

Manual de laboratorio para la caracterización, seguimiento y control de variables fisicoquímicas en las aguas utilizadas y generadas como subproductos en la extracción y procesamiento del aceite de palma



**Manual de laboratorio para la caracterización,
seguimiento y control de variables fisicoquímicas
en las aguas utilizadas y generadas como
subproductos en la extracción y procesamiento
del aceite de palma**

**Alexis Gonzalez Diaz
Jesús Alberto García Núñez**

Manual de laboratorio para la caracterización, seguimiento y control de variables fisicoquímicas en las aguas utilizadas y generadas como subproductos en la extracción y procesamiento del aceite de palma

Publicación del Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma, con el apoyo del Fondo de Fomento Palmero, administrado por Fedepalma.

Director General

Alexandre Patrick Cooman

Programa de Procesamiento, Dirección de Investigación

Alexis Gonzalez Diaz

Asistente de Investigación II

Jesús Alberto García Núñez

Investigador Titular,

Coordinador Programa de Procesamiento

Fotografía

Alexis Gonzalez Diaz

Coordinación editorial

Yolanda Moreno Muñoz

Esteban Mantilla

Corrección de estilo

Liliana Córdoba

Diseño y diagramación

Fredy Johan Espitia B.

Impresión

Graficov

ISBN: 978-958-8360-97-3

Septiembre de 2023

Cenipalma

Calle 98 # 70-91. Piso 14

PBX: (601) 313 8600

Bogotá D.C., Colombia

www.cenipalma.org

Contenido

Presentación	9
Capítulo 1. Definiciones y conceptos generales de calidad, factor de concentración y de dilución, y porcentaje de remoción	11
1.1. Definiciones y conceptos generales de calidad	13
1.2. Precisión y exactitud de una medida en laboratorio	18
1.3. Control y tratamiento de datos	19
1.4. Resultados y confiabilidad	19
1.5. Factor de dilución, concentración y porcentaje de remoción	19
1.6. Bibliografía	21
Capítulo 2. Seguridad y salud laboral en el laboratorio	23
2.1. Sistema globalmente armonizado para la clasificación y etiquetado de productos químicos	25
2.2. Trabajo con sustancias químicas	25
2.3. Fichas de seguridad de las sustancias químicas	28
2.4. Principios generales de seguridad y salud laboral en el laboratorio	28
2.5. Equipos de protección personal en laboratorio	29
2.6. Bibliografía	30
Capítulo 3. Materiales de laboratorio y uso de equipos	31
3.1. Clasificación del material para uso en laboratorio	33
3.2. Equipos e instrumentos de laboratorio	38
3.3. Recomendaciones para el uso de sistemas de extracción Soxhlet	41
3.4. Selección del solvente a ser implementado en los sistemas de extracción Soxhlet	42

Capítulo 4. Toma, preservación y almacenamiento de muestras	45
4.1. Introducción	47
4.2. Materiales y equipos	47
4.3. Recipientes para la toma de muestras de agua	47
4.4. Recomendaciones para el muestreo	48
4.5. Preservación de muestras	50
4.6. Bibliografía	53
Capítulo 5. Preparación y estandarización de soluciones acuosas	55
5.1. Aspectos importantes en la preparación de soluciones acuosas	57
5.2. Reactivos y soluciones comerciales estandarizadas de concentración establecida y certificada	57
5.3. Preparación y estandarización de soluciones acuosas	57
5.4. Soluciones de trabajo	65
5.5. Patrones de trabajo	69
5.6. Soluciones indicadoras	72
5.7. Reactivos especiales para la eliminación de interferencias	73
5.8. Soluciones para lavado de material de trabajo	73
5.9. Bibliografía	73
Capítulo 6. Potenciometría	75
6.1. Determinación del pH (potencial de hidrógeno) y de la temperatura	77
6.2. Determinación de la alcalinidad atribuida a carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos-alcalinidad total	83
6.3. Determinación de los índices de alcalinidad (<i>buffer</i> , Al/AP y alfa- α)	89
6.4. Determinación de ácidos grasos volátiles (AGV): método de destilación	95
Capítulo 7. Argentometría y yodometría	99
7.1. Determinación de cloruros por el método argentométrico de Mohr	101
7.2. Determinación de sulfitos por el método yodométrico	107
7.3. Determinación del oxígeno disuelto (OD) por el método yodométrico-modificación de azida	113

Capítulo 8. Volumetría	119
8.1. Determinación de la dureza total por el método volumétrico con EDTA	121
8.2. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico	127
8.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo cerrado en termorreactor, método volumétrico/titrimétrico	135
8.4. Determinación del contenido de cloro residual, libre y combinado: método DPD titrimétrico ferroso (FAS)	143
Capítulo 9. Gravimetría	149
9.1. Determinación de sólidos totales (ST) secados entre 103 °C y 105 °C	151
9.2. Determinación de sólidos disueltos totales (SDT) secados a 180 °C	155
9.3. Determinación de sólidos suspendidos totales (SST) secados entre 103 °C y 105 °C	159
9.4. Determinación de sólidos sedimentables (SSED) por el método volumétrico (cono Imhoff)	163
9.5. Determinación de sólidos fijos (SF) y volátiles (SV) incinerados a 550 °C	167
9.6. Determinación de aceites y grasas (AyG) por el método de partición gravimétrica (extracción líquido-líquido)	171
9.7. Determinación de aceites y grasas (AyG) por el método de extracción por Soxhlet	177
9.8. Determinación de aceites y grasas (AyG) por el método modificado de extracción Soxhlet-AyG retenidos en algodón	183
Capítulo 10. Colorimetría	191
10.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): método colorimétrico de reflujo cerrado en termorreactor	193
10.2. Determinación del contenido de hierro total: método de la fenantrolina	201
10.3. Determinación del contenido de sílice: método de silicomolibdato	209
10.4. Determinación del contenido de fósforo total como ortofosfatos por digestión ácida: método del ácido ascórbico	215
Capítulo 11. Electroquímica	223
11.1. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno-cinco días (DBO ₅): método de incubación y electrometría	225
Agradecimientos	235

Presentación

La agroindustria de la palma de aceite en Colombia está altamente comprometida con la aplicación de las mejores prácticas de sostenibilidad y el gremio palmicultor promueve, de distintas maneras, la implementación de medidas que aseguran altos estándares de cuidado con el ambiente y los recursos naturales. Como parte de este esfuerzo, Cenipalma ha desarrollado una serie de investigaciones y recomendaciones encaminadas a aumentar la eficiencia de los procesos en plantas de beneficio, así como, controlar posibles impactos.

La composición química del agua suele verse alterada durante su aprovechamiento en actividades productivas como la agricultura, la industria, la ganadería o en su uso doméstico. Como consecuencia, se producen corrientes adicionadas a los cuerpos de agua naturales con elementos y sustancias con características físicas y químicas de distinta naturaleza. Por lo general, las aguas subterráneas, superficiales y crudas, no contienen niveles importantes de materia orgánica, metales pesados u otros compuestos catalogados como nocivos para el ambiente. En contraste, las aguas residuales generadas en los procesos agrícolas e industriales pueden incluir contenidos significativos de materia orgánica, agroquímicos, tensoactivos, fenoles, pesticidas, metales pesados, colorantes, aceites y grasas, entre otros, que, si no se controlan de manera adecuada, pueden ocasionar la degradación de la calidad del agua, con efectos negativos sobre la flora y la fauna que habita en ecosistemas acuáticos receptores, y representar un potencial riesgo para la salud humana.

El presente manual de laboratorio tiene como objetivo ser una guía para la caracterización, seguimiento y control de variables fisicoquímicas tanto en aguas tratadas para uso en caldera, como en afluentes y efluentes de los sistemas de tratamiento de las aguas residuales generadas durante el procesamiento de los racimos de fruta fresca, en las plantas de beneficio de aceite de palma. Está dirigido a los ingenieros y técnicos de los laboratorios para cumplir las especificidades de los procesos en planta, identificar las variables de calidad de las aguas residuales y acatar la normatividad vigente del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia.

Alexandre Patrick Cooman
Director General de Cenipalma



CAPÍTULO 1

Definiciones y conceptos generales de calidad, factor de concentración y de dilución, y porcentaje de remoción



El presente capítulo contiene un listado de términos y definiciones técnicas de los principales conceptos a considerar en este manual. Algunos aplican para el desarrollo analítico o instrumental de los parámetros de calidad del agua, mientras que otros son de uso frecuente y pueden encontrarse en diferentes manuales y/o textos de temáticas similares. De manera conjunta, se destacan algunas consideraciones relacionadas con el control y el tratamiento de datos en los laboratorios, al igual que el manejo y la confiabilidad de los resultados obtenidos. Además, se aborda el paso a paso para la determinación de los factores de concentración y de dilución de muestras de agua para análisis en laboratorio, junto con los cálculos necesarios para la estimación del porcentaje de remoción de compuestos de interés, en sistemas de tratamiento de aguas.

1.1. Definiciones y conceptos generales de calidad

Afluente: cuerpo de agua que ingresa a un proceso o sistema de tratamiento.

Analito: elemento, compuesto o componente que se analiza o requiere ser determinado por medio de una metodología de laboratorio.

Analista de laboratorio: profesional, tecnólogo o técnico idóneo con conocimientos en el campo de la química o carreras afines, con capacidad demostrada para realizar análisis de laboratorio. Estará bajo la responsabilidad del líder técnico del laboratorio, del responsable de análisis (responsable fisicoquímico) y del responsable de calidad.

Aseguramiento de la calidad: procedimientos de laboratorio que describen las medidas utilizadas para generar datos con precisión y sesgo conocidos. Al implementar procedimientos que garantizan la minimización de las fuentes de error, como la contaminación, los efectos de matriz, errores aleatorios instrumentales y humanos, fluctuaciones de la sensibilidad instrumental, discrepancias en los estándares analíticos y el sesgo, actúan como un mecanismo para reducir los errores analíticos y permiten la generación de datos de alta calidad con la mejor precisión y exactitud posibles.

Blanco de reactivos (blanco del método): consiste en agua reactiva (destilada ultrapura) y todos los reactivos (incluidos los conservantes), que normalmente están en contacto con una muestra durante el procedimiento analítico. Se usa para determinar si los reactivos y los pasos analíticos preparativos, contribuyen a la incertidumbre de la medición. Como mínimo, se debe incluir uno en cada conjunto de muestras a ser analizado (lote).

Coefficiente de confianza: probabilidad (%) de que una medida se encuentre dentro del intervalo de confianza (entre los límites establecidos).

Control de calidad: conjunto de medidas utilizadas durante el desarrollo de un método analítico, para garantizar que el proceso está dentro de los parámetros de control especificados en la metodología.

Control de calidad analítica: conjunto de controles utilizados durante el análisis de laboratorio para garantizar que la metodología analítica empleada esté dentro del control preciso del parámetro en estudio, incluidos el blanco de la metodología, duplicados, estándares de control y muestras fortificadas.

Desviación estándar para una muestra: cuantifica qué tan dispersos están los valores numéricos obtenidos de repetidas mediciones, de un mismo parámetro, realizadas a la misma muestra, con respecto a la media aritmética. Se utiliza para evaluar la precisión de un método analítico.

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

En donde:

s: desviación estándar muestral (o desviación típica muestral).

x_i : valor del dato i .

\bar{x} : media aritmética del conjunto de datos.

n : número de datos.

Duplicado de muestra y de campo: para una muestra destinada a ser analizada en laboratorio, dos es el número mínimo de réplicas (repeticiones) que se consideran necesarias en la determinación de un analito de interés. Las muestras tomadas al mismo tiempo, desde una ubicación geográfica o punto de muestreo, reciben el nombre de duplicado de campo.

