1 Solución de sulfato de cobre (CuSO_4)

Disolver 100 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua y diluir a un litro.

10.4.2 Solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) 1:9

Diluir 10 ml de H_3PO_4 al 85% con 9 ml de agua.

10.4.3 Indicador de anaranjado de metilo

Disolver 0,5 g de anaranjado de metilo en un litro de agua.

10.4.4 Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N

Diluir 26,6 ml de ácido sulfúrico ($d = 1,84$) con agua y aforar a un litro.

10.4.5 Cloroformo (CHCl_3) o éter etílico (C_2H_5)₂O.

10.4.6 Cloruro de sodio (NaCl).

10.4.7 Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 2,5 N

Disolver 100 g de hidróxido de sodio en agua y aforar a un litro.

10.4.8 Solución de bromato-bromuro 0,1 N

Disolver 2,784 g de bromato de potasio (KBrO_3) en agua, agregar 10 g de bromuro de potasio en cristales (KBr), disolver y diluir hasta un litro.

10.4.9 Acido clorhídrico concentrado (HCl).

10.4.10 Solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,025 N.

Disolver 6,205 g de tiosulfato de sodio en agua recientemente hervida y enfriada y aforar a un litro, agregar 5 ml de cloroformo como preservante.

10.4.11 Solución de cloruro de amonio (NH_4Cl)

Disolver 50 g de cloruro de amonio en agua, diluir a un litro.

10.4.12 Solución de 4 aminoantipirina

Disolver 2 g de 4 aminoantipirina en agua y diluir a 100 ml. Preparar la solución el día en que se va usar.

10.4.13 Solución de ferricianuro de potasio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Disolver 8 g de ferricianuro de potasio en agua y diluir a 100 ml. Filtrar si es necesario.

Preparar la solución cada semana.

10.4.14 Sulfato de sodio anhídrido granular (Na_2SO_4)

10.4.15 Yoduro de potasio en cristales (KI)

10.4.16 Hidróxido de amonio concentrado (NH₄OH)

10.4.17 Solución de almidón

Preparar una suspensión de 5 g de almidón en agua fría y verterla en 800 ml de agua en ebullición, hervir durante 5 minutos con agitación, enfriar y diluir a 1 litro, dejar reposar de 12 a 24 horas. Como preservante se pueden usar 1,25 g de ácido salicílico o unas gotas de tolueno, esta solución debe preservarse de la luz y en refrigeración.

10.4.18 Solución madre de fenol

Disolver 1 g de fenol en agua y diluir a 1 litro.

10.4.18.1 Normalización de la solución madre de fenol.

En un matraz Erlenmeyer, con tapón de vidrio agregar 100 ml de agua, 50 ml de la solución madre de fenol, 10 ml de la solución de bromato-bromuro 0,1 N y 5 ml de HCl concentrado y agitar el matraz suavemente.

Si el color café del bromo no persiste, agregar porciones de 10 ml de solución de bromato-bromuro 0,1 N hasta que persista el color.

Dejar reposar 10 minutos y agregar 1 g de KI.

Preparar un testigo usando agua y los mismos reactivos mencionados anteriormente.

Titular con solución de tiosulfato de sodio 0,025N usando solución de almidón como indicador.

Calcular la concentración de fenol como sigue:

$$F = 7,842 (AB-C)$$

En donde:

F = Concentración de fenol, en mg/l 7,842 = Factor de conversión

A = Volumen de la solución de tiosulfato de sodio 0,025 N para el testigo, en ml

B = Volumen de la solución de bromato-bromuro 0,1 N usado para la muestra y dividido por 10, en ml

C = Volumen de la solución de tiosulfato de sodio 0,025 N para la muestra en ml

10.4.19 Solución intermedia de fenol

Diluir 10 ml de la solución madre en 1 litro de agua, 1 ml de esta solución equivale a 10 µg de fenol. Preparar la solución el día que se va a usar.

10.4.20 Solución patrón de fenol

Diluir 50 ml de la solución intermedia de fenol en 500 ml de agua; 1 ml de esta solución equivale a 1 µg de fenol. La estabilidad de esta solución es de 2 horas.

10.5 Procedimiento

10.5.1 Preparación de la curva de calibración

Tomar diferentes cantidades de la solución patrón de fenol, (ver tabla 1) aforar a 500 ml con agua y tratar los patrones como se indica en 10.5.4 y trazar la gráfica.

TABLA 1

ml tomados de la solución patrón de fenol µg de fenol

0	0
5	5
10	10
20	20
30	30
40	40
50	50

10.5.2 Destilación de la muestra

10.5.2.1 Tomar 500 ml de la muestra en un vaso, llevarla a un pH de 4 aproximadamente con la solución de ácido fosfórico usando indicador de anaranjado de metilo o un potenciómetro, agregar 5 ml de la solución de sulfato de cobre pentahidratado y transferirla al aparato de destilación.

Los fenoles se separan de las impurezas no volátiles, por destilación a una velocidad más o menos constante.

Correr un testigo usando agua y seguir el mismo procedimiento para la muestra.

10.5.2.2 Usar una probeta graduada para recibir el destilado.

10.5.2.3 Destilar 450 ml de la muestra, suspender la destilación y cuando la ebullición cese, esperar de 3 a 5 minutos, agregar 50 ml de agua caliente al matraz de destilación, Continuar la destilación hasta que se hayan colectado un total de 500 ml en la probeta.

10.5.3 Tratamiento para destilados turbios

10.5.3.1 Una sola destilación casi siempre es suficiente para la purificación de la muestra. Ocasionalmente el destilado es turbio, en este caso se vuelve a destilar la muestra como se indica en 10.5.2.

10.5.3.2 Si el destilado continúa turbio aún después de la segunda destilación emplear el siguiente procedimiento.

10.5.3.2.1 Tomar 500 ml de la muestra en un vaso, agregar 4 gotas de indicador de anaranjado de metilo, acidificar con solución de ácido sulfúrico y pasarla a un embudo de separación, agregar 150 g de cloruro de sodio hasta el vire del indicador.

10.5.3.2.2 Agregar 5 porciones de cloroformo y agitar después de cada adición, usando 40 ml en la primera y 25 ml en las 4 últimas.

10.5.3.2.3 Transferir la capa de cloroformo después de cada extracción a un segundo embudo y agregar 3 porciones de solución de hidróxido de sodio 2,5 N, usando 4 ml en la primera y 3 ml en las 2 últimas; agitar después de cada adición.

10.5.3.2.4 Mezclar los extractos alcalinos y calentar en baño maría hasta que el cloroformo sea removido totalmente, enfriar y diluir a 500 ml con agua.

10.5.3.2.5 Destilar nuevamente como se indica en 10.5.2

10.5.4 Tratamiento de la muestra después de destilada.

10.5.4.1 Agregar 10 ml de solución de cloruro de amonio y ajustar el pH a $10 \pm 0,2$ con hidróxido de sodio concentrado. Pasar a un embudo de separación de 1 litro, agregar 3 ml de la solución de 4 aminoantipirina, mezclar bien, agregar 3 ml de la solución de ferricianuro de potasio. Mezclar bien nuevamente y dejar que el color se desarrolle en 3 minutos. La solución debe de estar transparente y ligeramente amarilla.

10.5.4.2 Extraer inmediatamente con 25 ml de cloroformo; agitar el embudo de separación por lo menos 10 veces, dejar que el cloroformo se separe, agitar de nuevo 10 veces y dejar que el cloroformo se vuelva a separar.

10.5.4.3 Filtrar el extracto clorofórmico a través del papel filtro que contenga una capa de 5 g de sulfato de sodio anhidro, con el fin de eliminar la humedad.

10.5.4.4 Colectar el extracto seco en celdas y medir la absorbancia a 460 nm

Las celdas deben estar perfectamente limpias, secas y libres de ralladuras, antes de efectuar la lectura se deben de enjuagar dichas celdas con cloroformo, sujetando el aparato a cero con el testigo y leer en la curva de calibración.

10.6 Cálculos

La concentración de fenoles en aguas se calcula de la siguiente manera:

$F = A$

B

En donde:

F = concentración de fenoles, en mg/l

A = μg de fenol leídos en la curva de calibración

B = volumen de la muestra original, en ml

11. Determinación de Fluoruros

(método del electrodo de ion selectivo)

11.1 Fundamento

El electrodo de fluoruro es un sensor de ion selectivo, el elemento clave en el electrodo de fluoruro, es el cristal de fluoruro de lantano con un potencial establecido por la solución de fluoruro de diferente concentración. El cristal en contacto con la muestra por un lado y por el otro con la solución interna de referencia. La celda sería representada por: $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-(0,3 \text{ M}), \text{F}^-(0,001 \text{ M}) / \text{La F3} / \text{solución de prueba}$.

Prueba/solución de referencia

El electrodo de fluoruro puede ser usado con electrodo de referencia estándar de calomel y en cualquier medidor de pH teniendo una escala expandida en milivolts.

El electrodo de fluoruro mide la actividad del ion fluoruro en la solución, más que la concentración. La actividad en la solución depende de la fuerza iónica total, del pH y de los compuestos complejos de fluoruros. Añadiendo una solución buffer apropiada proporciona la fuerza iónica total uniforme, el pH rompe el efecto de los compuestos complejos de tal manera de que el electrodo mide la concentración.

11.2 Interferencias

Para agua purificada no común existen interferencias en la determinación del ion fluoruro.

Aluminio el más común, hasta 3 mg/l puede ser acomplejado selectivamente. En solución ácida el ion fluoruro F⁻ forma el complejo HF.HF, pero manteniendo el pH arriba de 5 con el buffer, se minimiza esta formación. Así también, en medio alcalino existe interferencia con la determinación. Sin embargo manteniendo el pH con el buffer no ocurren interferencias con el ion hidróxilo.

11.3 Material

Medidor de pH digital o de escala expandida o un medidor de ion selectivo

Electrodo de referencia de tipo manga. No usar electrodos de referencias con punta de fibra por la variación errática a concentraciones bajas

Electrodo de fluoruro

Agitador magnético, con barra recubierta con teflón

Cronómetro

11.4 Reactivos

Solución stock de fluoruros

Disolver 221 mg de fluoruro de sodio anhidro NaF en agua destilada y diluir a 1000 ml, 1 ml=100 µgF⁻

Solución estándar de fluoruros

Diluir 100 ml de la solución stock de fluoruros en 1000 ml de agua destilada, 1,0 ml=10,0 µgF⁻

Buffer de fluoruros

Coloque aproximadamente 500 ml de agua en un vaso de precipitados y agregue 57 ml de ácido acético glacial, 58 g de NaCl y 4,0 g de ácido 1,2 ciclo hexilen diamino tetra acético (CDTA), agite para disolver. Coloque el vaso en un baño de agua fría y agregue lentamente solución de NaOH 6N (alrededor de 125 ml) con agitación hasta que el pH esté entre 5,3 y 5,5. Aforar a 1000 ml con agua en un matraz volumétrico.

11.5 Procedimiento

11.5.1 Calibración del instrumento

Para el rango de 0,2 a 2,0 mg/l de F⁻ no son necesarios ajustes en el instrumento. Para los instrumentos con cero al centro de la escala, ajuste el botón de calibración hasta que 1,0 mg F⁻/l del estándar se lea al centro de la escala (100 mv). Cuando el medidor está en la posición de escala expandida. (Esto no puede ser hecho en algunos medidores que no tienen un control de calibración en milivolts). Cuando se use un medidor de ion selectivo hay que seguir las instrucciones del fabricante.