Efluente: cuerpo de agua que sale de un proceso o sistema de tratamiento.

Estándar de laboratorio: se trata de una solución o de un sólido, generalmente certificados por un organismo externo, que pueden ser utilizados para medir el sesgo en un procedimiento analítico. Para ciertos constituyentes y matrices, se hace uso de estándares de proveedores como el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por su sigla en inglés) u otras fuentes trazables nacionales o internacionales (materiales de referencia estándar), cuando estén disponibles.

Estándar de verificación de la calibración: utilizado para determinar la precisión de un instrumento entre recalibraciones. Dichas recalibraciones se hacen

necesarias al realizar mantenimientos preventivos y/o correctivos en equipos o instrumentos de laboratorio.

Estándar interno: compuesto puro agregado a un extracto de muestra justo antes del análisis instrumental, para permitir la corrección en las eficiencias.

Estandarización de métodos analíticos de laboratorio: confirmación mediante examen, análisis y provisión de evidencia objetiva de que un método analítico cumple con los requisitos específicos para un propósito particular en un laboratorio. Se utiliza para demostrar que los procedimientos realizados son adecuados para su propósito.

Evaluación de la calidad: procedimiento para determinar la calidad de las mediciones de un laboratorio, a través de datos de medidas de control internas y externas.

Fortificación o adición de muestra: se logra al agregar una cantidad conocida del analito de interés a una muestra o blanco del método, con el fin de aumentar la concentración de este en estudio. El procedimiento se realiza generalmente con el propósito de comparar el resultado del análisis en la muestra no fortificada, y estimar el porcentaje de recuperación o los efectos de la matriz en el análisis, para evaluar la precisión de la metodología. El porcentaje de recuperación calculable a partir de la siguiente ecuación se considera aceptable si se encuentra en el rango definido entre 95–105 %.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{CAM_{ad} - CA}{CA_{ad}} \times 100$$

En donde:

CAM_{ad}: concentración del analito medido en la muestra adicionada.

CA: concentración del analito medido en la muestra no adicionada.

CA_{ad}: concentración del analito adicionado (se debe tener en cuenta la concentración **final** del analito adicionado a la muestra, más aún cuando se diluye a un volumen determinado).

Garantía de calidad: plan definitivo para operaciones de laboratorio, que especifica las medidas utilizadas para producir datos con precisión y sesgo conocidos.

Instructivos para el manejo de equipos de laboratorio: documentación que describe el funcionamiento de cada instrumento, las consideraciones a tener en cuenta para su adecuado uso, la verificación de la calibración y otros aspectos fundamentales para su buen manejo cuando se opera para el análisis de diferentes parámetros fisicoquímicos, en cada método de análisis. Este instructivo debe estar disponible para consulta en el laboratorio y debe ser conservado intacto y actualizado cuando se considere necesario.

Intervalo de aplicación del método: rango de concentración del método que incluye la mayor dilución permitida de la muestra. En general, las diluciones de hasta 100 veces son aceptables a menos que el método no lo permita.

Intervalo de confianza: conjunto de valores posibles, dentro de los cuales el valor verdadero se encuentra con un nivel de probabilidad determinado.

Intervalo de trabajo o de lectura directa: intervalo de concentración en donde el método en cuestión puede ser aplicado sin ninguna dilución a la muestra. Debe estar contenido dentro del rango lineal.

Intervalo lineal: rango de concentraciones de analito para el cual el método produce resultados proporcionales a él.

Intervalo o rango de lectura: corresponde al intervalo de concentraciones de un analito específico para el cual se ha estandarizado un método analítico de laboratorio.

Límite de confianza: uno de los valores límite que define el intervalo de confianza en un método analítico determinado.

Linealidad: hace referencia a la relación entre la concentración y la señal producida por el instrumento, y debe verificarse en el laboratorio para cumplir con el intervalo lineal y el tipo de linealidad informados en la literatura del método.

Manuales de laboratorio o instructivos de ensayo: documentos que describen los métodos analíticos utilizados en un laboratorio con suficiente detalle para que un analista competente, que no esté

familiarizado con un método en particular, pueda realizar pruebas de manera confiable y logre obtener resultados aceptables.

Media (\bar{x}): promedio aritmético (total de las mediciones, dividida por el número de elementos que se suman) de un conjunto de datos.

Mediana: valor medio (recuento impar) o media de los dos valores medios (recuento par) de un conjunto de datos.

Molaridad–M (mol·L⁻¹): medida utilizada generalmente para presentar la concentración de soluciones acuosas de titulantes. Se define también como la cantidad de moles de una sustancia presente en los litros de una solución. Se representa con la letra “M” y está dada por la ecuación:

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{mol}}{L}$$

En donde:

mol: moles del soluto.

L: volumen de la solución en L.

Muestras compuestas: combinación de muestras simples o puntuales tomadas del mismo lugar o punto de muestreo, durante un periodo de tiempo determinado. Las muestras compuestas proporcionan una muestra más representativa para sustratos heterogéneos, en los que la concentración de un determinado analito puede variar en un intervalo de tiempo breve. Las muestras compuestas se utilizan para observar concentraciones medias de determinados analitos. Además, se utilizan para calcular las cargas respectivas. El volumen de cada muestra individual que constituirá la muestra compuesta será proporcional a la tasa de descarga en el momento del muestreo.

NIST: Instituto Nacional de Estándares y Tecnología– Agencia de la Administración de Tecnología del Departamento de Comercio de los Estados Unidos

Nivel o límite de detección del instrumento (IDL, por su sigla en inglés): se define como la concentración de constituyentes que produce una señal mayor a cinco veces la relación señal: ruido del instrumento.

El **IDL** es similar al nivel crítico y al criterio de detección, que es 1,645 veces la **s** de los análisis en blanco de reactivos (donde **s** es la desviación estándar).

Nivel o límite de detección (MDL, por su sigla en inglés): concentración de constituyentes o analitos que, cuando se procesan a través de todo un método, producen una señal que tiene 99 % de probabilidad de ser diferente al blanco de reactivos. Para siete réplicas de una muestra, la media debe estar **3,14·s** por encima del resultado del blanco de reactivos (donde **s** es la desviación estándar de las siete réplicas). Se puede calcular el MDL a partir de mediciones repetitivas de muestras enriquecidas con el analito de interés, en concentraciones de más de una a cinco veces el MDL estimado. Este será más grande que el **Nivel inferior de detección (LLD, por su sigla en inglés)**, debido a que, generalmente, se usan siete o menos réplicas. Adicionalmente, el MDL variará con la matriz de análisis.

Nivel de informe (RL, por su sigla en inglés): nivel de concentración más bajo, posiblemente cuantificado dentro del rango operacional de un método analítico que se considera lo suficientemente confiable, y por lo tanto, apropiado para ser reportado por el laboratorio. Los RL pueden establecerse por mandato reglamentario o especificaciones del cliente, o elegirse arbitrariamente en función de un nivel preferido de confiabilidad aceptable.

Nivel o límite inferior de detección (LLD, por su sigla en inglés), también llamado nivel o límite de detección (LOD, por su sigla en inglés): concentración de constituyentes en el agua grado reactivo (agua destilada ultrapura), que produzca una señal **2·(1,645)·s** por encima de la media de los análisis del blanco del método (donde **s** es la desviación estándar de siete réplicas realizadas para determinar el LLD).

Nivel o límite de cuantificación (LOQ, por su sigla en inglés) o nivel mínimo cuantificable (MQL, por su sigla en inglés): concentración de analito que produce una señal suficientemente más fuerte que la del blanco de reactivos del método, de modo que puede detectarse con un nivel específico de confianza durante las operaciones de rutina en el laboratorio. Normalmente, dicha señal es de **10·s** por encima de la que presenta el blanco de reactivos del método

(donde **s** es la desviación estándar de siete a 10 réplicas), y debe tener una precisión y un sesgo definidos en ese nivel.

Normalidad-N (mEq·L⁻¹): medida utilizada generalmente para mostrar la concentración de soluciones acuosas de titulantes. Se define también, como la relación entre el número de gramos-equivalentes de una sustancia presente en los litros de una solución. Se representa con la letra N y está dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Normalidad} = \frac{N^{\circ} \text{ Eq} - \text{gramos soluto}}{L}$$

En donde:

N° Eq - gramos soluto: número de equivalentes del soluto.

V: volumen de la solución en L.

Partes por millón (ppm): medida de concentración, que determina la cantidad de unidades que existen de una sustancia por cada millón de unidades del conjunto. Frecuentemente se expresa como miligramos de la sustancia contenida en un litro de solución (**mg·L⁻¹**) para analitos en medio acuoso, o en un kilogramo (**mg·kg⁻¹**) para analitos en medios sólidos.

Patrón de medición: es aquel material de referencia, medida materializada, instrumento o sistema de medición, cuyo propósito es definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud, que puedan ser vistos como valores de referencia.

Patrón de referencia: patrón primario, preferiblemente de la más alta calidad metrológica disponible con certificación NIST trazable, empleado en la estandarización de metodologías de laboratorio por sus niveles óptimos de pureza.

Patrón de trabajo: material que se implementa de manera rutinaria en los análisis de laboratorio. Se utiliza para el ajuste o control de medidas de los parámetros en análisis. Puede adquirirse en concentraciones preestablecidas, o prepararse a partir de patrones primarios o de referencia.

Patrón primario: material de referencia certificado que es ampliamente reconocido como un patrón, con las

más altas cualidades metrológicas, y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud. Es trazable (NIST).

Pruebas de aptitud interlaboratorio certificadas (pruebas nacionales): algunos entes gubernamentales suministran muestras de comparación de laboratorio, que contienen uno o más constituyentes en diversas matrices. Para el caso de Colombia, el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia, ONAC, y el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, IDEAM, son algunos de los proveedores de este tipo de servicios. Las pruebas se realizan de manera anual o semestral, en laboratorios que buscan acreditarse bajo alguna norma de interés específico (p. ej., Norma ISO IEC 17025: Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración), pero pueden ser de gran ayuda para conocer variables como la precisión en las mediciones y la certeza de los resultados reportados, a partir del comparativo nacional entre los laboratorios participantes.

Pruebas interlaboratorio no certificadas: puede realizarse designando a un laboratorio para recolectar, preservar, almacenar y distribuir una muestra representativa de una matriz de análisis de interés, y planteando los analitos que deben ser determinados en la misma. Esta prueba se hace con el objetivo de conocer la proximidad entre las mediciones reportadas por los diferentes laboratorios participantes, y el valor establecido como verdadero.

Rango: diferencia entre los valores máximos y mínimos de un conjunto de datos.

Recuperación: es la capacidad de un método o procedimiento analítico para determinar cuantitativamente la o las especies químicas añadidas voluntariamente en una muestra. Se expresa como un porcentaje.

Repetibilidad: atributo de precisión (también llamada **variabilidad intrínseca de la medición**). Es la menor cantidad de variación que permanece en un sistema de medición, cuando la evaluación es llevada a cabo por un único analista, implementando un mismo instrumento, en un periodo corto, y utilizando siempre las mismas condiciones para el análisis (instrumento, reactivos, materiales e insumos).

Reproducibilidad: atributo de exactitud. Es la variación que permanece en un sistema de medición, que se produce al medir repetidamente una variable en una muestra, permitiendo que varíen uno o varios de los siguientes elementos: el instrumento, los materiales, el analista, el laboratorio o el día.