11.5.2 Preparación del estándar de fluoruro

Preparar una serie de estándares por dilución con agua destilada de 5,0, 10,0 y 20,0 ml de la solución estándar de fluoruros a 100 ml. Estos estándares son equivalentes a 0,5, 1,0 y 2,0 mgF⁻/l.

11.5.3 Tratamiento de estándares y muestras

En un vaso de precipitados de 100 ml, agregue con pipeta volumétrica de 10 a 25 ml de estándar o muestra. Lleve los estándares y la muestra a la misma temperatura, de preferencia la del ambiente del laboratorio, agregue un volumen igual de buffer. El volumen total debe ser suficiente para permitir la inmersión de los electrodos y permitir la operación de la barra de agitación.

11.5.4 Mediciones con el electrodo

Sumerja los electrodos en cada una de las soluciones estándar de fluoruros y mida el potencial desarrollado mientras agita con un agitador magnético. Evite agitar antes de sumergir los electrodos debido a que el aire atrapado alrededor del cristal podría producir lecturas erróneas.

Permita a los electrodos permanecer en la solución por tres minutos o hasta que la lectura sea constante, antes de tomar la lectura final. Retire los electrodos y enjuague con agua destilada y secalos entre muestra y muestra.

Cuando se está usando un medidor de escala expandida o de iones selectivos, recalibre frecuentemente el electrodo para checar su potencial con una solución estándar de 1,0 mg F-/l y ajuste con el control de calibración hasta que el medidor vuelva a dar la lectura anterior.

Si un medidor de lectura directa no es usado, grafique las mediciones del potencial de las soluciones estándar de fluoruros contra concentración, en papel semilogarítmico de dos ciclos, con la concentración más baja en el fondo de la gráfica. Grafique milivolts sobre la abscisa. Las lecturas de los potenciales de las muestras determinan la concentración de fluoruros en la curva realizada con estándares.

El método de adición conocida de estándares sería sustituido por el método de calibración descrito anteriormente.

11.6 Cálculos

$\text{mgF-/l} = \mu\text{g F-}$

ml de muestra

12 Determinación de nitrógeno de nitrato (método (espectrofotométrico ultravioleta)

12.1 Fundamento

La concentración de nitratos en una muestra de agua se determina midiendo la absorbancia en el ámbito de ultravioleta a 220 nm y comparándola con una curva de calibración.

La relación entre absorbancia y concentración es lineal hasta una concentración de 11 mg/l. El mínimo detectable es de 0,01 mg/l.

12.2 Interferencias

Interfiere la materia orgánica disuelta, detergentes, nitritos y cromo hexavalente.

Los nitratos absorben la luz a 220 nm, la materia orgánica absorbe la luz tanto a 220 nm como a 275 nm, por lo que una segunda medición a 275 nm se usa para corregir los valores de nitrógeno de nitratos.

12.3 Material

Espectrofotómetro para usarse a 220 nm y 275 nm con celda de cuarzo de 1 cm o más de paso de luz

Material común de laboratorio

Papel filtro poro fino y filtro de membrana de 0,45 μm

12.4 Reactivos

12.4.1 Solución madre de nitratos

Secar nitrato de potasio (KNO_3) en una estufa a 378 K (105 °C) por 24 horas, enfriar en un desecador. Pesar 0,7218 g de nitrato de potasio anhidro y diluir a 1000 ml con agua destilada. Preservar con 2 ml de cloroformo (CHCl_3); 1 ml = 100 μg N- NO_3^- . Esta solución es estable por seis meses.

12.4.2 Solución patrón de nitrato

Diluir 50 ml de solución madre de nitratos a 500 ml con agua destilada 1 ml = 10 μg N- NO_3^-

12.4.3 Solución de ácido clorhídrico (densidad 1,19 g/ml) 1N

Diluir 83 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl) a 1000 ml con agua.

12.4.4 Curva de calibración

Diluir los siguientes volúmenes de la solución patrón y aforar a 50 ml, 0,0 1,0 3,0 7,0 10,0 15,0 20, 30 y 35 ml obteniéndose las siguientes concentraciones; 0, 0,2, 0,6, 1,4, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0 y 7,0, μg de N- NO_3^- / ml (de 0 a 350 μg de N- NO_3^-).

Añadir 1 ml de solución de HCl 1 N a cada una de las soluciones de la curva y agitar vigorosamente.

Trazar la curva de calibración graficando las absorbancias obtenidas contra las concentraciones correspondientes.

12.5 Procedimiento

Tomar 50 ml de muestra clara, filtrar si es necesario, primero por el papel de poro fino y posteriormente a través del filtro de membrana.

Añadir 1 ml de solución de HCl 1 N y agitar vigorosamente.

Hacer las lecturas de absorbancia en la misma forma que la curva de calibración.

Leer las absorbancias de las muestras a 275 nm, para determinar interferencias debidas a materia orgánica.

12.6 Cálculos

Corrección por materia orgánica disuelta. Restar dos veces la lectura de absorbancia a 275 nm (A_{275}) de la lectura de absorbancia a 220 nm (A_{220}). Si el valor de la lectura a 275 nm es mayor del 10% del valor de la lectura a 220 nm, este método no es aplicable.

$$AC = A_{220} - 2 A_{275}$$

Leer en la curva de calibración la concentración correspondiente a las absorbancias ya corregidas de las muestras y determinar el contenido de nitrógeno de nitratos en μg N- NO_3^- /ml.

En caso de haber trazado la curva de calibración graficando las absorbancias obtenidas contra los μg correspondientes (de 0 a 350 μg), el contenido en μg N- NO_3^- /ml se determina mediante la siguiente fórmula:

$$\mu\text{g N-NO}_3^- / \text{ml} = C$$

V

C = μg leídos de la curva

V = Volumen de muestra en ml para el análisis

13 Determinación de nitrógeno de nitritos

13.1 Fundamento

El principio del método consiste en que los nitritos presentes reaccionan en medio ácido ($\text{pH} = 1,9$ a $2,5$), por diazotación con la sulfanilamida para formar una sal de diazonio, la cual por copulación con el dihidrocloruro de N-(1-Naftil) etilendiamina forma un colorante azóico de color púrpura rojizo que se mide espectrofotométricamente a 543 nm .

13.2 Interferencias

Por su propiedad de precipitación en las condiciones de la prueba, interfieren los iones siguientes:

férrico (Fe^{3+}), mercuroso (Hg^{+}) plata (Ag^{+}), bismuto (Bi^{3+}) antimonioso (Sb^{3+}), plomo (Pb^{2+}), aúrico (Au^{3+}), hexacloroplatinato (PtCl_6^{2-}) y metavanadato (VO_2^{+}). Interfieren el método ciertas sustancias frecuentemente encontradas en muestras de agua, principalmente: cloraminas, tiosulfatos, polifosfatos de sodio.

13.3 Material

Espectrofotómetro o fotocolorímetro con filtro para leer a 543 nm , con celdas de paso de luz de $1,2$ o 10 cm

Potenciómetro

Tubos de Nessler de 50 ml con tapón o matraces volumétricos de 50 ml

Papel filtro de poro medio

Filtro de fibra de vidrio

Material común de laboratorio

13.4 Reactivos

13.4.1 Reactivos para pretratamiento de la muestra:

13.4.1.1 Hidróxido de amonio concentrado ($29\% \text{ m/m}$; $\rho = 0,90 \text{ g/ml}$)

13.4.1.2 Suspensión clarificadora de hidróxido de aluminio y amonio ($\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$) en 1000 ml de agua.

Calentar a 333 K (60°C) y adicionar 55 ml de NH_4OH concentrado, lentamente con agitación, dejar que la mezcla repose 3 horas y decantar. Lavar el precipitado con adiciones sucesivas de agua destilada con mezclado manual y decantación hasta que se encuentre libre de olores amoniacales, decantar la mayor cantidad posible de agua y almacenar la suspensión concentrada en un frasco herméticamente cerrado.

13.4.1.3 Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N

Diluir 30 ml de H_2SO_4 concentrado ($96/98\% \text{ m/m}$; $d = 1,835 \text{ g/ml}$) y aforar a 1000 ml con agua.

13.4.1.4 Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1 N

Pesar 40 g de NaOH ; disolverlo, aforar a 1000 ml con agua.

13.4.1.5 Solución de fenolftaleína

Disolver 0,5 g de sal de fenolftaleína en 50 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y aforar a 100 ml con agua.

13.4.2 Reactivos para desarrollo de color.

13.4.2.1 Acido clorhídrico (HCl) concentrado (37% m/m; d = 1,19 g/ml).

13.4.2.2 Solución de sulfanilamida (NH₂C₆H₄SO₂NH₂); 4 aminobencensulfonamida

Disolver 5,0 g de sulfanilamida en una mezcla de 50% de HCl y 300 ml de agua, aforar a 500 ml con agua. La solución es estable por varios meses.

13.4.2.3 Solución de dihidrocloruro de N-(1-naftil)etilendiamina (C₁₀H₇NHCH₂NH₂.2HCl); NEDA.

Precaución: Este reactivo es tóxico. Debe evitarse su ingestión o contacto con la piel.

<Disolver 500 mg de NEDA y aforar a 500 ml con agua; almacenar en frasco ámbar y poner en refrigeración a 277 K (4°C). Renovar la solución mensualmente o si aparece un color café intenso.

13.4.3 Reactivos para la valoración de soluciones.

13.4.3.1 Acido sulfúrico concentrado (96/98% m/m; d = 1,835 g/l).

13.4.3.2 Solución de oxalato de sodio (Na₂C₂O₄) 0,05 N

Secar aproximadamente 6 g de Na₂C₂O₄ a 378 K (105°C) por lo menos 1 hora; pesar 3,35 g, disolver y aforar a 1000 con agua.

13.4.3.3 Solución de permanganato de potasio (KMnO₄) 0,05 N Disolver 1,60 g de KMnO₄ y aforar a 1000 ml con agua; almacenarlo en frasco ámbar.

Valoración de la solución:

Medir 25 ml de la solución de oxalato de sodio, agregar 10 ml de H₂SO₄, calentar 353 K (80° C), titular con la solución de KMnO₄ hasta la obtención de un color rosa tenue estable por 30 segundos.

Calcular la concentración de KMnO₄ (N₁) con la siguiente ecuación:

$$N_1 = V_2 \cdot N_2$$

V₁

En donde:

V₁ = Volumen de la solución de KMnO₄ en ml, gastado en la titulación

V₂ = Volumen de la solución de Na₂C₂O₄ (25 ml)

N₂ = Concentración de la solución de Na₂C₂O₄ (0,05 N)

Nota: Para simplicidad en los cálculos, la concentración de las soluciones se expresa como normalidad (N); la equivalencia con la concentración molar (mol/l) empleada en el Sistema Internacional de Unidades debe involucrar la estequiometría de la reacción de óxido-reducción que se realiza:



13.4.4 Reactivos para la curva de calibración

13.4.4.1 Solución madre de nitritos (250 mg/l)

Secar aproximadamente 5 g de nitrito de sodio (NaNO_2) por lo menos 2 horas a 378 K (105°C); pesar 1,2320 g de este reactivo, disolverlo y aforar a 1000 ml con agua.