Sensibilidad: medida del factor de respuesta del instrumento en función de la concentración. Por lo general, se mide como la pendiente de la curva de calibración. Como valor se puede reportar el valor promedio de las curvas obtenidas en pruebas estandarizadas y medidas de muestra, indicando su desviación estándar.

Sesgo: desviación consistente de los valores medidos con respecto al valor considerado como real, ocasionado por errores sistemáticos en el desarrollo de un procedimiento de laboratorio.

Tara de balanza: tarea de laboratorio que consiste en disponer un recipiente limpio y seco sobre el plato de pesaje de una balanza analítica, y presionar el botón de la función “tara” en el instrumento, para que se omita el peso de dicho recipiente al realizar el pesaje de la materia en análisis (muestra).

Tara de recipientes: proceso mediante el cual se lleva a cabo el lavado, purgado (agua destilada ultrapura), secado (110 °C), enfriado (deseccador) y pesaje (balanza analítica), de un recipiente que va a contener una muestra o una sustancia de interés (cápsulas de porcelana, crisoles tipo Gooch, etc.). Este término se menciona con frecuencia en las metodologías destinadas a la determinación de pérdidas de humedad por evaporación, y en la especificación de los diferentes tipos de sólidos en aguas, grasas, entre otros.

Trazabilidad metrológica: propiedad de un resultado de medida, mediante la cual, el resultado reportado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales, contribuye a la incertidumbre de medida.

Verificación de calibración: es la verificación de la calibración, realizada periódicamente de acuerdo con un estándar rastreable o bajo las instrucciones del fabricante del instrumento, para confirmar que el rendimiento del equipo no ha cambiado apreciablemente desde la calibración inicial.

Volumen de aforo: marca circular gravada con precisión sobre el material de vidrio volumétrico, que indica el volumen específico para el que fue diseñado el elemento (balón aforado, generalmente clase A y B, probetas A y B, entre otros).

Z-score: conocido también como puntuación estándar, permite establecer qué tan lejos se encuentra un punto de datos de la media, indicando a su vez, cuántas desviaciones estándar tiene una medición con respecto a la media de un conjunto de medidas.



1.2. Precisión y exactitud de una medida en laboratorio

Precisión: indica la reproducibilidad de los resultados. Denota, además, el grado de acuerdo o desacuerdo (concordancia) entre los valores independientes de dos o más medidas obtenidas en condiciones prescritas (de igual manera) para una misma muestra. Se expresa usualmente como la desviación estándar (**s**). Para un número pequeño de medidas, la **s** estimada o muestral se calcula mediante:

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

En donde:

x_i : (x_1, x_2, \dots, x_n) valores observados de los elementos de la muestra.

\bar{x} : valor medio de las observaciones (medidas).

n: número de observaciones de la muestra.

Exactitud: indica la proximidad de la media de un conjunto de datos, al valor de referencia considerado como real. Se expresa en términos de error determinado, y se calcula como:

$$\% \text{ Error determinado} = \frac{|X_{\text{experimental}} - X_{\text{real}}|}{X_{\text{real}}} \times 100$$

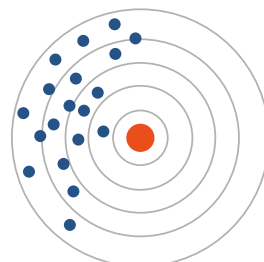
En donde:

$X_{\text{experimental}}$: valor medio obtenido en la determinación.

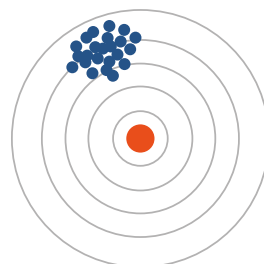
X_{real} : valor de referencia real aceptado.

En este sentido, se establece que la precisión y la exactitud son variables independientes entre sí. Por ejemplo, un método puede ser impreciso, es decir, que sus medidas sean bastante distintas, pero cuyo valor medio se acerque sustancialmente al valor considerado como real (Figura 1.2.1-c); por el contrario, un método puede dar medidas muy próximas entre sí, pero a su vez, todas ellas están muy alejadas del valor de medición estimado como verdadero (Figura 1.2.1-b). Por lo general, la exactitud en un método de laboratorio debe llevar consigo un buen grado de precisión, pero no necesariamente al revés (debido a errores sistemáticos, principalmente).

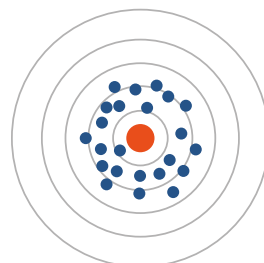
Una forma sencilla y visual que permite distinguir la diferencia entre ambas propiedades se presenta en la Figura 1.2.1, en donde a través de dianas de tiro al blanco, se ilustra el comportamiento de ambas características en un experimento.



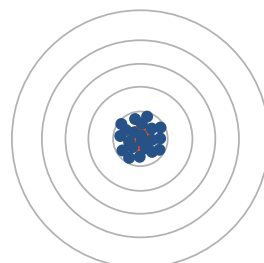
a) Impreciso e inexacto



b) Inexacto, pero preciso



c) Impreciso, pero exacto



d) Preciso y exacto

Figura 1.2.1. Dianas de tiro al blanco—exactitud y precisión

En la Figura 1.2.1, el centro en color rojo representa el valor considerado como verdadero en una medición en laboratorio (valor real), mientras los puntos azules señalan los impactos de las flechas en el tiro al blanco, en este contexto, el valor determinado para la variable de estudio por los analistas en el laboratorio.

1.3. Control y tratamiento de datos

Como parte del sistema de aseguramiento y control de la calidad propio de cada organización, se recomienda dotar a los laboratorios de caracterización de procesos, materias primas, subproductos y productos terminados, con sistemas de recopilación y centralización de la información, fácilmente aplicables, mejorables, trazables y de simple implementación por todo el personal técnico y operativo del mismo. Dichos sistemas pueden ser establecidos mediante la implementación de un conjunto de formatos y registros en línea, bitácoras, actas y demás documentos que den soporte a las diferentes operaciones, toma de decisiones, ingresos y egresos de equipos, reactivos e insumos, registros de datos y resultados parciales o finales de laboratorio. Esto es realmente útil para el enriquecimiento documental y el control dentro de la organización.

Los registros de los datos deben ser salvaguardados de daños y alteraciones, a través de mecanismos que garanticen la transparencia de las mediciones y de los resultados obtenidos. Por lo mismo, es recomendable hacer uso de bases de datos digitales y físicas, que aseguren la calidad de los procesos y la trazabilidad de la información en el laboratorio.

1.4. Resultados y confiabilidad

Los resultados establecidos por los análisis de laboratorio deben generar la confianza suficiente para la toma de decisiones y acciones de mejora, sobre los sistemas de tratamiento de aguas que intervienen en cualquiera de las operaciones del complejo de producción, incluyendo la tratada para calderas, los efluentes de planta de beneficio y los de los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

La confiabilidad en las mediciones a nivel de laboratorio está sujeta a diferentes factores físicos (instalaciones físicas y eléctricas), químicos (reactivos grado analítico, estándares certificados y patrones de referencia), instrumentales (estado de los equipos, mantenimientos preventivos y/o correctivos y vida útil de los mismos) y humanos (capacidad analítica, experticia en la aplicación y desarrollo de métodos de laboratorio, conocimiento de los fundamentos químicos de las metodologías, manejo de los manuales, del material volumétrico y de vidrio, de los instrumentos y de los equipos de laboratorio).

El desarrollo de las habilidades del personal involucrado en el área de calidad y laboratorio debe estar sujeto a capacitación, evaluación y entrenamiento constante, en las técnicas analíticas que se requieren para dar soporte a las operaciones en los procesos de producción y a la calidad de los productos finales.

1.5. Factor de dilución, concentración y porcentaje de remoción

Como una práctica recurrente en los laboratorios de análisis de calidad del agua, la dilución o la concentración de muestras acuosas, se realiza con el propósito de establecer valores cuantificables de analitos de interés allí presentes, a través de metodologías analíticas con rangos específicos de trabajo. Así, posteriormente es posible determinar el valor real de la concentración a partir del factor de dilución y/o concentración utilizado. Para esto, se implementa material volumétrico estándar clase A y agua destilada ultrapura, que por sus propiedades químicas, no altera cuantitativamente la concentración real de los diferentes analitos en las muestras tratadas, al incluir un blanco de reactivos en el análisis de muchas de estas variables.

Así mismo, la determinación del porcentaje de remoción de contaminantes en aguas residuales saneadas en sistemas de tratamiento, es importante a la hora de conocer el funcionamiento de dichos sistemas. Este porcentaje es un valor cualitativo de la cantidad depurada de compuestos nocivos, y regularmente es empleado para la toma de acciones

de mejora, y para el control de los sistemas de tratamiento de aguas residuales generadas a nivel doméstico o por varios sectores agroindustriales.

1.5.1. Dilución, factor de dilución y de concentración de muestras

Con frecuencia, los analistas de laboratorio deben diluir o concentrar la cantidad de un analito en un volumen determinado de solución acuosa. Esto con el objetivo de realizar la cuantificación del parámetro de interés, a través de un método desarrollado en un rango determinado de medición y establecido desde la estandarización de la metodología (límite inferior y superior de cuantificación), de manera tal que el análisis pueda ser llevado a cabo adecuadamente y con una precisión y exactitud específicas.

Las siguientes ecuaciones permiten calcular la concentración de una alícuota diluida o concentrada, basándose en la concentración de la original y en un factor o constante fraccionaria adecuada. Es importante mencionar, que en este contexto, un factor es la relación entre el volumen final ajustado o de aforo, y el original tomado como alícuota de muestra.

$$\text{Factor de dilución (FD)} = \frac{V_{\text{aforo}}}{V_{\text{alícuota}}}$$

$$\text{Fracción de concentración (FC)} = \frac{V_{\text{alícuota}}}{V_{\text{aforo}}}$$

En donde:

$V_{\text{alícuota}}$: corresponde al volumen de muestra, previamente homogeneizada, tomado mediante un elemento de medición volumétrico a saber: pipeta de vidrio, automática o transferpipeta, probeta, etc.

V_{aforo} : hace referencia al volumen final al que se llevó la dilución de la muestra, implementando un balón volumétrico aforado de cierta denominación (p. ej., clase A) y agua destilada-desionizada, ultrapura.

NOTA 1: la concentración de un analito de interés en una muestra acuosa, debe ser llevada a cabo

mediante la evaporación de la mayor cantidad de agua presente, cuidando de que no se den pérdidas por salpicadura, hasta obtener una solución concentrada que represente entre el 5-50 % del volumen original sometido.

En los laboratorios de las plantas de beneficio de aceite de palma en Colombia, la dilución tanto de los efluentes de planta como de los efluentes de los sistemas de tratamiento de las aguas residuales, es una práctica utilizada con frecuencia para la cuantificación de parámetros fisicoquímicos de calidad como la demanda química de oxígeno (DQO) y cloruros (Cl^-), debido a las altas concentraciones en las que estos analitos se encuentran en el agua residual, producto del aprovechamiento de la palma de aceite.

NOTA 2: El factor de dilución (FD) es un número adimensional generalmente entero, que se implementa para determinar el valor real de la concentración de un analito en una muestra. Para calcularlo, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Valor real de concentración} = C_d \times FD$$

En donde:

C_d : concentración del analito, determinada a través de la metodología analítica.

FD : factor de dilución implementado.

1.5.2. Determinación del porcentaje de remoción de compuestos de interés en efluentes de planta de beneficio y/o en aguas para proceso

Para establecer el porcentaje de remoción de compuestos contaminantes presentes en los efluentes de la planta de beneficio, depurados en sistemas de tratamiento de aguas residuales, o de compuestos de interés en estos sistemas para uso en proceso, se requiere la determinación del parámetro analítico, antes y después del tratamiento del cuerpo de agua; es decir, los valores de concentración del analito asociados al afluente y al efluente del proceso en estudio. Para el cálculo, se implementa la siguiente ecuación:

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{CC_a - CC_e}{CC_a} \times 100$$

En donde:

CC_a : carga contaminante a la entrada del tratamiento (concentración del analito de interés en el afluente del proceso).

CC_e : carga contaminante a la salida del tratamiento (concentración del analito de interés en el efluente del proceso).

1.6. Bibliografía

APHA, AWWA & WEF. (2017). SM 1010-Introduction. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 1020-Quality Assurance. *Standard Methods for the*

Examination of Water and Wastewater, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 1030-Data Quality. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 1040-Method Development and Evaluation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

Comité Conjunto de Guías en Metrología - JCGM. (2012). Vocabulario Internacional de Metrología, conceptos fundamentales y generales, y términos asociados. https://www.cem.es/sites/default/files/vim-cem-2012web_0.pdf

CAPÍTULO 2

Seguridad y salud laboral en el laboratorio



La consolidación de un espacio de trabajo seguro y saludable en el laboratorio es responsabilidad de cada organización, del director de la planta de beneficio, del jefe del laboratorio, del personal supervisor, del encargado de la implementación y mantenimiento del Sistema de Gestión de Seguridad y Salud en el Trabajo (SG-SST) y, finalmente, del personal técnico y operativo. Estos últimos deben hacer todo lo posible para protegerse a sí mismos y a sus compañeros, adhiriéndose de manera consciente y sistemática al plan de salud y seguridad en el trabajo que ha sido diseñado, desarrollado, aprobado y documentado específicamente para cada laboratorio y por cada organización.

En este capítulo se exponen algunos de los aspectos más relevantes para tener en cuenta durante las labores analíticas en los laboratorios de las plantas de beneficio. No obstante, se recomienda a los supervisores del SG-SST, consultar la normativa nacional e internacional vigente para la elaboración de planes detallados para el cuidado de trabajadores de los laboratorios.

2.1. Sistema globalmente armonizado para la clasificación y etiquetado de productos químicos

La decisión de crear el Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (SGA), se originó a partir del Capítulo 19 del Programa 21, aprobado en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Río de Janeiro-Brasil, 3 al 14 de junio de 1992 (Naciones Unidas, 1992). Uno de sus objetivos, consistía en acordar los elementos de comunicación de peligro de los productos químicos (etiquetas y fichas de datos de seguridad), al igual que la manera como estos mismos podrían ser clasificados. En este sentido, el SGA armoniza la gran mayoría de los criterios de clasificación para el suministro y transporte de sustancias químicas, teniendo como soporte las propiedades físicas y químicas específicas de cada producto.

A nivel mundial, el SGA fue instituido por la creciente expansión de los mercados; por los distintos requisitos para el etiquetado de sustancias químicas propio de cada país o región; por las diferentes maneras que se tenían para clasificar productos químicos idénticos en diversas naciones, y por la necesidad de una norma con aplicación internacional.

En Colombia, el Decreto 1496 del 6 agosto del 2018, expresa “adoptar el Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (SGA) de la Organización de las Naciones Unidas, sexta edición revisada (2015), para la clasificación y la comunicación de peligros de los productos químicos y establecer las disposiciones para tal fin”, y “aplica en todo el territorio nacional a todas las personas naturales y jurídicas, públicas o privadas, en todas las actividades económicas en las que se desarrollen la extracción, producción, importación, almacenamiento, transporte, distribución, comercialización y los diferentes usos de productos químicos que tengan al menos una de las características de peligro de acuerdo con los criterios del

SGA (Tabla 2.2.1), ya sean sustancias químicas puras, soluciones diluidas o mezclas de estas”.

Nota 2.1: para más información acerca de cómo realizar de una manera adecuada la clasificación y el etiquetado de los productos químicos en los lugares de trabajo específicos en los laboratorios de las plantas de beneficio de palma de aceite, consultar la Resolución 0773 del 07 de abril del 2021-Ministerio del Trabajo, Colombia.

2.2. Trabajo con sustancias químicas

Los reactivos implementados para las tareas de análisis en los laboratorios de calidad del agua son sustancias químicas de composición fija y químicamente definida, con diferentes grados de peligrosidad, que pueden ocasionar daños directa o indirectamente al personal técnico y operativo del laboratorio, a los bienes y/o activos de las empresas y/o al ambiente. En la Tabla 2.2.1 se presenta la clasificación de los peligros de las sustancias químicas, junto con los pictogramas asociados a cada clase, de acuerdo con lo establecido en el SGA.

2.2.1. Identificación de sustancias químicas

Cualquier producto químico que se encuentre presente en el laboratorio, debe contener una etiqueta con información clara y detallada sobre el riesgo inherente de la sustancia en cuestión, o del derivado preparado a partir de la misma (p. ej., soluciones acuosas), como se observa en la Figura 2.2.1.



En este sentido, las etiquetas en los recipientes de los reactivos deben permitir identificar:

1. **Producto contenido en su interior:** nombre de la sustancia.
2. **Palabra de aviso:** nivel de riesgo. La palabra “Peligro” se usa para los compuestos con la capacidad de ocasionar daños severos, mientras que “Advertencia”, se utiliza con mayor frecuencia cuando el compuesto puede causar daños menos graves.

Tabla 2.2.1. Clasificación de peligros de sustancias químicas según el SGA

Pictograma	Clase de peligro	Peligros asociados-Indicación de peligro
	Explosivos	<ul style="list-style-type: none"> » Explosivo » Peróxidos orgánicos » Sustancia o mezcla que reacciona espontáneamente
	Inflamables	<ul style="list-style-type: none"> » Explosivos insensibilizados » Gas inflamable » Líquido o sólido pirofórico » Líquido y vapores inflamables » Peróxidos orgánicos » Sólido inflamable » Sustancia o mezcla que reacciona espontáneamente » Sustancia o mezcla que, en contacto con el agua, desprende gases inflamables
	Comburentes	<ul style="list-style-type: none"> » Aerosol comburente » Gas comburente » Líquido comburente » Sólido comburente
	Corrosivos	<ul style="list-style-type: none"> » Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares » Puede ser abrasivo para los metales
	Tóxicos agudos	<ul style="list-style-type: none"> » Toxicidad aguda en caso de: <ul style="list-style-type: none"> • Ingestión • Contacto con la piel • Inhalación
	Nocivo	<ul style="list-style-type: none"> » Exposición única (irritación/somnolencia o vértigo) » Irritante para la piel y los ojos » Peligro para la capa de ozono » Sensibilización cutánea » Toxicidad aguda (nocivo) » Toxicidad sistémica específica de órganos diana
	Peligro para la salud	<ul style="list-style-type: none"> » Carcinogenicidad » Mutagenicidad » Peligro por aspiración » Sensibilización respiratoria » Toxicidad para la reproducción » Toxicidad sistémica específica de órganos diana

Continúa

Pictograma	Clase de peligro	Peligros asociados-Indicación de peligro
	Daño al medio ambiente	» Peligro para el medioambiente acuático (agudo y crónico)
	Gases a presión	» Gas comprimido » Gas disuelto » Gas licuado » Gas licuado refrigerado

Tomado y modificado de Naciones Unidas (2015)

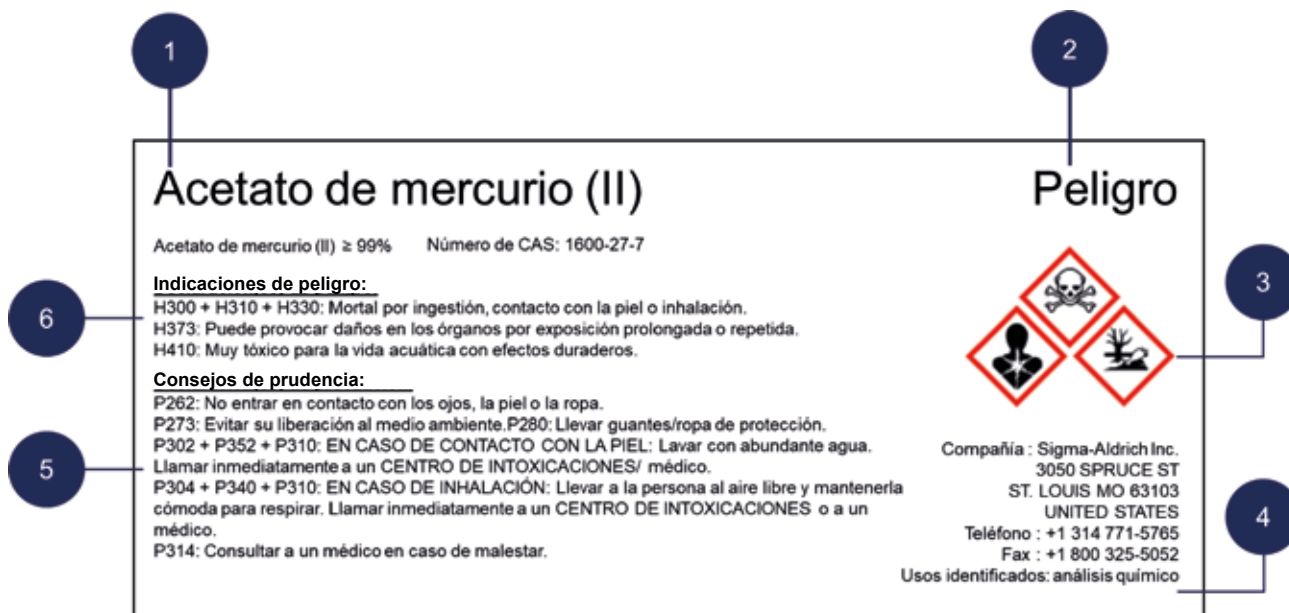


Figura 2.2.1. Ejemplo de etiqueta conforme con las especificaciones del SGA

- Pictogramas de peligro (símbolos SGA):** empleados para la identificación de productos químicos peligrosos. Normalmente se agrupan por riesgo físico-químico, para la salud y para el medioambiente (Tabla 2.2.1).
- Fabricante:** nombre, dirección y número de teléfono de la empresa que lo produce.
- Declaración(es) de precaución** o primeros auxilios: frases cortas que están directamente asociadas con cada indicación de riesgo. Adicionalmente, describen precauciones generales para prevención, respuesta, almacenamiento o eliminación de las sustancias. Estas se encuentran en la hoja de datos o ficha de seguridad de la sustancia química. Pueden identificarse en las etiquetas de los reactivos con un código que inicia con la letra “P” (Figura 2.2.1).
- Declaración(es) de peligro:** frases cortas que describen la naturaleza de los productos peligrosos y su grado de peligro. Las indicaciones de riesgo se

encuentran en la hoja de datos de seguridad del producto químico, y se identifican con un código que empieza con la letra “H” (Figura 2.2.1).