Preservar con 1 ml de cloroformo.

1 ml = 250 mg de N- NO_2

Valoración de la solución:

Tomar 50 ml de la solución de KMnO_4 ; transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 ml, agregar 5 ml de H_2SO_4 y 50 ml de la solución madre de nitritos de tal forma que la pipeta descarge bajo la superficie de la solución en el matraz, agitar y calentar hasta 353 K (80°C), titular con la solución de oxalato de sodio hasta decoloración; retitular el exceso de oxalato con la solución de KMnO_4 hasta la obtención de un color rosa tenue estable por 30 segundos.

Calcular la concentración de la solución madre de nitritos (C_0) en mg/l con la siguiente ecuación:

$$C_0 = (V_1N_1 - V_2N_2) \times 7 \times 1000$$

V_3

En donde:

N_1 = Concentración de la solución de KMnO_4 (0,05 N)

N_2 = Concentración de la solución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,05 N)

V_1 = Volumen de solución de KMnO_4 adicionado para la valoración de 50 ml, más el volumen empleado en la retitulación

V_2 = Volumen de la solución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ gastado en la valoración de ml

V_3 = Volumen de la solución madre de nitritos que se valora (50 ml)

7 = Peso equivalente del nitrógeno

1000 = factor de conversión

13.4.4.2 Solución intermedia de nitritos (50 mg/l)

Calcular el volumen (V) de la solución madre de nitritos de manera que la alícuota contenga 12,5 mg de nitrógeno de nitritos, requerido para la solución intermedia por medio de la siguiente ecuación:

12,5

$V = C_0$

En donde:

C_0 = Concentración de la solución madre de nitritos en mg/l. Medir con bureta el volumen calculado (V) (aproximadamente 50 ml) de la solución madre de nitritos, diluir y aforar a 250 ml con agua

1 ml = 50 mg de N- NO_2

Nota: Esta solución debe ser preparada momentos antes de utilizarse.

13.5 Procedimiento

13.5.1 Pretratamiento de la porción de muestra

La muestra debe estar libre de turbiedad y color; para lograr esto, pasarla a través de un filtro de vidrio o adicionar 2 ml o la cantidad necesaria de suspensión clarificadora a aproximadamente 100 ml de muestra con agitación y filtrar a través de papel de poro medio, si existe color en la muestra, continuar con el procedimiento y efectuar la corrección por color establecida en 13.5.6.

13.5.2 Porción de muestra

De la disolución obtenida en 13.5.1, tomar una porción de muestra, dependiendo del contenido esperado de nitritos según la tabla 1.

Tabla 1

Contenido esperado de N-NO ₂ mg/l	Alícuota de muestra ml
0,05	40,0
0,10	25,0
0,50	10,0
1,00	5,0

Proceder con la determinación como se indica en 13.5.

13.5.3 Prueba blanco

Correr un blanco de reactivos empleando agua en lugar de la muestra durante el procedimiento.

13.5.4 Curva de calibración

13.5.4.1 Tomar una serie de patrones en los tubos de Nessler como se indica en la tabla 2.

Tabla 2

TUBO	Volumen de solución patrón de nitritos (ml)	µg de N-NO ₂ ³
0	0,00	0,00
1	0,10	0,05
2	0,20	0,10
3	0,40	0,20
4	0,60	0,30
5	1,00	0,50
6	2,00	1,00
7	2,50	1,25
8	4,00	2,00
9	6,00	3,00
10	10,00	5,00
11	12,00	6,00
12	15,00	7,50

13	18,00	9,00
14	20,00	10,0 ³
15	22,00	11,0 ³
6	25,00	12,50

Nota. Correr un mínimo de 10 patrones eligiéndolos de acuerdo a la concentración de nitritos esperada de la muestra.

13.5.4.2 Una vez tomados los patrones, realizar la determinación de nitrógeno de nitritos a partir de 13.5.5.2

13.5.4.3 Ajustar por el método de mínimos cuadrados las absorbancias leídas.

13.5.4.4 Graficar en papel milimétrico los microgramos de N-N02 contra las absorbancias ajustadas y trazar la recta más probable.

13.5.5 Determinación

13.5.5.1 Transferir la porción de muestra a un tubo de Nessler o a un matraz volumétrico de 50 ml. Neutralizar a un pH aproximado de 7,0 con las soluciones de H2S04 utilizando potenciómetro o fenolftaleína como indicador.

13.5.5.2 Adicionar 1 ml de solución de sulfanilamida; agitar varias veces el tubo de Nessler.

13.5.5.3 Permitir que la mezcla reaccione por más de 2 minutos pero no más de 8 minutos.

13.5.5.4 Adicionar 1 ml de NEDA agitar varias veces el tubo de Nessler. Revisar que el pH esté entre 1,9 y 2,5.

13.5.5.5 Aforar a 50 ml, dejar reposar por lo menos 10 minutos pero no más de 1 hora, la presencia de nitritos desarrolla una coloración púrpura rojizo.

13.5.5.6 Leer en el espectrofotómetro la absorbancia de la solución a 543 nm. Utilizar la celda adecuada según la tabla 3.

Tabla 3

Longitud de paso de luz de las celdas (cm)	Concentración de N-N02 (µg/l)
1	2-250
2	2-260
10	2

13.5.6 Corrección por color

Si el color de la muestra pretratada persiste, puede interferir con la medición de la absorbancia, tratar otro volumen igual de muestra como se describe en 13.5.2. En lugar de agregar las soluciones de sulfanilamida y NEDA, adicionar 1 ml de HCl al 10% y leer la absorbancia (Ac).

Nota: Se recomienda preparar blancos, patrones y muestras, mínimo, por duplicado.

13.6 Cálculos

Corregir la absorbancia de la muestra por medio de la ecuación:

$$A = AM - AB - AC$$

En donde:

A = Absorbancia corregida

AM = Absorbancia de la muestra determinada

AB = Absorbancia del blanco (8,3)

AC = Absorbancia de la muestra empleada para corrección de color 13.5.6 en caso de muestras incoloras AC = 0

Obtener los μg de N-N02 (m) interpolando en la curva de calibración usando la absorbancia (A)

Calcular la concentración con la siguiente fórmula:

$$\text{CN-N02} = \frac{m}{V}$$

V

En donde:

CN-N02 = Concentración de N-N02 en la muestra (mg/l)

m = μg de N-N02 leídos en la curva de calibración (8,4)

V = Volumen de muestra utilizada en ml

Una concentración de 1 mg/l de N-N02 equivale a una concentración de 3,29 mg/l de N02 o a 71,4 $\mu\text{mol/l}$ de nitritos.

Expresar CN-N02 hasta la tercera cifra significativa (0,001mg/l).

14 Determinación de nitrógeno amoniacal, nitrógeno orgánico y total

14.1 Fundamento

Este método se basa en la determinación de la suma del nitrógeno del amoníaco libre y del nitrógeno orgánico, los cuales son convertidos a sulfato de amonio bajo las condiciones de digestión que se describen en este método.

Mediante digestión en presencia del ácido sulfúrico, sulfuro de potasio y sulfato mercúrico, el nitrógeno de compuestos orgánicos es convertido a sulfato de amonio. El amoníaco es destilado en medio alcalino, absorbido en solución de ácido bórico y determinado por titulación.

14.2 Material

Balanza analítica de sensibilidad 0.0001 g

Aparato para la determinación de N2/Kjeldahl

Digestor con sistema de extracción de humos

Destilador con sistema de condensación para mantener la temperatura por abajo de 302 K (29°C)

Matraz Kjeldahl de 800 ml

Material común de laboratorio

14.3 Reactivos

Oxido mercúrico rojo (HgO)

Acido sulfúrico concentrado (K₂SO₄)

Sulfato de potasio (N₂SO₄)

Hidróxido de sodio (NaOH)

Tiosulfato de sodio (Na₂ S₂O₃ . 5H₂O)

Fenolftaleína disódica

Alcohol etílico o isopropanol (C₂H₅OH)

Acido bórico (H₃ BO₃)

Rojo de metilo

Azul de metileno

Tetraborato de sodio (Na₂B₄O₇)

14.3.1 Preparación de soluciones

Solución amortiguadora

Agregar 88 ml de una solución de hidróxido de sodio 0,1 N a 500 ml de solución de tetraborato de sodio (Na₂B₄O₇) 0,025 M y aforar a 1 litro.

Solución de sulfato mercúrico

Disolver 8 g de óxido mercúrico rojo (HgO) en 50 ml de ácido sulfúrico (1,5) y aforar a 100 ml con agua.

Solución de ácido sulfúrico, sulfato mercúrico, sulfato de potasio

Disolver 134 g de sulfato de potasio (K₂SO₄) en 650 ml de agua, agregar 200 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Añadir 25 ml de solución de sulfato mercúrico y aforar a 1 litro. Este reactivo deberá mantenerse a una temperatura mayor de 287 K (14°C) para evitar que cristalice.

Solución de hidróxido de sodio, tiosulfato de sodio

Disolver 500 g de hidróxido de sodio (NaOH) y 25 g de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃ . 5H₂O) en agua y aforar a 1 litro.

Solución indicadora de fenolftaleína

Disolver 5 g de sal de fenolftaleína disódica en agua y aforar a un litro. Si es necesario, añadir hidróxido de sodio 0,02N gota a gota hasta que la solución alcance un ligero color rosado.

Disolver 5 g de sal de fenolftaleína en 500 ml de alcohol etílico al 95% ó isopropanol y aforar a 1 litro con agua. Si es necesario agregar hidróxido de sodio 0,02 N gota a gota hasta que la solución alcance un ligero color rosado.

Solución de ácido sulfúrico 0,02 N

Solución de hidróxido de sodio 6 N

Solución de hidróxido de sodio 0,1 N

Solución de hidróxido de sodio 0,02 N

Solución indicadora mixta

Se mezclan dos volúmenes de rojo de metilo al 0,2% en etanol con un volumen de azul de metileno al 0,2% en etanol. Esta solución debe prepararse por lo menos cada 30 días.

Solución de ácido bórico

Disolver 20 g de ácido bórico (H_3BO_3) en agua, agregar 10 ml de la solución indicadora mixta y aforar a un litro.

14.4 Procedimiento

14.4.1 Nitrógeno amoniacal

Tomar una muestra dependiendo de las concentraciones esperadas de acuerdo a la Tabla 1, diluir con agua hasta 500 ml. Preparar un testigo con 500 ml de agua y darle el mismo tratamiento que a la muestra como sigue:

Añadir 25 ml de la solución amortiguadora de boratos y ajustar el pH a 9,5 con solución de hidróxido de sodio 6,0 N, utilizando potenciómetro o papel indicador para verificar. Transferir la solución a un matraz Kjeldahl.

Conectar el matraz Kjeldahl al bulbo del aparato de destilación; destilar la muestra cuidando que la temperatura del condensador no pase de 302 K (29°C), recolectando el condensado con la punta del tubo del refrigerante sumergido en 50 ml de la solución de ácido bórico del matraz receptor.

La destilación se completa cuando se hayan recolectado 300 ml de destilado aproximadamente, incluyendo los 50 ml de la solución de ácido bórico con la solución indicadora mixta.