2.3. Fichas de seguridad de las sustancias químicas

De acuerdo con lo estipulado en el SGA (Naciones Unidas, 2015), la información en las fichas de datos de seguridad de productos químicos debe consolidarse en 16 secciones, en el orden indicado a continuación:

1. Identificación del producto
2. Identificación del o los peligros
3. Composición/información sobre los componentes
4. Primeros auxilios
5. Medidas de lucha contra incendios
6. Acciones que deben ejecutarse en caso de vertido accidental
7. Manipulación y almacenamiento
8. Controles de exposición–protección personal
9. Propiedades químicas y físicas
10. Estabilidad y reactividad
11. Información toxicológica
12. Reporte ecotoxicológico
13. Información relativa a la eliminación de los productos
14. Notificación relacionada con el transporte
15. Datos sobre la reglamentación
16. Otras disposiciones

Adicionalmente, las fichas de datos de seguridad en los laboratorios de calidad de aguas deben estar en español (para Colombia) y tienen únicamente 5 años de vigencia; en la sección 2, la identificación de los peligros debe estar ilustrada mediante los respectivos pictogramas (Tabla 2.2.1), además, deben incluir su fecha de elaboración o actualización. De conformidad con lo establecido en el Decreto 1496 de 2018: “Los fabricantes e importadores deben revisar la información de las etiquetas y las fichas de datos de seguridad cada cinco años, y actualizarla si es necesario de acuerdo con dicha revisión”. Por

su parte, el empleador debe garantizar que en los lugares de trabajo se cumpla con la identificación de los productos químicos, evaluación de exposición, controles operativos y capacitación (Ley 55 de 1993 y Decreto 1072 de 2016).

2.4. Principios generales de seguridad y salud laboral en el laboratorio

A continuación, se presentan algunas de las disposiciones de mayor relevancia para el trabajo en laboratorio.

- Comprobar que los reactivos, consumibles y demás insumos químicos de laboratorio, se conserven etiquetados de conformidad con lo establecido por el SGA (Naciones Unidas, 2015), y en adecuadas condiciones físicas antes de su implementación en los análisis.
- El personal del laboratorio debe utilizar ropa de trabajo adecuada. Evitar el uso en todo momento, de mangas colgantes, cadenas, relojes, etc., y permanecer con el cabello recogido.
- Igualmente, debe lavarse las manos antes y después de ejercer labores de análisis.
- Está prohibido la ejecución de tareas diferentes a las autorizadas por el jefe o encargado del laboratorio, así como utilizar equipos de análisis e instalaciones sin conocer previamente su manipulación y funcionamiento.
- Finalizadas las tareas en el laboratorio, cada uno es responsable de guardar los reactivos, consumibles y demás insumos en los sitios designados, así como limpiar el lugar de trabajo y garantizar la desconexión de equipos, cierre de conductos de agua, gas, etc.
- La distribución de las instalaciones en los laboratorios (mesones de trabajo, zonas de pesaje, de extracción por Soxhlet, de disposición de residuos, de oficinas, de análisis, etc.), deben ser las adecuadas para prevenir accidentes.
- Así mismo, es preciso contar con espacios apropiados para la atención de emergencias y con elementos como: duchas de seguridad, lavaojos, extintores, kit de contención de derrames, etc.,

además de los equipos de protección personal denominados EPP (ver numeral **2.5. Equipos de protección personal en laboratorio**).

- El personal técnico y operativo que utilice lentes de contacto, debe usar de manera obligatoria gafas de seguridad.
- Los envases vacíos para segundo uso deben ser lavados exhaustivamente con agua y detergente, purgados con agua destilada-desionizada ultrapura, secados y rotulados con las características de la nueva solución que van a contener, de acuerdo con lo especificado del SGA (Naciones Unidas, 2015).
- Los residuos de sustancias químicas peligrosas tienen que almacenarse en zonas aptas para tal fin, en recipientes debidamente etiquetados y ser remitidos a los entes encargados de su tratamiento y disposición, en el menor tiempo posible.
- Siempre que sea posible, se debe trabajar en las cabinas de extracción de gases, vapores y humos.
- Se prohíbe comer, beber y fumar en las instalaciones del laboratorio.
- Todas las zonas, incluidas la entrada, de paso, salidas, vías de circulación, espacio para la insta-

lación, acomodación y mantenimiento de instrumentos de laboratorio, deben permanecer en orden, limpias y despejadas.

- Los reactivos al igual que las soluciones preparadas a partir de estos mismos, tienen que estar debidamente etiquetados según lo establecido por el SGA (Naciones Unidas, 2015).

2.5. Equipos de protección personal en laboratorio

Los equipos de protección personal (EPP) son aquellos accesorios, dispositivos o vestimentas de diversas formas y diseños, fabricados en distintos materiales, que deben ser utilizados por el personal del laboratorio durante las labores de análisis, para protegerse de posibles lesiones o accidentes. Estos representan uno de los elementos básicos para la seguridad en el trabajo, y son de uso obligatorio cuando los peligros no han podido ser eliminados por completo o controlados por medio de otros mecanismos.

Los EPP deben elaborarse de conformidad con las normas establecidas nacional o internacionalmente, ser duraderos y permitir su mantenimiento



en las instalaciones de las empresas; no restringir el movimiento natural de los trabajadores, brindar comodidad y ofrecer un equilibrio entre eficiencia y máxima protección. En la Tabla 2.5.1 se presentan los EPP de uso regular en los laboratorios de análisis de calidad del agua.

Finalmente, es importante aclarar que es responsabilidad del personal supervisor o del encargado de la implementación y el mantenimiento del Sistema de Gestión de Seguridad y Salud en el Trabajo (SG-SST), en cada planta de beneficio, establecer, documentar, informar y gestionar el suministro de los EPP, específicos y de acuerdo con cada labor, al personal técnico y operativo del laboratorio, de conformidad con la Resolución 0312 del 2019, por la cual se definen los estándares mínimos del Sistema de la Seguridad y Salud en el Trabajo (SG-SST).

2.6. Bibliografía

Ley 55 de 1993. https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma_pdf.php?i=37687

Decreto 1496 de 2018. <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=87910>

Decreto 1072 de 2016. <https://www.mintrabajo.gov.co/documents/20147/0/DUR+Sector+Trabajo+Actualizado+a+15+de+abril++de+2016.pdf>

Resolución 0312 de 2019. <https://www.mintrabajo.gov.co/documents/20147/59995826/Resolucion+0312-2019-+Estandares+minimos+del+Sistema+de+la+Seguridad+y+Salud.pdf/1bd8010b-6422-6a1f-c079-2f0f770c-19fa?version=1.0&t=1646532965377>

Naciones Unidas. (1992). Programa 21 – Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo. https://www.un.org/esa/sustdev/documents/agenda21/spanish/a21_summary_spanish.pdf

Naciones Unidas. (2015). Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (SGA).

Tabla 2.5.1. Equipos de protección personal de uso frecuente en laboratorio

Tipo de protección	Ejemplos
Protección para ojos y cara	<ul style="list-style-type: none"> » Gafas y anteojos de seguridad (considerando el tipo de montura se pueden agrupar en: gafas tipo universal, de copa o cazoleta o integrales) » Máscara de protección facial (pantallas faciales)
Protección respiratoria	<ul style="list-style-type: none"> » Equipos filtrantes (de presión negativa: sin mantenimiento, con filtros recambiables)
Protección para la piel	<ul style="list-style-type: none"> » Guantes de nitrilo y de carnaza » Bata o ropa de laboratorio antifluido
Protección para los pies	<ul style="list-style-type: none"> » Zapatos de protección

CAPÍTULO 3

Materiales de laboratorio y uso de equipos



El presente capítulo tiene como propósito familiarizar al personal de los laboratorios de las plantas de beneficio de aceite de palma, con el material de vidrio y los equipos de uso frecuente en el análisis de calidad del agua. De esta manera, se espera asegurar la comprensión del paso a paso analítico en todos los procedimientos para la caracterización de variables fisicoquímicas del agua.

3.1. Clasificación del material para uso en laboratorio

La adecuada selección y uso de los materiales de medida y contención en el laboratorio, es indispensable para garantizar el correcto desarrollo de las metodologías analíticas propuestas. En primera medida, el material para contención de sustancias (Tabla 3.1.1), debe ser destinado únicamente para tal propósito, evitando su uso en operaciones como: medición de volúmenes exactos o llevar a volumen de aforo. Lo anterior obedece a que, aunque muchos de estos materiales cuentan con una escala de graduación definida, esta carece de exactitud y no cumple con los estándares volumétricos para tal finalidad.

Por otra parte, el material volumétrico para laboratorio se clasifica en dos clases: A y B, y se implementa de acuerdo con el error máximo permitido en los resultados, especificado por el método o aprobado por el laboratorio. Por lo general, dicho error máximo para el de clase B, es el doble del permitido para el de clase A.

NOTA 3.1: se recomienda emplear material volumétrico **clase A** para todas las operaciones relacionadas con dilución de muestras y preparación de soluciones patrón de concentración conocida, soluciones indicadoras, soluciones de trabajo y soluciones estándar para titulaciones.

El material volumétrico permite una medida más precisa y exacta de los volúmenes. En este grupo se incluyen buretas, pipetas graduadas y aforadas y matraces aforados, todos clase A, que son de mayor calidad y uso en la química analítica del agua que los de clase B (Tabla 3.1.2).

En la Tabla 3.1.3 se presentan algunos materiales empleados regularmente en los laboratorios de calidad del agua.

Tabla 3.1.1. Material para contención de sustancias o medición de volúmenes aproximados

Material




Vaso de precipitado o Beaker: recipiente graduado de vidrio o de plástico, utilizado para pesar y/o contener líquidos y sólidos, y realizar tratamiento de muestras o precipitaciones. Se encuentra en el mercado con diferentes capacidades de almacenamiento que van desde 1 mL hasta 5.000 mL o más.



Matraz Erlenmeyer: recipiente de vidrio comúnmente usado en titulaciones volumétricas, en digestión de muestras y para el calentamiento de líquidos cuando hay peligro de pérdida por evaporación.

Tabla 3.1.2. Material volumétrico de uso regular en los laboratorios de caracterización de aguas

Material	
	
<p>Bureta de vidrio clase A: empleada para la medición de volúmenes variables. Se utiliza en valoraciones (titulaciones) para la cuantificación de analitos de interés. Tiene una capacidad común de medir y dispensar entre 25-50 mL, y está graduada cada 0,1 mL.</p>	<p>Pipetas graduadas clase A: se emplean para medir y transferir volúmenes variables de soluciones patrón o muestras. Proporcionan una exactitud inferior a la de las pipetas aforadas clase A, salvo en el caso de las de 1 y 2 mL.</p>
	
<p>Matraces aforados clase A: recipientes de fondo plano y cuello largo, elaborados en distintos materiales (vidrio o plástico). Cuentan con una línea delgada (de enrase o aforo) grabada en el cuello, que indica el volumen de líquido contenido a una temperatura determinada. Se caracterizan, además, por llevar tapones de perfecto ajuste, y son utilizados para preparar soluciones de concentración establecida estequiométricamente. En el comercio se encuentran con capacidad de 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1.000 mL.</p>	<p>Probetas aforadas clase A: material que permite medir, transvasar o recolectar líquidos en medidas de volúmenes determinados. Se fabrican en distintos tamaños y materiales (vidrio y plástico, principalmente), siendo las capacidades más frecuentes: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1.000 mL.</p>

Material



Pipetas aforadas clase A: utilizadas para medir y transferir volúmenes establecidos de soluciones patrón o muestras. En la parte superior tienen un anillo grabado, que se denomina línea de enrase o aforo. Si se llena hasta dicha marca y se descarga adecuadamente, se vierte el volumen que se especifica en la graduación del material. Generalmente, se pueden encontrar con una capacidad para dispensar de 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 y 100 mL.



Transferpipetas: tienen la capacidad de medir y transferir volúmenes variables de soluciones patrón o muestras, en el rango de algunos mililitros o microlitros. En perfecto estado, su precisión es mayor, respecto a la medición, en comparación con la alcanzada por las pipetas aforadas y graduadas.