Retirar el matraz colector y titular con solución de ácido sulfúrico 0,02 N hasta que la solución vire de un verde esmeralda a un café rojizo.

Tabla 1

Nitrógeno orgánico en muestra	ml de muestra
ml/l de nitrógeno	
0 - 5	500
5 - 10	250
10 - 20	100
20 - 50	50
50 - 100	25

14.4.2 Nitrógeno orgánico

Dejar enfriar el residuo contenido en el matraz Kjeldahl, producto de la destilación. Añadir 50 ml de la solución de ácido sulfúrico-sulfatomecúrico-sulfato de potasio. Conectar al aparato de digestión. Calentar la mezcla en el matraz Kjeldahl a una temperatura que no exceda de 644 K (371°C) hasta que los gases de SO_3 (vapores blancos) sean eliminados y la solución se torne incolora o amarillo

pálido, a partir de este momento se debe efectuar bajo condiciones satisfactorias de ventilación y extracción de gases.

Dejar enfriar la solución, añadir 300 ml de agua y 5 gotas de la solución indicadora de fenolftaleína.

Sostener el matraz en posición ligeramente inclinada y agregar 50 ml aproximadamente de solución de hidróxido de sodio-tiosulfato de sodio con lento escurrimiento por la pared del matraz y sin mezclar, hasta que el matraz de digestión sea conectado al aparato de destilación, procurando formar dos capas.

Conectar inmediatamente el matraz al bulbo del aparato de destilación. Agitar y verificar la alcalinidad de la solución de acuerdo al cambio de color de la misma (de incoloro a rosa). En caso de que no se haya alcanzado la alcalinidad, agregar un exceso de la solución de hidróxido de sodio-tiosulfato de sodio hasta la obtención de una coloración rosa. La muestra se destila cuidando que la temperatura del condensador no pase de 302 K (29°C) recolectando el condensado con la punta del tubo del refrigerante sumergida en 50 ml de la solución de ácido bórico del matraz receptor.

La destilación se completa cuando se hayan recolectado 300 ml de destilado aproximadamente, incluyendo los 50 ml de la solución de ácido bórico con la solución indicadora mixta. Retirar el matraz colector y titular con solución de ácido sulfúrico 0,02 N hasta que la solución vire de un verde esmeralda a un café rojizo.

14.4.3 Nitrógeno total

Esta determinación puede hacerse directamente siguiendo el procedimiento descrito en el punto 14.4.2.

14.5 Cálculos

El nitrógeno amoniacal, orgánico y total en mg/l se calcula con la fórmula siguiente:

$$\text{Nitrógeno total en mg/ml} = (A - B) \times N \times 14 \times 1000$$

V

En donde:

A = Volumen de solución de ácido sulfúrico empleado para titular la muestra, en ml correspondiente al nitrógeno amoniacal, orgánico o total

B = Volumen de solución de ácido sulfúrico empleado para titular el testigo, en ml.

N = Normalidad de la solución de ácido sulfúrico.

V = Volumen de muestra, en ml

14 = Equivalente del nitrógeno

En el caso que B sea mayor que A se repite la prueba, se recomienda emplear mayor volumen de muestra o bien, el nitrógeno total en mg/l = nitrógeno orgánico en mg/l + nitrógeno amoniacal en mg/l.

15 Determinación de oxígeno consumido en medio ácido

Demanda química de oxígeno (DQO)

15.1 Fundamento

El método se basa en una oxidación enérgica de la materia orgánica y de la inorgánica oxidable que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido, con una solución valorada de dicromato

de potasio. El exceso del agente oxidante se titula con una solución valorada de sulfato ferroso amónico en presencia de un complejo ferroso de ortofenantrolina como indicador interno.

15.2 Material

Estufa eléctrica capaz de mantener $378\text{ K} \pm 1\text{K}$ ($105^\circ \pm 1^\circ\text{C}$)

Desecador con gel de sílice como indicador

Balanza analítica con sensibilidad de 0.0001 g

Aparato para reflujo tipo Friedrichs como el que se indica en la figura No. 1 y constituido por:

Un matraz Erlenmeyer de 500 ml con boca esmerilada $24/40$

Un condensador tipo Friedrichs entrada $24/40$

Parrilla de calentamiento capaz de mantener una temperatura que asegure una ebullición del contenido del matraz de reflujo

Material común de laboratorio

15.3 Reactivos

Dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Sulfato ferroso amónico hexahidratado $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Acido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

Indicador de 1,10 fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sulfato de plata (Ag_2SO_4)

Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Sulfato mercurio (HgSO_4)

15.3.1 Preparación de soluciones

Solución de dicromato de potasio $0,25\text{ N}$

Disolver $12,2588\text{ g}$ de dicromato de potasio (previamente secado a $378\text{ K} \pm 1\text{K}$ ($105^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) durante dos horas), aforar con agua a 1000 ml en un matraz volumétrico y homogeneizar.

Solución de dicromato de potasio $0,025\text{ N}$

Transferir con pipeta 100 ml de la solución anterior a un matraz volumétrico, aforar con agua a 1000 ml y homogeneizar.

Solución de sulfato ferroso amónico $0,25\text{ N}$

Disolver $98,0\text{ g}$ de sulfato ferroso amónico en aproximadamente 800 ml de agua, agregar cuidadosamente 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, enfriar, aforar a 1000 ml en un matraz volumétrico y homogeneizar.

Normalización de la solución de sulfato ferroso amónico $0,25\text{ N}$

Tomar 25 ml de la solución de dicromato de potasio $0,25\text{ N}$. Diluir con agua hasta 275 ml agregar cuidadosamente 50 ml de ácido sulfúrico concentrado homogeneizar, enfriar y titular con la solución

de sulfato ferroso amónico 0,25 N utilizando 8 gotas de 1, 10 fenantrolina como indicador hasta el cambio de color del azul verdoso a café rojizo.

Solución de sulfato ferroso amónico 0,25 N

Determinar la masa con aproximación al 0,0001 g de 9,8 g de sulfato ferroso amónico y continuar como se indica en la preparación de la solución anterior.

Normalización de la solución de sulfato ferroso amónico 0,025 N

Tomar 25 ml de solución de dicromato de potasio 0,025 N y titular con sulfato ferroso amónico 0,025 N.

Solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata

Determinar la masa 9,51 g de sulfato de plata y disolverlos en 1000 ml de ácido sulfúrico concentrado. El sulfato de plata requiere un tiempo aproximado de 2 días para su completa disolución, la solución debe mantenerse en la oscuridad para evitar su descomposición.

Solución indicadora de 1,10 fenantrolina

Disolver en agua 1,485 g de 1,10 fenantrolina y 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, aforar a 100 ml y homogeneizar.

15.4 Procedimiento

15.4.1 Para niveles mayores de 50 mg/l de demanda química de oxígeno:

Transferir al matraz Erlenmeyer de 500 ml, una muestra, agregar una cantidad adecuada de sulfato mercúrico y algunas perlas de vidrio.

Añadir 25,0 ml de la solución de dicromato de potasio 0,25 N y mezclar mediante un movimiento circular.

Conectar el matraz Erlenmeyer al condensador y hacer circular el agua de enfriamiento.

Por el extremo superior del condensador agregar lentamente 75 ml de la solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata y agitar con movimiento circular para homogeneizar.

Calentar el matraz que contiene la mezcla y mantener a reflujo durante 2 horas a partir del momento en que empieza la ebullición. Dejar enfriar y lavar el condensador con 25 ml de agua.

Añadir agua por el extremo superior del condensador hasta completar un volumen de aproximadamente 300 ml, retirar el matraz del condensador y enfriar a la temperatura ambiente.

Agregar dos gotas de 1,10 fenantrolina como indicador y titular con la solución valorada de sulfato ferroso amónico 0,25 N hasta el cambio de color azul-verdoso a café rojizo.

Llevar simultáneamente un testigo preparado con 50 ml de agua y todo los reactivos utilizados en el procedimiento.

15.4.2 Para niveles menores de 50 mg/l de demanda química de oxígeno

Se procede como se indica en 15.4.1, pero haciendo uso de las soluciones de dicromato de potasio y sulfato ferroso amónico 0,025 N. El volumen de la muestra que se utilice para niveles inferiores de 50 mg debe ser tal, que la cantidad de dicromato de potasio reducido durante la digestión no exceda del 50%, en caso contrario se debe repetir la determinación con un volumen menor de la muestra.

15.5 Cálculos

La demanda química de oxígeno, expresada en mg/l, se calcula con la siguiente ecuación:

$$DQO = (V1-V2) \times N \times 8 \times 100$$

V3

En donde:

DQO = Demanda química de oxígeno, en mg/l.

V1 = Volumen de la solución sulfato ferroso amónico, utilizada en l.

V3 = Volumen de la muestra, en ml.

N = Normalidad de la solución de sulfato amónico, utilizada en la determinación.

8 = Equivalente del oxígeno.

16 Determinación de Ozono (método colorimétrico del índigo)

16.1 Fundamento

En solución ácida, el ozono rápidamente decolora el índigo, el decrecimiento en la absorbancia es lineal con el incremento en concentración. La constante de proporcionalidad a 600 nm es $0,42 \pm 0,01/\text{cm}/\text{mg}/\text{l}$, ($\epsilon = 20000/\text{M}\cdot\text{cm}$) comparado a la absorción en el ultravioleta de puro ozono de $\epsilon = 2950/\text{M}\cdot\text{cm}$ a 258 nm.

16.2 Interferencias

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y los peróxidos orgánicos decoloran el reactivo índigo muy lentamente, H₂O₂ no interfiere si el ozono es medido en menos de 6 horas después de la adición del reactivo.

Los peróxidos orgánicos reaccionan más rápidamente, el Fe (III) no interfiere, el Mn (II), no interfiere, pero es oxidado por ozono. La corrección para estas interferencias se logra por la evaluación de un blanco. El cloro también interfiere pero puede ser enmascarado en ácido malónico.

Concentración mínima detectable: Para el procedimiento espectrofotométrico, usando celdas termoestabilizadas y un aparato de alta calidad, el procedimiento de bajo rango mide valores abajo de 2 µg O₃/l, para el método visual el límite es 10 µg/g.

16.3 Material

Fotómetro: Espectrofotómetro o colorímetro de filtro para usarse en 600 ± 5 nm

Cilindros de vidrio (método visual): Cilindros de vidrio graduados de 100 ml con fondo plano de preferencia

16.4 Reactivos

16.4.1 Solución stock de índigo: agregar alrededor de 500 ml de agua destilada y 1 ml de ácido fosfórico concentrado a un matraz volumétrico con agitación, agregar 770 mg de potasio índigo trisulfonato, C₁₆H₇N₂O₁₁S₃K₃ (comercialmente disponible en una pureza de 80-85%), llene a la marca con agua destilada. Una dilución 1:100 exhibe una absorbancia de $0,20 \pm 0,010$ cm a 600 nm. La solución stock es estable por alrededor de 4 meses cuando es almacenada en la oscuridad. Desechar cuando la absorbancia cae abajo de 0,16/cm de la dilución de 1:100.

16.4.2 Reactivo I de índigo

A un matraz volumétrico de 1000 ml agregar 20 ml de solución stock de índigo. 10g de fosfato dihidrógeno de sodio (NaH₂PO₄) y 7 ml de ácido fosfórico concentrando. Diluir a la marca. Preparar

soluciones frescas cuando la absorbancia decrece a menos del 80% del valor inicial, usualmente cada semana.

16.4.3 Reactivo II de índigo

Similar al reactivo I, pero agregar 100 ml de solución stock de índigo en lugar de 20 ml.

16.4.4 Reactivo de ácido malónico:

Disolver 5 g de ácido malónico en agua y diluir a 100 ml.

16.4.5 Reactivo Glicina:

Disolver 7 g de glicina en agua y diluir a 100 ml.

16.5 Procedimiento

16.5.1 Medición espectrofotométrica

Rango de concentración 0,01 a 0,1 mg O₃/l. Agregar 10 ml de reactivo índigo I a 2 matraces volumétricos de 100 ml llene uno (blanco) a la marca con agua destilada, llene el otro a la marca con muestra. Agregar la muestra y agitar rápidamente sin que ocurra degasificación de ozono. Midan la absorbancia de ambas soluciones a 600 ± 5 nm tan pronto como sea posible dentro de un tiempo máximo de 4 horas, usar celdas de preferencia de 10 cm. Calcule la concentración de ozono de la diferencia encontrada entre la absorbancia del blanco y la muestra. Una demora máxima de 4 horas antes de la medición puede ser tolerada solamente en aguas purificadas, para otras muestras existe una desviación muy fuerte.

Rango de 0,05 mg O₃/l: hacer lo mismo que antes pero con 10 ml de reactivo de índigo, mida la absorbancia preferentemente en celdas de 4 ó 5 cm.

Concentraciones mayores a 0,3 mg O₃/l: Hacerlo usando el reactivo de índigo, pero con un volumen de muestra menor. Diluya la mezcla resultante a 100 ml con agua destilada. Use una pipeta de vidrio para dosificar la muestra y reactivos.

Control de interferencia. Con presencia de cloro, coloque un ml de reactivo de ácido malónico en ambos matraces antes de añadir la muestra, llevar el matraz a la marca. Mida la absorbancia tan pronto como sea posible, entre 60 minutos (Br, Br₂ y HOBr). Son parcialmente enmascarados por ácido malónico.

En presencia de manganeso prepare un blanco usando muestras en la cual el ozono es selectivamente destruido por adición de glicina. Coloque 0,1 ml de reactivo de glicina con un matraz volumétrico de 100 ml (blanco) y 10 ml de reactivo índigo II, en un segundo matraz (muestra), pipetear exactamente el mismo volumen de muestra dentro de cada matraz ajuste la dosis hasta que la decoloración en el segundo matraz es fácilmente visible pero sin llegar a la decoloración total (máximo 80 ml).

Asegúrese de que el pH de la mezcla muestra-glicina en el blanco (antes de agregar el índigo), no está abajo de 6 debido a que la reacción del índigo con el ozono se torna muy lenta en pH bajos. Tape los matraces y mezcle cuidadosamente para invertirlos, agregue 10,0 ml de reactivo índigo II al blanco y de 30 a 60 ml más después de la adición de la muestra, llene ambos matraces a la marca con agua libre de ozono y mezcle completamente, mida la absorbancia de ambas soluciones a un tiempo de contacto de aproximadamente 30-60 minutos. La absorbancia reducida en el blanco resulta del óxido de manganeso mientras que en la muestra es debida al ozono más el óxido de manganeso.

Calibración. Debido a que el ozono es inestable, las mediciones base sobre pérdida constante y conocida de absorbancia del reactivo índigo ($f=0,42+0,01/\text{cm}/\text{mgO}_3/\text{l}$). Para una exactitud máxima analice un lote de trisulfonato índigo de potasio (no comercialmente ha sido encontrada una desviación de $f=0,42$ usando el procedimiento yodométrico).

Cuando se usa un fotómetro de filtro, reajuste el factor de conversión f , para comparar la sensibilidad del fotómetro con la absorbancia a 600 nm de un espectrofotómetro exacto.

16.5.2 Procedimiento visual

Rango de concentración de 0,01 a 0,1 mg O₃/l. Agregar 10 ml de reactivo índigo I a cada uno de los dos matraces aforados de 100 ml de vidrio o cilindros de fondo plano. Llene el cilindro de referencia (blanco) a la marca con agua destilada y el otro cilindro con muestra. Agregue la muestra al cilindro, así las zonas decoloradas son eliminadas por mezclado rápido, pero no ocurre degasificación. Quitar porciones del cilindro usado como blanco hasta que la altura del líquido dé la misma intensidad de color aparente, cuando la muestra sea vista desde arriba. Registre el volumen del cilindro del blanco. La comparación del color sería hecha dentro de las cuatro horas siguientes de la adición de la muestra.

Concentraciones más altas que 0,1 mg O₃/l proceda como antes, agregando 30 ó 45 ml de muestra y diluir a la marca.

Aguas conteniendo manganeso. El método visual no es adecuado para estas aguas

16.6 Cálculos

16.6.1 Procedimiento Espectrofotométrico

$$\text{mg O}_3/\text{l} = 100 \times \frac{A}{f \times b \times v}$$

$$f \times b \times v$$

En donde:

A= Diferencia en absorbancia entre la muestra y el blanco.

b= Longitud de la celda

V= Volumen de la muestra ml (normalmente 90 ml)

$$f = 0,42$$

El factor f es basado sobre un factor de sensibilidad de 20000/cm para el cambio de absorbancia (600 nm) por mol de ozono añadido por litro. Lo cual fue calibrado por titulación yodométrica. La absorbancia de uv del ozono en agua pura servirá como un estandar secundario. El factor $f=0,42$ corresponde a un coeficiente de absorción para ozono acuoso de $\epsilon = 2950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 258 nm.

16.6.2 Procedimiento visual

$$\text{mg O}_3/\text{l} = \frac{(100-V) \times K}{100}$$

$$100$$

En donde:

V= Volumen de solución de referencia en el cilindro del blanco en ml.

K= Factor de conversión para solución stock de índigo, calibrado por un análisis espectrofotométrico de ozono. El valor es alrededor de 0,10 mg O₃/l si la dilución de

1:100 da una absorbancia de 0,19/cm.

Cuando la adición es de 20 ó 45 ml de muestra, el factor de conversión llega a ser de 3K o 2K respectivamente.

17 Determinación de sólidos disueltos totales

17.1 Fundamento

Los métodos se basan en la evaporación y calcinación de la muestra, en donde los residuos de una y otra operación sirven de base para el cálculo del contenido de sólidos.

17.2 Material

Balanza analítica, con sensibilidad de 0.0001 g

Cápsula de porcelana, de 200 ml de capacidad

Mufla eléctrica capaz de mantener una temperatura de $823\text{ K} \pm 25\text{ K}$ ($550^\circ \pm 25^\circ\text{C}$)

Estufa con control de temperatura capaz de mantener de 376 K a 378 K (103°C a 105°C)

Equipo para evaporación previa (ya sea placa de calentamiento, baño maría, baño de arena, mantilla de calentamiento o cualquier otro medio de calentamiento adecuado)

Desecador con deshidratante adecuado

Discos filtro de fibra de vidrio

Crisoles de Gooch adecuados al tamaño de la muestra

Bomba de vacío o eyector

Matraz Kitazato con accesorio

Material común de laboratorio

17.3 Procedimiento

En la cápsula de porcelana a la que previamente se le ha determinado su masa, verter 50 ml de la muestra filtrada y evaporar casi a sequedad.

La cápsula con la muestra, someterla a sequedad en la estufa eléctrica a 376 K - 388 K (103°C - 115°C), durante 30 minutos.

Emplear pinzas para pasar la cápsula con la muestra evaporada con la masa original de la cápsula, se conoce el contenido de los sólidos disueltos por unidad de volumen.

17.4 Cálculos

$$\text{SDT} = (P2 - P1) \times 1000$$

V0

En donde:

P1 = masa de la cápsula, en mg

P2 = masa de la cápsula, más el residuo de la muestra evaporada en mg

V0 = volumen de la muestra filtrada que se colocó en la cápsula, en ml

SDT= sólidos disueltos totales en mg/ml

18 Determinación de sulfatos (Método turbidimétrico)

18.1 Fundamento

El ion sulfato precipita con cloruro de bario, en un medio ácido (HCl), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión de sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro de transmisión y la concentración de ion sulfato se determina por comparación de la lectura con una curva patrón.

18.2 Interferencias

En este método, interfieren la materia en suspensión en grandes cantidades y el color. La materia suspendida puede eliminarse parcialmente por filtración. Si ambos interferentes producen lecturas pequeñas en comparación con la de la concentración del ion sulfato (corregir por color y turbiedad presentes en la muestra original corriendo blancos sin cloruro de bario). La sílice en concentración de 500 mg/l y la materia orgánica en concentraciones altas, también interfieren imposibilitando la precipitación satisfactoria del sulfato de bario.

En aguas normales, no existen otros iones además del sulfato, que formen compuestos insolubles con bario, bajo condiciones fuertemente ácidas. Efectuar las determinaciones a temperatura ambiente, con una variación del orden de + 10 °C no causa error apreciable.

18.3 Material

Agitador magnético de velocidad de agitación constante, de tal modo que no ocurran salpicaduras y con magnetos de forma y tamaños idénticos

Fotómetro.- Se necesita alguno de los siguientes de preferencia en el orden anotado:

Nefelómetro

Espectrofotómetro, para usarse a 420 nm y que suministre un paso de luz de 4 a 5 cm

Fotómetro de filtro, equipado con filtro violeta que tenga una transmitancia máxima cercana a 420 nm y que suministre un paso de luz de 4 a 5 cm

Cronómetro

Cucharilla medidora con capacidad de 0,2 ml a 0,3 ml

Material común de laboratorio

18.4 Reactivos

18.4.1 Reactivo acondicionador

Mezclar 50 ml de glicerol con una solución que contenga 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, 300 ml de agua, 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de cloruro de sodio.

18.4.2 Cloruro de bario (BaCl₂) en cristales.

18.4.3 Solución estándar de sulfato

Preparada como se describe en los incisos 18.4.3.1 ó 18.4.3.2 (1 ml de esta solución= 100 µg de SO₄)

18.4.3.1 Aforar a 100 ml con agua, 10,41 ml de solución tituladora estándar de ácido sulfúrico 0,0200 N.

18.4.3.2 Disolver en agua 147,9 mg de sulfato de sodio anhidro y aforar a 1000 ml.

18.5 Procedimiento

Preparación de la curva de calibración.

Estimar la concentración del ion sulfato en la muestra, comparando la lectura de turbiedad con una curva de calibración preparada con el uso de los patrones de sulfato, durante todo el procedimiento.

Espaciar los patrones a incrementos de 5 mg/l en los límites de 0 a 40 mg/l de sulfato. Arriba de 40 mg/l, decrece la exactitud del método y pierden estabilidad las suspensiones de sulfato de bario.

Verificar la confiabilidad de la curva de calibración, corriendo un patrón con cada tres o cuatro muestras desconocidas.

Formación de turbiedad de sulfato de bario.

Transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 ml una muestra de 100 ml o una porción conveniente aforada con agua a 100 ml. Añadir exactamente 5 ml del reactivo acondicionador y mezclar en el aparato agitador.

Mientras la solución se está agitando, añadir el contenido de una cucharilla llena de cristales de cloruro de bario y empezar a medir el tiempo inmediatamente. Agitar durante un minuto exacto a una velocidad constante.