Tabla 3.1.3. Materiales de uso frecuente en laboratorio

Material



Cápsula de porcelana: recipiente utilizado para la evaporación o calentamiento de soluciones a temperaturas altas, hasta la obtención de sólidos o cenizas. En el análisis de aguas, es utilizado en la determinación del contenido de sólidos totales, fijos y volátiles.



Celdas para lectura fotométrica: celdas o cubetas fabricadas en diferentes materiales (plástico, vidrio óptico y cuarzo), usadas para la generación de curvas de calibración y para la lectura de muestras mediante sistemas espectrofotométricos UV-Vis.

Material



Crisol Gooch: recipiente fabricado normalmente en grafito, que puede soportar temperaturas superiores a los 500 °C. En el análisis de aguas, es utilizado como medio filtrante en la determinación de sólidos suspendidos totales.



Espátulas: material de laboratorio destinado a tomar pequeñas, medianas o grandes fracciones de compuestos (principalmente sólidos).



Embudo Büchner: sirve para realizar filtraciones al vacío o a presión asistida. Se encuentra en materiales como porcelana o plástico, dependiendo de las aplicaciones en las que se requiera.



Embudos: fabricados en plástico, acero inoxidable, porcelana o vidrio, su diseño es modificado para ser acoplado o adaptado a las necesidades de los analistas en los laboratorios.

Material



Matraz Kitasato o matraz con desprendimiento lateral (para filtración al vacío): matraz Erlenmeyer con un tubo de desprendimiento o tubuladura lateral, utilizado en la separación de materiales sólidos contenidos en fracciones acuosas.



Sistema de reflujo abierto: equipo empleado para mantener y controlar reacciones químicas a temperaturas superiores a las del ambiente, y en las que se hace necesario mantener un volumen de reacción constante.



Sistema de filtración al vacío: sirve para la separación de fracciones sólidas contenidas en muestras líquidas, por medio de una bomba de vacío, y usando papel filtro para tal propósito.



Tubos de digestión: tubos de ensayo de diferentes tamaños con tapa en PTFE (politetrafluoroetileno), generalmente utilizados para la digestión de muestras a altas temperaturas ($\approx 150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Material



Varilla de vidrio: fino cilindro de vidrio usado principalmente para la homogenización de soluciones, y para agilizar la disolución de sólidos solubles en diferentes medios líquidos.



Vidrio de reloj: elemento de vidrio que sirve para el pesaje de pequeñas, medianas o grandes cantidades de muestras, generalmente sólidas.

3.2. Equipos e instrumentos de laboratorio

La Tabla 3.2.1 presenta algunas recomendaciones generales, que deben ser tenidas en cuenta para la correcta operación de instrumentos y materiales de laboratorio. Posteriormente, se brindan algunas indicaciones relacionadas con los planes de mantenimiento, calibración y rangos de operación de los equipos de mayor uso en laboratorios de caracterización de aguas.

Tabla 3.2.1. Recomendaciones para el uso de equipos

Equipos y recomendaciones de operación



Balanza analítica: en lo posible, debe estar separada de manera física de otras áreas del laboratorio. Evitar el uso de equipos que generen calor, vibraciones o ruidos, cerca de los sistemas de pesaje. Seguir las recomendaciones de instalación, requerimientos eléctricos, modos y condiciones de operación (temperatura y humedad relativa) y mantenimiento, especificadas por el proveedor. No realizar la limpieza de los platos de pesaje con soluciones abrasivas o corrosivas. Verificar su correcto funcionamiento, mediante estándares certificados de peso conocido, antes de iniciar el pesaje de materiales o muestras. Limpiar cuando se encuentre apagada.



Bureta digital: evitar el uso de disolventes orgánicos o sustancias, que por especificaciones técnicas, no puedan tener contacto con algunas de sus piezas o partes. Seguir las recomendaciones de uso, calibración y/o ajuste, requerimientos eléctricos, modos y condiciones de operación (temperatura y humedad relativa) y mantenimiento, entregadas por el proveedor o fabricante.

Equipos y recomendaciones de operación



Horno: hacer uso adecuado de los sistemas de calentamiento con temperatura regulable, siguiendo las recomendaciones de instalación, requerimientos eléctricos, modos y condiciones de operación (temperatura y humedad relativa) y mantenimiento, especificadas por el proveedor. Evitar limpiarlo con soluciones corrosivas o abrasivas.



Plancha de calentamiento: evitar salpicaduras de soluciones ácidas o básicas sobre los sistemas de calentamiento con agitación. Hacer uso adecuado de los equipos, y seguir las recomendaciones de instalación, requerimientos eléctricos, modos y condiciones de operación (temperatura y humedad relativa) y mantenimiento, especificadas por el proveedor. No sobrepasar los límites de capacidad en peso (kg) soportados por el equipo (ver manual).



Multiparámetro (pH, temperatura, oxígeno disuelto, etc.): seguir las recomendaciones de uso, calibración y/o ajuste, requerimientos eléctricos, modos y condiciones de operación (temperatura y humedad relativa) y mantenimiento, especificadas por el proveedor. Para las sondas selectivas de pH, impedir la contaminación de las soluciones de llenado de los electrodos, o su cristalización, y limpiarlas de manera adecuada, según las especificaciones del fabricante.



Bomba para filtración al vacío: seguir las recomendaciones de instalación, requerimientos eléctricos, modos y condiciones de operación (temperatura y humedad relativa) y mantenimiento, especificadas por el proveedor. Impedir que lleguen soluciones acuosas a las cámaras de vacío, para lo que se recomienda acoplar sistemas de trampeo de agua antes de las bombas.

Equipos y recomendaciones de operación



Termorreactor: no usar agentes abrasivos para la limpieza de los pozos para digestión en tubo. Seguir las recomendaciones de instalación, requerimientos eléctricos, modos y condiciones de operación (temperatura y humedad relativa) y mantenimiento, especificadas por el proveedor. Evitar utilizar tubos en mal estado o fracturados para las digestiones. En caso de derrame de soluciones ácidas o básicas dentro de los pozos del equipo, apagar, dejar enfriar y limpiar de manera exhaustiva.

3.2.1. Plan de mantenimiento y calibración de equipos e instrumentos de laboratorio

Es indispensable que cada laboratorio cuente con un plan o cronograma de mantenimiento y calibración de los instrumentos, a partir de los cuales se determinan las variables analíticas más importantes de los procesos. Estos planes pueden ser semestrales o anuales. Tienen como propósito principal la credibilidad y confiabilidad de los resultados obtenidos, y aseguran la vida útil y el correcto funcionamiento de los instrumentos.

3.2.2. Calibración y verificación de los métodos analíticos desarrollados en instrumentos de medida

Para la verificación de la calibración, se recomienda que los analistas del laboratorio utilicen, periódicamente, un estándar que les permita confirmar que el

comportamiento del instrumento, frente a la técnica analítica establecida, no ha cambiado significativamente desde la calibración inicial. Se proponen, entonces, verificaciones de las calibraciones en el tiempo (p. ej., cada semana o cada mes), o teniendo en cuenta el número de muestras analizadas durante el día (p. ej., después de cada 25 muestras). Se puede comprobar el estado de la calibración de un método desarrollado en un instrumento, mediante el análisis de un estándar interno con una concentración conocida, cerca de o en el punto medio del rango de medición de la curva de calibración establecida.

Se debe evaluar el análisis de calibración-verificación, en función de las desviaciones estándar permisibles de los valores obtenidos en el inicio o en puntos específicos de la curva de calibración. Si la verificación está fuera de control o de las especificaciones dadas por el laboratorio, es preciso tomar medidas correctivas, incluyendo la ejecución de otro análisis de las muestras y/o la generación de nuevas curvas de calibración para los métodos en cuestión. Consultar con el proveedor de los equipos de medición, la periodicidad recomendada para realizar calibraciones externas a los instrumentos.

3.2.3. Rango de operación de los métodos e instrumentos

Antes de hacer uso, o previo al desarrollo de un método analítico en un instrumento de medición (p. ej., pH-metro, espectrofotómetro, multiparámetro, etc.), es necesario realizar la determinación del rango operacional y conocer el rango de trabajo establecido por el fabricante (consultar con el proveedor). Se requiere utilizar estándares certificados de concentración conocida para cada analito, que proporcionen una respuesta creciente del instrumento (lineal, ponderada o de segundo orden).

Los laboratorios deben definir los criterios de aceptación para el rango operativo de los equipos, en sus planes de control de calidad. Esto para cada uno de los parámetros analíticos que puedan ser determinados mediante el instrumento. El proceso se realiza cuando se establecen las curvas de calibración en los equipos de medición ópticos o potenciométricos,

principalmente. En el caso de los espectrofotómetros, es preciso determinar los límites de cuantificación superiores e inferiores (niveles de detección-LLD y de cuantificación-LOQ) de las curvas de calibración generadas, usando patrones trazables certificados.

El rango de operación y medición de los instrumentos se debe establecer nuevamente después de hacer revisiones, modificaciones y reemplazo de partes de los equipos (ocasionados por mantenimientos preventivos y/o correctivos). Estas modificaciones pueden generar variaciones en las pendientes de las curvas de calibración (principalmente en equipos fotométricos), induciendo a errores en las determinaciones analíticas instrumentales.

3.3. Recomendaciones para el uso de sistemas de extracción Soxhlet

El sistema de extracción Soxhlet está conformado por un matraz de fondo redondo o plano, una cámara de extracción y un condensador. Tiene como propósito la recirculación de los vapores condensados de

un disolvente, generalmente orgánico, a la fuente que se encuentra en evaporación continua, arrastrando consigo los compuestos de interés analítico (dependiendo de la polaridad del solvente utilizado), contenidos en la materia de estudio dispuesta en cartuchos desechables en el interior de la cámara de extracción. A continuación, se precisan algunas de las recomendaciones que se deben seguir para el trabajo con este tipo de sistemas.

- Asegurarse de que el sifón de la cámara de extracción no se encuentre taponado.
- No usar sistemas de extracción fracturados o en mal estado.
- Evitar salpicaduras de refrigerante frío sobre cualquiera de las piezas del sistema de extracción durante su operación, ya que el choque térmico puede fracturar fácilmente el vidrio.
- Hacer una verificación sistemática del material de vidrio a ser empleado.
- Realizar el lavado del equipo Soxhlet utilizando desengrasante industrial, y secando a totalidad en horno a 105–110 °C.



3.4. Selección del solvente a ser implementado en los sistemas de extracción Soxhlet

La selección del solvente de extracción debe hacerse de manera conveniente, de forma tal, que se garantice el mejor balance de varias de las características deseables del proceso, a saber:

- Alto límite de saturación y selectividad respecto al analito de interés a ser extraído
- Baja densidad
- Mínima presión de vapor
- Baja tensión superficial
- Baja toxicidad e inflamabilidad
- Escasa viscosidad
- Mínimo costo
- Capacidad para extraer el material de interés, con una calidad no alterada por el disolvente implementado
- Estabilidad química en las condiciones del proceso y de operación
- Facilidad en la recuperación

Es necesario hacer uso de los disolventes establecidos en las metodologías analíticas del presente manual. Cualquier cambio en el paso a paso, no garantiza resultados verídicos o consistentes entre muestras o duplicados de muestras. A continuación, se enumeran algunas condiciones operativas que se recomienda tener en cuenta para el trabajo con sistemas de extracción Soxhlet.

- Durante los procesos de extracción, el solvente se recupera normalmente por evaporación.
- En un sistema de 250 mL de capacidad, la cantidad de solvente a utilizar es de aproximadamente 150 mL (alrededor de $\frac{3}{4}$ partes del volumen total del matraz de fondo plano o redondo). Esto con el propósito de asegurar el llenado total de la cámara de extracción, y lograr el efecto sifón.
- Generalmente, en este tipo de montajes se ubica un único cartucho con una sola muestra en la

cámara de extracción. El contenido de aceite en la materia, se determina pesando el aceite recuperado en el matraz de fondo plano o redondo, previamente tarado.

- La disposición final de los residuos producto de las extracciones vía Soxhlet, debe hacerse en recipientes debidamente rotulados y fabricados en materiales que resistan el contacto con solventes orgánicos (ver Capítulo 2).
- La temperatura de ebullición para la recuperación del solvente puede disminuirse usando evaporación *flash* (proceso de destilación que se da de manera súbita cuando una mezcla binaria o multicomponente, en equilibrio termodinámico líquido-vapor, experimenta un delta de presión o de temperatura, de modo que una de las fases se vaporiza al instante, ocurriendo una separación inmediata). También se puede recuperar con la separación por membranas.
- Las temperaturas de extracción y evaporación, tienen un efecto significativo en la calidad final de los productos.
- Para garantizar la extracción total de aceites y grasas contenidos en las aguas residuales, esta se debe mantener hasta una hora después de que el solvente contenido en la cámara de extracción esté totalmente incoloro.
- Se recomienda que en el sistema Soxhlet utilizado, el volumen del balón sea el doble del de la cámara de extracción.
- Es preciso tener en cuenta las recomendaciones, en cuanto a seguridad y salud laboral en el laboratorio, expuestas en el Capítulo 2 del presente manual.

NOTA 3.11. Para el uso de sustancias y productos químicos controlados enlistados en la Resolución N.º 0001 del 08 de enero de 2015 (Capítulo II, Artículo 4), expedida por el Consejo Nacional de Estupefacientes-CNE y el Decreto 585 del 02 de abril de 2018, expedido por el Ministerio de Justicia y del Derecho, a continuación:

1. Aceite combustible para motor-ACPM
2. Acetato de butilo

3. Acetato de etilo
4. Acetato de isobutilo
5. Acetato de isopropilo
6. Acetato de n-propilo
7. Acetona
8. Ácido clorhídrico
9. Ácido sulfúrico
10. Alcohol isopropílico
11. Amoniaco
12. Anhídrido acético
13. Butanol
14. Carbonato de sodio
15. Cemento
16. Cloroformo
17. Cloruro de calcio
18. Diacetonaalcohol
19. Dióxido de manganeso
20. Disolvente N.º 1 y 1A
21. Disolvente N.º 2
22. Éter etílico
23. Gasolina para motor
24. Hexano
25. Hidróxido de sodio
26. Manganato de potasio
27. Metanol
28. Metabisulfito de sodio
29. Metiletilcetona
30. Metilisobutilcetona
31. Permanganato de potasio
32. Thinner
33. Tolueno

Es deber de las empresas solicitar los permisos respectivos a los entes de control (Capítulo III, Resolución N.º 0001 del 08 de enero de 2015), teniendo en cuenta las cantidades a comprar e emplear para las labores de análisis en los laboratorios de las plantas de beneficio de palma de aceite (Capítulo II, Artículos 5 a 7, Resolución N.º 0001 del 08 de enero de 2015), para el uso de cualquiera de los anteriores 33 reactivos. Siendo el Ministerio de Justicia y del Derecho–Subdirección de Control y Fiscalización de Sustancias Químicas y Estupefacientes, y la Policía Nacional de Colombia–Dirección de Antinarcóticos Unidad Control y Fiscalización de Sustancias Químicas, los responsables del ejercicio de las visitas a las diferentes empresas para el control a tales sustancias y productos químicos.

CAPÍTULO 4

Toma, preservación y almacenamiento de muestras



A continuación se exponen los aspectos más importantes relacionados con la recolección, la preservación y el almacenamiento de los distintos tipos de agua para análisis en laboratorio. Asimismo, se establecen los criterios y las prácticas que deben ser aplicadas en campo, para asegurar la integridad de los analitos en las muestras recolectadas. Los ítems en este capítulo se aplican a diferentes tipos de agua (cruda, tratada, subterránea, superficial y residual, tanto doméstica como industrial).

4.1. Introducción

Durante el ejercicio que comprende la caracterización de los distintos tipos de agua, los principios generales para la recolección de las muestras están sujetos a los procedimientos analíticos de los cuales vaya a ser objeto cada una de las unidades experimentales, y de los objetivos planteados en los estudios.

En el análisis del agua, el muestreo como tal, tiene por objetivo obtener una parte representativa del material acuoso que será sometido a estudio. Pueden considerarse como fuentes de materiales para el estudio: afluentes y efluentes de sistemas de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, aguas crudas, potables, dulces, saladas, salobres, blandas, duras, destiladas, negras y subterráneas. Las muestras son recolectadas en recipientes plásticos o de vidrio; posteriormente son transportadas hasta un lugar de almacenamiento, que puede ser una nevera de poliestireno expandido, un refrigerador o frigorífico, un cuarto frío, etc., para finalmente ser trasladadas hasta el laboratorio de análisis. Durante este periodo, es necesario que las muestras recolectadas conserven las características y las concentraciones relativas de cada uno de los componentes del material original, y que no se presenten cambios significativos en su composición antes del análisis.

En el laboratorio de análisis, son sometidas a evaluación por medio de la determinación de diferentes parámetros fisicoquímicos o biológicos específicos. Es responsabilidad del personal encargado del muestreo, el transporte y la conservación de todas las propiedades de las muestras, para que no se invalide la aplicación de las metodologías analíticas en el laboratorio.

4.2. Materiales y equipos

Para llevar a cabo de manera apropiada un muestreo de agua, en general, ciertos materiales y equipos son considerados imprescindibles para lograr la correcta adquisición de las alícuotas de las muestras puntuales, para la conformación de muestras compuestas y para el establecimiento de los respectivos caudales.

Asimismo, para ciertas determinaciones *in situ* que son requeridas ocasionalmente. A continuación, se presenta un listado de los elementos mínimos considerados para dicha tarea.

- Baldes plásticos de 10 L de capacidad
- Bata de laboratorio
- Bitácora de campo
- Botas de seguridad para trabajo en campo (con doble inyección en PVC, 100 % impermeables y puntera de acero)
- Casco de seguridad
- Cronómetro o temporizador
- Equipos portátiles para la determinación de pH y temperatura
- Frasco lavador con agua destilada-desionizada, ultrapura
- Gafas de protección
- Guantes de nitrilo
- Nevera de poliestireno expandido (icopor)
- Pilas de gel refrigerante
- Probeta plástica graduada de 1.000 mL
- Recipientes de vidrio y/o plástico (varía según los requerimientos de análisis). Para la generación de muestras compuestas, se necesitan de mínimo 10 L de capacidad
- Rotulador y lapicero
- Toallas de microfibra absorbentes reutilizables

4.3. Recipientes para la toma de muestras de agua

Los recipientes de mayor uso para la recolección, la preservación y el almacenamiento de muestras de agua, de distinto tipo, destinadas a estudio por medio de la caracterización de diferentes parámetros fisicoquímicos asociados a su calidad, están fabricados en plástico (polietileno o equivalente) o vidrio (transparente o color ámbar), principalmente. Estos cuentan con tapas y contratapas que permiten un cierre total y hermético, evitando la pérdida total o

parcial de la muestra, la contaminación cruzada o la entrada de aire, en algunos casos. En la Tabla 4.3.1 se presentan los recipientes que deben ser utilizados, y algunas de sus características.

4.3.1. Lavado y adecuación de recipientes para toma, preservación y almacenamiento de muestras de agua

En la Tabla 4.3.2 se presentan algunas recomendaciones, que deben ser tenidas en cuenta por el personal encargado de los muestreos, para la adecuación de los recipientes de plástico y de vidrio destinados a la toma, preservación y almacenamiento de muestras de agua. Su selección y limpieza garantizan la conservación de los analitos de interés a ser determinados en el laboratorio. El uso de recipientes no aptos puede afectar la concentración de las diferentes especies de compuestos químicos, presentes en las muestras de los distintos tipos de agua.

Es importante atender las indicaciones para evitar la contaminación cruzada, causada principalmente por la carga iónica y las trazas de aceite, de grasa o de ambos, fijadas en las paredes de los recipientes que se vayan a usar en los muestreos.

4.4. Recomendaciones para el muestreo

A continuación, se presentan algunas recomendaciones y metodologías para la recolección de muestras puntuales y compuestas de agua. Los siguientes ítems pueden ser fácilmente aplicados en campo por el personal técnico; no requieren de gran cantidad de materiales, y brindan un mayor grado de representatividad de las muestras a ser sometidas a análisis para diferentes parámetros fisicoquímicos.

4.4.1. Muestreo puntual

1. Seleccionar y adecuar los recipientes de plástico o de vidrio que se consideren necesarios para la toma de las muestras de agua, teniendo en cuenta el tipo de analito que se va a determinar (Tabla 4.3.2). Rotularlos debidamente (p. ej., fecha y hora, nombre de la persona que realiza el muestreo, naturaleza y cantidad de los preservantes agregados, etc.), mediante etiquetas, rótulos o formatos.
2. Transportar en cajas enfriadoras (neveras de poliestireno expandido o icopor), refrigeradores,

Tabla 4.3.1. Características y tipos de recipientes destinados para la toma, conservación y almacenamiento de muestras de agua.

Tipo de recipiente	Características
Recipientes de vidrio (transparente o ámbar)	<ul style="list-style-type: none"> » Deben estar fabricados en materiales neutros, con el propósito de evitar la contaminación cruzada de las muestras de agua por fenómenos como la desorción (p. ej., trazas de metales). » Se recomiendan frascos de vidrio de borosilicato. » Los de color ámbar son adecuados para la disminución de la degradación fotolítica de algunos compuestos de interés presentes en las muestras. » Se sugiere que los recipientes cuenten con tapas y contratapas para evitar la pérdida de las muestras, o la descomposición de los analitos por la acción de aire.
Recipientes de plástico (opaco, ámbar y transparente)	<ul style="list-style-type: none"> » Deben ser de polietileno, policarbonato o politetrafluoroetileno (PTFE). » Se recomienda su uso para muestras cuya finalidad es el estudio de parámetros fisicoquímicos–inorgánicos (p. ej., sílice). » Los opacos sirven, de igual manera, para disminuir la degradación fotolítica de algunos compuestos en las muestras de agua.

o en los vehículos o contenedores que aseguren la protección al daño o al deterioro, todo el material de plástico o de vidrio, equipos e insumos, considerados necesarios para la toma y la preservación de las muestras de agua.

3. Para mitigar la probabilidad de contaminación cruzada con ciertos residuos de compuestos que puedan estar presentes en las paredes de los recipientes de plástico o de vidrio, se sugiere purgarlos, al menos tres veces, con el cuerpo de agua a ser sometido a estudio. Luego, descartar el agua utilizada.

4. Tomar las muestras de agua directamente del punto de salida (llave, sitio de vertimiento, etc.).
5. Preservar y almacenar las muestras y las contramuestras atendiendo las recomendaciones expuestas en la Tabla 4.5.1.