(La velocidad exacta de agitación no es crítica, pero debe ser constante para cada corrida de muestras y de patrones y debe ajustarse a casi el máximo al cual no ocurran salpicaduras)

Medición de la turbiedad del sulfato de bario.

Inmediatamente después de terminar el período de agitación, verter algo de la solución a la celda de absorción del fotómetro y medir la turbiedad a intervalos de 30 segundos durante 4 minutos. Debido a que la turbiedad máxima se presenta generalmente dentro de los 2 minutos y que de ahí en adelante las lecturas permanecen constantes durante 3 a 10 minutos, se considera que la turbiedad, es la máxima lectura obtenida durante el intervalo de 4 minutos.

Corrección por el color o turbiedad de la muestra.

Corregir por color y turbiedad presentes en la muestra original, corriendo blancos sin cloruro de bario.

18.6 Cálculos

El contenido del ion sulfato en mg/l, se conoce aplicando la fórmula siguiente:

$\text{mg SO}_4 \times 1000$

$\text{mg/l SO}_4 = \frac{\text{ml de muestra}}{\text{ml de muestra}}$

19 Determinación de sustancias activas al azul de metileno

19.1 Fundamento

Este método se basa en la reacción de las sustancias surfactantes con el azul de metileno, que da lugar a la formación de una sal azul, soluble en cloroformo, cuya intensidad de color es directamente proporcional a su concentración.

La intensidad de color se mide en un espectrofotómetro, a una longitud de onda de 650-655 nm.

19.2 Material

Fibra de vidrio

Material común de laboratorio

Espectrofotómetro para usarse a una longitud de onda de 640 a 700 nm, provisto de un paso de luz de 1 cm

Balanza analítica con sensibilidad al 0,0001 g

Embudo de separación de 500 ml, preferentemente con llave de vidrio

Termómetro

Nota: Todo el material de vidrio empleado en esta determinación debe lavarse con mezcla crómica, enjuagarse dos veces con solución caliente de HCl (1:1) y enjuagarse dos o tres veces más con agua. Nunca usar detergentes.

19.3 Reactivos

Sulfonato de alquil benceno ($C_6H_4O_3 SNaR$)

Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$)

Hidróxido de sodio (NaOH)

Alcohol etílico (CH_3-CH_2-OH) o isopropílico ($CH_3-CH-CH_3$)

CH

Acido sulfúrico (H_2SO_4)

Cloroformo ($CHCl_3$) grado espectrofotométrico

Azul de metileno

Fosfato monosódico monohidratado ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)

19.3.1 Preparación de soluciones

19.3.1.1 Solución madre de sulfonato de alquil benceno de sodio (ABS). Pesar exactamente 1,0 g de ABS en la base 100% activo, disolver en agua y aforar a 1000 ml con agua. Un ml de esta solución contiene 1 mg de ABS. Es necesario prepararla cada semana y refrigerar (se recomienda aforar sólo cuando todo el sulfonato de alquil benceno se haya disuelto y la espuma desaparezca).

19.3.1.2 Solución patrón de ABS

Tomar 10 ml de la solución madre de ABS y aforar a un litro con agua. Esta solución contiene 0,010 mg de ABS. Esta solución se debe preparar diariamente.

19.3.1.3 Solución alcohólica de fenolftaleína

Disolver 500 ml de fenolftaleína en polvo en 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 50%. Neutralizar la solución con hidróxido de sodio aproximadamente 0,02 N, agregando gota a gota hasta la aparición de un ligero color rosado.

19.3.1.4 Solución de hidróxido de sodio 1 N

Disolver 40 g de NaOH en agua y aforar a un litro.

19.3.1.5 Solución de ácido sulfúrico 1 N

Diluir cuidadosamente entre 28 ml de H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84$) en agua. Dejar enfriar y aforar a un litro.

19.3.1.6 Reactivo azul de metileno

Disolver 100 mg de azul de metileno, en 100 ml de agua. De esta solución se transfieren 30 ml a un matraz volumétrico de 1000 ml y agregar 500 ml de agua, 6,8 ml de ácido sulfúrico concentrado y 50 g de fosfato monosódico monohidratado. Agitar hasta su completa disolución y aforar a un litro.

19.3.1.7 Solución de lavado

En un matraz volumétrico de 1000 ml que contenga 500 ml de agua agregar 6,8 ml de ácido sulfúrico concentrado y 50 g de fosfato monosódico monohidratado. Agitar hasta su completa disolución y aforar.

19.4 Procedimiento

19.4.1 Determinación

El volumen de la muestra de agua para ser analizada, se toma de acuerdo con la concentración probable de ABS, según se indica en la Tabla 1. Asimismo, efectuar una prueba testigo con agua.

Tabla 1

CONCENTRACION ESPERADA DE ABS en mg/l	MUESTRA A TOMAR en ml
0,025 - 0,080	400
0,080 - 0,40	250
0,40 - 2,0	100
2,0 - 10,0	20
10,0 - 100	2

Si el volumen es menor de 100 ml, se debe diluir con agua a este volumen.

Transferir la muestra a un embudo de separación y alcalinizar la solución con hidróxido de sodio 1 N usando solución indicadora de fenolftaleína.

19.4.2 Neutralizar la muestra con solución de ácido sulfúrico 1 N.

Agregar 10 ml de cloroformo y 25 ml de azul de metileno. Agitar vigorosamente durante 30 segundos y dejar en reposo hasta la separación de las fases.

Pasar la fase orgánica a un segundo embudo y lavar el tubo de descarga del primero con un poco de cloroformo. Repetir la extracción por tres veces, usando 10 ml de cloroformo en cada ocasión.

Con frecuencia se presentan problemas de emulsificación la cual puede romperse con agitación suave con el extremo plano de varilla de vidrio. La transferencia de la fase orgánica al segundo embudo de separación se efectúa sólo hasta que las dos fases estén completamente separadas.

Si el color azul de la fase acuosa es muy pobre o desaparece después de la primera extracción, agregar 25 ml de solución de azul de metileno.

Combinar todos los extractos en el segundo embudo de separación, agregar 50 ml de solución de lavado y agitar vigorosamente durante 30 segundos. Dejar reposar y filtrar la capa de cloroformo a través de la fibra de vidrio, a un matraz aforado de 100 ml.

Repetir el lavado por dos veces empleando 10 ml de solución de lavado en cada ocasión.

Lavar la fibra de vidrio y el embudo con cloroformo, recoger los lavados en el matraz aforado, aforar con cloroformo y mezclar perfectamente.

Determinar la absorbancia de la solución a 652 nm, contra un testigo.

La absorbancia debe medirse después de 15 minutos y antes de 30 minutos de haberse desarrollado el color. Una vez transcurrido ese tiempo la solución ya no es estable.

19.4.3 Curva de calibración

Preparar una serie de embudos de separación con 0,0 (testigo) 1,0, 3,0, 5,0, 7,0, 9,0, 11,0, 13,0, 15,0, y 20,0 ml de la solución patrón de ABS. Agregar agua hasta un volumen de 100 ml en cada embudo de separación. Seguir los pasos que se describen en el punto 19.4.2 y trazar una curva de calibración de mg de ABS contra absorbancia.

19.5 Cálculos

El contenido de sulfonato de alquil benceno de sodio (ABS) expresado en mg/l, se calcula con la fórmula siguiente:

ABS, en mg/l = $A \cdot 100$

V

En donde:

A = mg del sulfonato de alquil benceno de sodio, leídos en la curva de calibración

V = volumen de muestra empleada, en ml

20 Determinación de plaguicidas clorados (método de cromatografía de gases con un detector de captura de electrones).

20.1 Fundamento

Los plaguicidas se extraen de la muestra por partición en fase alcalina con cloruro de metileno, con el propósito de eliminar el agua. Los extractos se concentran para determinar la presencia de compuesto organoclorado por cromatografía de gases, utilizando un detector de captura de electrones.

20.2 Preparación de la muestra

Las muestras deben colocarse en contenedores de vidrio, siguiendo prácticas convencionales de muestreo, sin embargo, el frasco no debe ser preenjuagado con la muestra antes de colección.

Agregar cloruro mercúrico al frasco en cantidades que produzcan una concentración de 10 mg/l. Agregar 1 ml de una solución de 10 mg/ml de cloruro mercúrico en agua a la muestra antes de enviar al laboratorio (el cloruro mercúrico debe ser manejado con precaución ya que es altamente tóxico). Si hay cloro residual, agregar 80 mg de tiosulfato de sodio por litro de muestra.

Después de agregar la muestra al frasco que contiene los preservativos, tapar y agitar vigorosamente el frasco durante un minuto. Las muestras deben ser enfriadas o refrigeradas a 4°C durante el tiempo de colección hasta la extracción. Los resultados de los estudios de conservación indican que la mayoría de los analitos presentes en las muestras son estables durante 7 días cuando se almacenen bajo estas condiciones.

La conservación para analitos de gama-HCH (lindano), son definitivos por lo que es recomendable que las muestras sean analizadas inmediatamente. La estabilidad de analito puede ser afectada por la matriz, sin embargo, el analista debe verificar que las técnicas de conservación sean aplicables a las muestras de estudio.

20.3 Material:

Cromatógrafo de gases con un detector de captura de electrones

Concentrador

Material común de laboratorio

20.4 Reactivos

Acido sulfúrico

Cloruro mercúrico

Cloruro de metileno

Cloruro de sodio

Metil terbutil éter

Hidróxido de sodio

Sulfato de sodio anhidro

Tiosulfato de sodio

Solución buffer de fosfatos

20.5 Procedimiento

20.5.1 Extracción (método manual)

Marcar el menisco en el frasco para la determinación del volumen de muestra. Agregar preservativos a los blancos y estándares de chequeo. Fortificar la muestra con 50 ml de la solución estándar.

Colocar la muestra completa en un embudo de separación de un litro.

Ajustar la muestra a pH 7, agregar 50 ml de buffer de fosfatos. Revisar el pH: agregar H₂SO₄ o NaOH si es necesario.

Agregar 100g NaCl a la muestra, tapar y agitar para disolver la sal.

Agregar 60 ml de cloruro de metileno al frasco, sellar y agitar durante 30 segundos para enjuagar las paredes interiores. Transferir el solvente a un embudo de separación y extraer la muestra por agitación vigorosa durante 2 minutos liberando el exceso de presión. Dejar separar las capas durante 10 minutos. Si la emulsión en la interfase es más de una tercera parte del volumen de la capa del solvente, se deben emplear técnicas mecánicas para completar la separación. La técnica óptima depende de la muestra, pero puede incluir agitación, filtración de la emulsión a través de lana de vidrio, centrifugación u otros métodos físicos. Colectar el extracto de cloruro de metileno en un matraz Erlenmeyer de 500 ml.

Agregar un segundo volumen de 60 ml de cloruro de metileno al frasco de la muestra y repetir el procedimiento de extracción, combinar los extractos en el mismo matraz Erlenmeyer. Realizar una tercera extracción de la misma forma.

Determinar el volumen original de la muestra, llenando el frasco de la muestra hasta la marca y transferir el volumen a una probeta de 1000 ml graduada. Anotar el volumen de la muestra.

Concentración del extracto

Ensamblar el concentrador uniendo un tubo de 25 ml a un matraz de 500 ml. Se puede utilizar otras técnicas de evaporación.

Sacar el extracto pasándolo a través de una columna, enjuagar con solvente que contenga aproximadamente 10 cm de sulfato de sodio anhidro.

Colectar el extracto en el concentrador y enjuagar la columna con 20-30 ml de cloruro de metileno. Alternativamente, agregar cerca de 5 g de sulfato de sodio anhidro a el extracto en el matraz Erlenmeyer; girar el matraz para sacar el extracto y dejar reposar por 15 minutos.

Decantar el extracto de cloruro de metileno en el concentrador. Enjuagar el sulfato de sodio remanente con dos porciones de 25 ml de cloruro de metileno y decantar los enjuagues en el concentrador.

Agregar 1 a 3 piedras de ebullición limpias al matraz donde se va a evaporar y conectar una columna Macro Snyder. Prehumedecer la columna Snyder agregando 1 ml de cloruro de metileno desde la parte superior. Coloque el concentrador en un baño de agua caliente, 65 a 70°C de tal manera que el tubo concentrador esté parcialmente sumergido en el agua caliente y la superficie inferior completa del matraz esté sumergido o en contacto directo con el vapor. Ajuste la posición vertical del aparato y la temperatura del agua cuando se requiera para completar la concentración en 15 o 20 minutos. Cuando el volumen aparente del líquido alcance 2 ml, quite el aparato y deje drenar y enfriar por 10 minutos.

Quite la columna Snyder y enjuague el matraz y su unión inferior en el tubo de concentración con 1 o 2 ml de metil terbutil éter (MTBE) Agregue 5 a 10 ml de MTBE y unas piedras de ebullición frescas. Conecte la columna micro Snyder al tubo concentrador y prehumedezca la columna por adición de 0.05 ml de metil MTBE desde la parte superior. Coloque en baño de agua de tal manera que el aparato concentrador esté parcialmente sumergido en el agua caliente. Ajuste la posición vertical del aparato y la temperatura del agua como se requiera para completar la concentración en 5 - 10 minutos. Cuando el volumen aparente del líquido alcance 2 ml, quite el aparato del baño y deje drenar y enfriar.

Agregue 5 - 10 ml de MTBE al concentrador y reconcentre a 2 ml. Retire la columna Micro Snyder del baño, deje drenar y enfriar. Retire la columna micro-Snyder y enjuague las paredes del tubo concentrador mientras ajusta el volumen a 5 ml con MTBE.

Transfiera el extracto a un frasco vial de tamaño apropiado con tapa TFE - fluorocarbón y almacene en refrigeración a 4°C.

20.5.2 Separación por Florisil

Colocar una pequeña porción de lana de vidrio en una columna cromatográfica, enseguida colocar una cantidad (4 pulgadas) de florisil activado, agregar 0.5 pulgadas de sulfato de sodio. Prehumedecer la columna con 40 a 50 ml de éter de petróleo. Colocar el concentrador con un matraz volumétrico o graduado bajo la columna para recibir el eluato.

Transferir el extracto a la columna, a una velocidad de 5 ml/minuto. Enjuagar el contenedor con dos porciones de éter de petróleo. Transferir los enjuagues a la columna y enjuagar las paredes con pequeñas porciones de éter de petróleo.

Eluir la columna con 200 ml de una mezcla al 6% de éter etílico/éter de petróleo a una velocidad de 5 ml/minuto.

Cambiar el concentrador y eluir con 200 ml de una mezcla al 15% de éter etílico/éter de petróleo.

Cambiar el concentrador y eluir con 200 ml de mezcla al 50% de éter etílico/ éter de petróleo.

Agregar perlas de ebullición a cada concentrador y concentrar cada eluato a un volumen definido.

Cuando el volumen sea menor de 5 ml es necesario usar una columna micro -Snyder durante la evaporación final. Los eluato están listos para ser inyectados en el cromatógrafo de gases.

20.6 Identificación de analitos.

Identificar un componente de la muestra por comparación de su tiempo de retención con el tiempo de retención de un cromatograma de referencia. Si el tiempo de retención de un compuesto desconocido corresponde dentro de los límites al tiempo de retención de un compuesto estandar, entonces la identificación es considerada positiva.

Los márgenes del tiempo de retención usados para identificaciones deben estar basados en medidas variables del tiempo de retención actual de estándares durante el transcurso de un día.

Tres veces la desviación estándar de un tiempo de retención puede usarse para calcular un tamaño de margen sugerido para un compuesto. Sin embargo, la experiencia de el analista debe ser lo más importante de la interpretación de cromatogramas.

La identificación requiere un juicio experto, cuando los componentes son resueltos cromatográficamente. Cuando los picos C G representan obviamente más de un componente en la muestra (por ejemplo: pico ancho con hombro (s) o un valle entre dos o más máximos) o cualquier duda en la identificación de un pico en un cromatograma, son necesarias técnicas alternas apropiadas, para que ayuden a la confirmación de la identificación del pico. Por ejemplo: más identificaciones positivas pueden hacerse por el uso de un detector alternativo que opera con un principio químico/físico diferente del que originalmente es usado; tal como espectrometría de masas o el uso de una segunda columna cromatográfica.

Apéndice B

1 Determinación de bacterias coliformes totales y coliformes fecales (método de filtración por membrana)

1.1 Fundamento

Este método se basa en la filtración de una muestra para concentrar células viables sobre la superficie de una membrana y transferirlas a un medio de cultivo apropiado, para posteriormente contar el número de unidades formadoras de colonias (UFC) desarrolladas después de la incubación.

1.2 Material

Autoclave con termómetro y manómetro, capaz de alcanzar temperaturas de esterilización

Material para envolver esterilizable (papel kraft, bolsas de polímero resistentes al calor, otros)

Membranas para filtración estériles con poro de 0,45 y colchonillo absorbente de 47 mm de diámetro

Sistema de filtración

Bomba de vacío (20-27 pulgadas Hg), tubería y aditamentos herméticos para mantener el vacío

Matraz Kitazato

Cajas Petri desechables o de vidrio estériles de 50 x 90 mm

Marcador indeleble o equivalente

Pinzas de acero inoxidable

Propipeta de 50 ml de capacidad

Botellas de borosilicato con capacidad de 150 ml y tapa de rosca

Pipetas bacteriológicas de 1, 2, 5, 10 y 25 ml de capacidad, estériles y protegidas con tapón de algodón

Utensilios estériles como: cucharas, cucharones, picahielos, destapadores, abrelatas, otros

Microscopio estereoscópico, óptico o equivalente

Incubadora ajustada a temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

Contador mecánico o manual de Tally

Recipientes estériles para muestras (frascos, botellas, jarras, bolsas, otros)

Balanza granataria con sensibilidad de 0,1 g

Porta asa y asa bacteriológica

Portaobjetos

1.3 Reactivos y Medios de Cultivo

1.3.1 Agar cuenta estándar

1.3.1.1 Preparar de acuerdo a instrucciones del fabricante o por ingredientes.

1.3.1.2 El pH final debe ser de $7,0 \pm 0,2$ después de esterilizar a 121°C durante 15 minutos.

1.3.2 Agar ENDO LES

Ingrediente	Cantidad (g)
-------------	--------------

Extracto de levadura	1,2
----------------------	-----

Casitona o tripticasa	3,7
-----------------------	-----

Tiopeptona o tiotona	3,7
----------------------	-----

Triptosa	7,5
----------	-----

Lactosa	9,4
---------	-----

Fosfato ácido potasio K_2HPO_4	3,3
--	-----

Fosfato de potasio K_3PO_4	1,0
--	-----

Cloruro de sodio NaCl	3,7
--------------------------------	-----

Desoxicolato de sodio	0,1
-----------------------	-----

Lauril sulfato de sodio	0,05
-------------------------	------

Sulfito de sodio Na_2SO_3	1,6
---	-----

Fucsina básica	0,8
----------------	-----

Agar	15,0
------	------

Agua grado reactivo	1000,0	ml
---------------------	--------	----

Preparación

Rehidratar el medio en un litro de agua que contenga 20 ml de etanol al 95%, no desnaturalizado (lo cual reduce el crecimiento Background y el tamaño de la colonia). Llevar hasta ebullición para disolver el agar, retirar del calor y enfriar a 45-50°C. No esterilizar en autoclave. El pH final debe ser $7,0 \pm 0,2$. Distribuir en cantidades de 5 a 7 ml dentro de cajas de Petri de 60 mm de vidrio o plástico. Si se utilizan placas de otro tamaño, ajustar la cantidad de medio. No exponer las placas a la luz directa del sol. Almacenar en la oscuridad de 4 a 8°C, preferiblemente en bolsas de plástico selladas u otros recipientes para reducir la pérdida de humedad. Descartar el medio que no se utilizó después de 2 semanas.

1.3.3 Medio ENDO

Ingrediente	Cantidad (g)
Triptosa o polipeptona	10,0
Tiopeptona o tiotona	5,0
Casitona o tripticasa	5,0
Extracto de levadura	1,5
Lactosa	12,5
Cloruro de sodio NaCl	5,0
Fosfato ácido dipotásico K ₂ HPO ₄	4,375
Fosfato dihidrogeno potásico KH ₂ PO ₄	1,375
Lauril sulfato de sodio	0,05
Desoxicolato de sodio	0,10
Sulfito de sodio Na ₂ SO ₃	2,1
Fuscina básica	1,05
Agar (opcional)	15,0
Agua grado reactivo	1000,0 ml

Rehidratar el medio en un litro de agua que contenga 20 ml de etanol al 95%. Calentar hasta ebullición para disolver el agar, retirar del calor y enfriar entre 45-50°C. Distribuir en cantidades de 5 a 7 ml a cajas de Petri desechables o de vidrio de 60 mm de diámetro. No esterilizar en autoclave. El pH final debe ser de 7,1 - 7,3.

Almacenar el medio (Caldo o Agar) en la oscuridad de 4 a 8°C y descarte cualquier caldo de medio sin usar después de 96 horas y el agar sin usar después de 2 semanas.

Medio líquido (2 ml por placa, sin agar) y un colchoncillo absorbente se puede usar si esta certificado libre de sulfito u otro agente tóxico a una concentración que pueda inhibir el desarrollo bacteriano.

1.4 Procedimiento

Generalmente un procedimiento de enriquecimiento puede incrementar la valoración de la calidad del agua para beber. Sin embargo, este paso puede eliminarse en el análisis de rutina del agua para beber donde determinaciones han demostrado que se obtienen resultados adecuados por la técnica simple en un paso por la técnica de filtración en membrana (MF). Se deben verificar todas las muestras de agua para beber que den resultados positivos.

1.4.1 Selección del tamaño de muestra

El tamaño de muestra lo determina la densidad bacteriana lo cual en muestras de agua para beber estará limitado solo por el grado de turbiedad o por el crecimiento de bacterias no coliformes sobre el medio.

Volumen de muestra sugerida para prueba de coliformes totales y coliformes fecales por filtro de membrana, 100 ml.

1.4.2 Filtración de la muestra

Usar pinzas estériles, colocar una membrana estéril (cuadrulado hacia arriba) sobre el porta filtro poroso. Cuidadosamente coloque el embudo sobre el receptáculo y asegúrelo en su lugar. Filtre la muestra bajo vacío parcial, con el filtro aún en su lugar, enjuague el embudo mediante la filtración de tres porciones de 20 a 30 ml de buffer estéril. Una vez completado el enjuague final y que el proceso de filtración haya concluído, quitar el embudo e inmediatamente después retire la membrana con pinzas estériles y colóquela sobre el medio selectivo con un movimiento circular a fin de evitar la entrada de aire. Meter un control de 100 ml de solución de buffer estéril cada 10 muestras para checar posible contaminación cruzada o buffer contaminado. Incubar el control bajo las mismas condiciones de la muestra.

Usar unidades de filtración estériles al principio de cada serie de filtraciones como precaución mínima para prevenir contaminación accidental. Una serie de filtraciones se considera cuando hay un intervalo de interrupción de 30 minutos o más entre cada filtración de muestras. Después de tales interrupciones, tratar cualquier muestra como una serie de filtración y se debe esterilizar toda la unidad de filtración en uso. Descontaminar este equipo entre filtraciones sucesivas por el cero de luz ultravioleta (UV) esterilizar por 2 minutos con vapor o agua hirviendo durante 5 minutos. No exponer la preparación de cultivo de filtro de membrana al rango de radiación UV que pueda salir de la cabina de esterilización. Se recomienda protegerse los ojos, pueden usarse lentes de seguridad o de vidrio prescritos para la adecuada protección contra la luz UV de la columna de esterilización que no se aisle durante el tiempo de exposición. Limpie el tubo de UV regularmente y cheque periódicamente su efectividad para asegurar que haya un 99,99% de muerte bacteriana en 2 minutos de exposición.

1.4.3 Técnica de enriquecimiento

Colocar una pad absorbente en la tapa de una caja de petri estéril y pipetear 1,8 a 2,0 ml de caldo lauril triptosa para saturar la pad. Cuidadosamente remueva cualquier exceso de líquido de la pad absorbente. Asepticamente colocar sobre la pad un filtro a través del cual la muestra haya sido pasada, incubar el filtro sin invertir la caja durante 15 a 20 horas a $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera de 90% de humedad relativa.

Si se usa el medio de agar base tipo ENDO, remover el enriquecimiento de la incubadora, decantar el filtro de la pad con enriquecimiento y colocar sobre la superficie del agar. La colocación incorrecta del filtro a su vez se pone de manifiesto, porque partes del filtro no se tiñen lo cual indica entrada de aire. Donde suceda esto, cuidadosamente resítue el filtro sobre la superficie del agar. Si se usa medio líquido, separar el cultivo final por remoción del cultivo de enriquecimiento de la incubadora y se pone las de mitades. Colocar una pad estéril nueva en el fondo de la placa y saturar con 1,8 - 2,0 ml de medio M-ENDO. Transferir el filtro, con las precauciones antes descritas, a un nuevo pad. Descartar la pad de enriquecimiento utilizada.

Con el medio ya sea agar o líquido (con pad), invertir las placas e incubar por 20-22 horas a $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, proceda como sigue.

1.4.4 Técnica alternativa directa en un simple paso

Si se usa medio de agar base, colocar el filtro preparado directamente sobre el agar como se describió anteriormente e incubar por 24 ± 2 horas a $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Si se usa medio líquido, colocar una pad en la placa y saturar con 1,8 a 2,0 ml de medio M-ENDO. Colocar el filtro preparado directamente sobre la pad, invierta la caja e incube 24 ± 2 horas a $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

1.4.5 Conteo: Para determinar la cuenta de colonias sobre el filtro de membrana, usar un microscopio binocular de disección de bajo poder (10 a 15 aumentos) u otro aparato óptico similar, con lámpara fluorescente de luz blanca con rango perpendicular tanto como sea posible al plano del filtro.

Las colonias típicas de coliformes tienen color rojo oscuro con brillo metálico. El área brillante puede variar de tamaño desde que solo brille la parte superior de la colonia hasta que abarque la superficie total de la colonia, las colonias atípicas de coliformes pueden ser rojo oscuro o nucleadas sin brillo. Las colonias que no tengan brillo pueden ser rosas, rojas, blancas o incoloras y se consideran no coliformes. No existe correlación entre la cuenta de colonias (coliformes o no coliformes) sobre el medio tipo ENDO y el número total de bacterias presentes en la muestra original. Sin embargo una cuenta alta de bacterias no coliformes puede interferir con el máximo desarrollo de coliformes. La refrigeración de los cultivos (después de 22 horas de incubación) con alta densidad de colonias no coliformes de 0,5 a 1 hora antes de contar puede prevenir la dispersión y puede ayudar a discernir el brillo metálico. La incubadora anaeróbica a 35°C por 24 horas de algunas muestras de agua subterránea pueden suprimir el desarrollo de colonias de no coliformes pero debe ser cuidadosamente evaluada para asegurar no perder la recuperación de los coliformes.

Las muestras de agua tratada efluente o residual puede incluir bacterias estresadas que crecen relativamente lento y producen un máximo brillo en 22-24 horas. Los organismos de fuentes no tratadas pueden producir brillo a las 16-18 horas y el brillo puede, subsecuentemente disminuir después de 24-30 horas.

1.4.6 Verificación de los coliformes

Ocasionalmente las colonias de no coliformes aparecen como colonias típicas con brillo. Las colonias atípicas (rojo oscuro, nucleadas sin brillo metálico) ocasionalmente pueden ser coliformes. Es recomendable verificar ambos tipos de colonias, mediante una prueba de fermentación de lactosa o por el uso de procedimientos alternativos que involucren ambas una prueba rápida (4 horas) o por reacciones bioquímicas típicas o un sistema multiprueba para especies.

1.4.6.1 Fermentación de la lactosa

Verificar colonias típicas y atípicas incluidas en la cuenta directa o un mínimo de 5 de tales colonias de muestras de agua potable por transferencia del crecimiento de cada colonia en caldo lauril triptosa, incubar a $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$ durante 48 horas.

La formación de gas en caldo lauril triptosa y su conformación en caldo lactosa con verde brillante dentro de las 48 horas verifica a la colonia probada como coliforme.

1.4.6.2 Verificación alternativa de coliformes

Aplicar este procedimiento alternativo de verificación de coliformes para colonias aisladas sobre el filtro de membrana. Si no hay colonias aisladas o si la separación entre las colonias es de menos de 2 mm, estriar el crecimiento a medio M-ENDO para asegurar la pureza del cultivo y transferir al tubo de fermentación.

1.4.6.2.1 Prueba rápida

Una verificación rápida de las colonias es la prueba de citocromo oxidasa (CO) y beta galactosidasa (ONPG). La reacción de los coliformes es de CO negativa y ONPG positiva con 4 horas de incubación del tubo de cultivo o procedimiento de micropueba.

1.4.6.2.2 Sistema multiprueba comercial

Verificar las colonias por estrias para su purificación, seleccionar colonias perfectamente aisladas e inocular dentro de un sistema multiprueba para enterobacterias que incluya reacciones de fermentación de lactosa, ONPG y CO.

1.5 Cálculos

Cálculos de la densidad de los coliformes

Hacer el conteo, usando filtros de membrana con 20 a 80 colonias de coliformes y no más de 200 colonias para cualquier tipo de colonia, según la siguiente ecuación:

Colonias de coliformes = Colonias de coliformes contadas x 100

totales/100 ml ml de muestra filtrados

1.5.1 Agua de calidad potable

Mientras que la regla de la EPA de coliformes totales para muestras de distribución pública requiere solo de la determinación de coliformes por presencia o ausencia en 100 ml de muestra, esto puede ser prudente para determinar la densidad de coliformes en repetidas situaciones de muestreo. Esto es de particular importancia, un problema de acumulación de coliformes en el se sospecha de sistema de distribución. La información cuantitativa puede funcionar como un indicador de la magnitud de un problema de contaminación que no pueda determinarse con el concepto de presencia o ausencia.

Con agua de buena calidad, la presencia general de coliformes es mínima. Por lo tanto, se deben contar todas las colonias de coliformes (cajas con 20 a 80 colonias) y usar la fórmula dada anteriormente para obtener la densidad de coliformes.

Si existe un crecimiento confluyente, que es un desarrollo que cubre el área de filtración completa de la membrana o una porción y las colonias no están bien distribuidas, reportar los resultados como "crecimiento confluyente con (sin) coliformes" y solicite un nuevo muestreo de la misma locación. Si el número total de colonias bacterianas, coliformes o no coliformes excede las 200 por membrana o si las colonias no son suficientemente distinguibles una de otra para asegurar el conteo, reporte los resultados como "Demasiado numerosas para contar" (DNPC). La presencia de coliformes en tales cultivos indica la colocación del filtro de membrana completo dentro de un tubo estéril con caldo bilis verde brillante. Como alternativa, arrastre la superficie completa del filtro con una asa, con un aplicador estéril o con isópo de algodón estéril e inocule a un tubo de caldo lactosado y a otro de caldo bilis verde brillante.

Si se produce gas de este cultivo dentro de las 48 ± 3 horas a $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, se concluye la presencia de coliformes.

Para estar de acuerdo con la regla de Epa en cuanto a coliformes totales, reportar "Crecimiento confluyente" o "Demasiado numerosas para contar" con al menos de una colonia de coliforme detectable (verificada) como una muestra positiva de coliforme total, no es válido reportar "Crecimiento confluyente" o "Demasiado numerosas para contar"

sin coliformes detectables. En este último caso requerir una nueva muestra y seleccionar volúmenes más apropiados para filtrar por membrana, observando que el estándar requiere de volúmenes de 100 ml para agua potable.

Así para reducir interferencia de sobrecrecimiento, en lugar de filtrar 100 ml, filtre porciones de 50 ml a través de 2 diferentes membranas, porciones de 25 ml a través de 4 diferentes membranas, así sucesivamente. La cuenta de coliformes totales observada sobre todas las membranas se suma y se reporta el número total en 100 ml.

2 Determinación de *Vibrio cholerae* en agua y hielo

2.1 Preparación de la muestra

2.1.1 Muestras incubadas a 35°C-37°C.

Tomar 25 ml de la muestra de agua o hielo fundido y agregarlos a 225 ml de agua peptonada alcalina (APW) o filtrar de 500 a 1000 ml a través de membranas de 0,45 micras y colocar éstas en tubos con 10 ml de agua peptonada alcalina (APW) e incubar a 35°C-37°C.

2.1.2 Muestras incubadas a 35°C-37°C y 42°C

Tomar dos muestras de agua o hielo fundido de 25 ml cada una y transferir a dos recipientes estériles con 225 ml de agua peptonada alcalina (APW).

2.2 Para los dos casos señalados en los puntos 2.1.1 y 2.1.2 proseguir con la técnica establecida en la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993. Moluscos bivalvos frescos-refrigerados y congelados. Especificaciones sanitarias.

El suscrito, Director General de Asuntos Jurídicos de la Secretaría de Salud, con fundamento en el artículo 10 fracción XVII del Reglamento Interior que rige a esta dependencia; CERTIFICA: que la presente copia que consta de diecisiete hojas concuerda fielmente con su original que obra en los archivos de esta Dirección General. Se expide la presente para los efectos legales a que haya lugar, en la Ciudad de México, Distrito Federal, a los tres días del mes de marzo de mil novecientos noventa y cinco.- Alfonso Navarrete Prida.- Conste.- Rúbrica.