4.4.2. Muestreo compuesto

1. Seleccionar y adecuar los recipientes de plástico o de vidrio que se consideren necesarios para la toma de las muestras de agua, teniendo

Tabla 4.3.2. Lavado y enjuague de los recipientes para la toma de muestras de agua

Analito por determinar	Pretratamiento	Detergente	Recomendaciones previas al enjuague final	Enjuague y purga final
Metales (excepto cromo VI) y sulfatos	Abundante agua del grifo	Biodegradable, neutro, al 5 % (en agua fría)	Sumergir en HNO ₃ al 10 % por 30 min.	Agua destilada-desionizada, ultrapura
DBO, coliformes, tensoactivos (SAAM), alcalinidad, cromo VI, sulfuros, cianuro, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos, análisis biológico, pH, conductividad eléctrica	Abundante agua del grifo El material para DBO y coliformes, debe esterilizarse previamente.	Biodegradable, neutro, al 5 % en agua ligeramente caliente (50 °C)	No pasar por ácido	Agua destilada-desionizada, ultrapura
Grasas, aceites e hidrocarburos	Para contaminación específica por grasa, utilizar una solución de hidróxido de sodio al 10 %. Posteriormente, sumergir en solución de HNO ₃ al 10 % por un tiempo mínimo de 30 min.	Biodegradable, neutro, al 5 % en agua ligeramente caliente (50 °C)	No pasar por ácido	Agua destilada-desionizada, ultrapura y posterior enjuague con n-hexano grado analítico
Fósforo total y soluble	Abundante agua del grifo	Biodegradable, neutro, al 5 %, libre de fósforo (en agua fría)	Sumergir en HCl al 10 % por 30 min.	Agua destilada-desionizada, ultrapura
Compuestos nitrogenados (nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitritos y nitratos) y DQO	Abundante agua del grifo	Biodegradable, neutro, al 5 %, libre de fósforo (en agua fría)	Sumergir en H ₂ SO ₄ al 10 % por 30 min.	Agua destilada-desionizada, ultrapura

en cuenta el tipo de analito que se va a determinar (Tabla 4.3.2). Rotularlos debidamente (p. ej. fecha y hora, nombre de la persona que realiza el muestreo, naturaleza y cantidad de los preservantes agregados, etc.), mediante etiquetas, rótulos o formatos.

2. Transportar en refrigeración o en contenedores que aseguren la protección al daño o al deterioro, todo el material de plástico o de vidrio, equipos e insumos, considerados necesarios para la toma y la preservación de las muestras de agua.
3. Realizar la medición del caudal del afluente o del efluente, implementando preferiblemente un método volumétrico manual. Para ello, usar un cronómetro, un balde de 10 L de capacidad y una probeta plástica graduada de 1.000 mL, de la siguiente manera:

Ubicar el balde directamente en la descarga del cuerpo de agua, de tal manera que reciba todo el flujo en su interior. Simultáneamente, accionar el cronómetro.

Tomar un volumen aproximado entre 1 a 10 L del afluente o del efluente, midiendo el tiempo transcurrido desde el inicio hasta el final de la recolección. Realizar la medición del agua recolectada en el balde, utilizando la probeta plástica graduada de 1.000 mL.

Calcular el caudal de acuerdo con:

$$Q = \frac{V}{t}$$

En donde:

Q: caudal (L·s⁻¹)

V: volumen recolectado (L)

t: tiempo cronometrado (s)

1. Repetir el proceso anteriormente descrito, hasta obtener el valor promedio del caudal en diferentes periodos de tiempo.
2. De ser preciso, medir *in situ* parámetros como el pH y la temperatura del cuerpo de agua, de acuer-

do con la metodología descrita en el Capítulo 6 del presente manual. Finalizar con el correcto lavado de los electrodos y las sondas usadas.

3. Componer una muestra de 1 hasta 24 h, mezclando en un balde de 10 L los volúmenes recolectados en cada intervalo de tiempo, según:

$$V_i = \frac{V \times Q_i}{n \times Q_p}$$

En donde:

V_i: volumen de cada alícuota de muestra, que debe ser dispuesta en el balde de 10 L durante el muestreo (L).

V: volumen total por componer durante el muestreo (L).

Q_i: caudal calculado para cada submuestra en cada intervalo de tiempo muestreado (L·s⁻¹).

n: número de muestras a tomar durante la jornada del muestreo.

Q_p: caudal promedio durante el muestreo (L·s⁻¹).

4. Una vez obtenida la muestra completa, homogeneizarla de manera ágil utilizando una varilla de agitación de vidrio, o un tubo plástico limpio y seco.
5. Proceder a tomar las alícuotas de muestra compuesta correspondientes, en los recipientes de vidrio o de plástico previamente acondicionados.
6. Preservarlas de acuerdo con el parámetro analítico por estudiar (Tabla 4.5.1).
7. Lavar de manera apropiada todos los recipientes utilizados.
8. Almacenar las muestras según las condiciones que se presentan en la Tabla 4.5.1.

4.5. Preservación de muestras

En la Tabla 4.5.1 se exponen las directrices para la preservación y almacenamiento de muestras de agua. De igual manera, se precisa el tiempo máximo que los analitos a ser analizados pueden ser conservados antes de su determinación.

Tabla 4.5.1. Recomendaciones para la preservación y almacenamiento de muestras de agua

Analito por determinar	Tipo de recipiente	Técnica de preservación	Volumen de muestra (mL)	Tiempo máximo de preservación	Comentarios
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio, fluoropolímero	Refrigerar entre 2 °C y 6 °C, y almacenar en lugar oscuro	1.000	6 h	Muestra simple o compuesta
Demanda química de oxígeno (DQO)	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Analizar lo antes posible o acidificar a pH < 2 con H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	100	7 d	Muestra simple o compuesta
		Congelamiento a -20° C	100	1 mes	Muestra simple o compuesta
Oxígeno disuelto con electrodo Winkler	Vidrio, botella de DBO	Analizar inmediatamente	300	15 min	Muestra simple
Surfactantes aniónicos	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Analizar lo antes posible o acidificar a pH < 2 con H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	250	48 h	Muestra simple o compuesta. Eliminar burbujas de aire
Surfactantes catiónicos	Plástico (polietileno o equivalente) o vidrio	Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	250	48 h	Muestra simple o compuesta. Analizar tan pronto como sea posible. Eliminar burbujas de aire
Surfactantes no iónicos	Plástico (polietileno o equivalente) o vidrio	Adicionar formaldehído al 40 % fracción en volumen, para dar una solución al 1 % fracción en volumen. Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	250	1 mes	Muestra simple o compuesta. Analizar tan pronto como sea posible. Eliminar burbujas de aire
Temperatura	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Ninguna	100	15 min	Muestra simple. Analizar inmediatamente
Color aparente	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	500	24 h	Muestra simple o compuesta
Conductividad	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	500	28 d	Muestra simple o compuesta
pH	Plástico (polietileno o equivalente) o vidrio	Ninguna	50	15 min	Muestra simple. Analizar inmediatamente

Continúa

CAPÍTULO 4. Toma, preservación y almacenamiento de muestras

Analito por determinar	Tipo de recipiente	Técnica de preservación	Volumen de muestra (mL)	Tiempo máximo de preservación	Comentarios
Cloro total o residual	Plástico (polietileno o equivalente) o vidrio	Ninguna	500	15 min	Muestra simple. Analizar inmediatamente
Cloruros	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	No requiere	50	No establecido	Muestra simple o compuesta
Dureza total	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Analizar lo antes posible o acidificar a pH < 2 con HNO ₃ o con H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	100	6 meses	Muestra simple o compuesta
Fósforo total	Plástico, vidrio lavado con solución 1+1 HCl o fluoropolímero	Analizar lo antes posible o acidificar a pH < 2 con H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	100	28 d	Muestra simple o compuesta
Fosfato	Vidrio lavado con solución 1+1 HCl	Para fosfatos disueltos filtrar inmediatamente. Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	100	48 h	Muestra simple o compuesta. Analizar tan pronto como sea posible
Fluoruros	Plástico (polietileno o equivalente)	No requiere	100	28 d	Muestra simple o compuesta
Nitrato	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	100	48 h	Muestra simple o compuesta. Analizar tan pronto como sea posible
Nitrato + nitrito	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Adicionar H ₂ SO ₄ hasta pH < 2. Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	200	1 a 2 d	Muestra simple o compuesta.
Nitrito	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	100	Ninguno	Muestra simple o compuesta. Analizar lo antes posible.
Nitrógeno total y amoniacal	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Analizar lo antes posible o acidificar hasta pH < 2 con H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 5 °C, almacenar en la oscuridad	500	7 d	No acidificar si el amoníaco libre se va a medir en la misma muestra
Nitrógeno orgánico Kjeldahl	Plástico (polietileno o equivalente), vidrio o fluoropolímero	Acidificar a pH < 2 con H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 5 °C almacenar en la oscuridad	500	7 d	Muestra simple o compuesta

Continúa

Analito por determinar	Tipo de recipiente	Técnica de preservación	Volumen de muestra (mL)	Tiempo máximo de preservación	Comentarios
Fenoles	Plástico, vidrio, tapa con protección interna de PTFE	Acidificar hasta pH < 2 con H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	500	28 d	Muestra simple o compuesta. Tiempo de preservación hasta extracción
Grasas y aceites	Vidrio, recipiente calibrado de boca ancha	Acidificar hasta pH < 2 con HCl o H ₂ SO ₄ . Refrigerar entre 2 °C y 6 °C	1.000	28 d	Muestra simple
Sílice	Plástico (PTFE), vidrio (cuarzo) o fluoropolímero	Refrigerar entre 2 °C y 5 °C, NO CONGELAR	200	28 d	Muestra simple o compuesta

4.6. Bibliografía

APHA, AWWA & WEF (2017). SM 1060. Collection and Preservation of Samples. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

ASTM. (2009). Chapter VI. Sampling and Flow Measurement of Industrial Water and Industrial

Wastewater. *Manual on Industrial Water and Industrial Wastewater* (pp. 108). <https://doi.org/10.1520/STP48508S>.

ASTM. (2009). Chapter VII. Analysis of Industrial Water and Industrial Wastewater. *Manual on Industrial Water and Industrial Wastewater* (pp. 109–141). <https://doi.org/10.1520/STP48509S>.

CAPÍTULO 5

Preparación y estandarización de soluciones acuosas



Las prácticas de preparación y estandarización de soluciones acuosas que se utilizan como agentes valorantes o patrones de trabajo en el análisis de aguas son determinantes a la hora de obtener resultados de laboratorio confiables. Hacerlo de manera indebida puede resultar en un inadecuado y poco comprobable grado de confianza, mal desempeño del método de análisis, y en cifras alejadas del valor nominal considerado como real. En este capítulo se indican los pasos a seguir para la preparación de soluciones acuosas que se usan como agentes valorantes o soluciones de digestión, soluciones para el ajuste del pH, como patrones de trabajo, indicadores de viraje o para el lavado del material de vidrio, las cuales se consideran necesarias para el desarrollo de las metodologías relacionadas en el presente manual.

5.1. Aspectos importantes en la preparación de soluciones acuosas

A continuación, se presenta un conjunto de recomendaciones para la preparación y estandarización de soluciones acuosas destinadas al análisis.

- Usar una balanza analítica ($\pm 0,0001$ g) para realizar el pesaje de las sustancias que se van a diluir o emplear directamente en las determinaciones. Verificar que el indicador de nivel esté en la posición céntrica adecuada, y que el instrumento de medición haya sido confirmado metrológicamente (calibrado y verificado según la NTC–ISO 10012¹).
- Utilizar vidrios de reloj o vasos de precipitados para el pesaje de reactivos sólidos.
- Evitar la contaminación del plato de la balanza con sustancias químicas corrosivas o abrasivas.
- Emplear reactivos grado analítico o patrones de referencia certificados, para la elaboración de las soluciones.
- Utilizar material volumétrico clase A calibrado² para la medición de alícuotas de reactivos, y para el aforo volumétrico de las soluciones por preparar.
- De ser necesario y/o especificado por el método, almacenar las soluciones preparadas en recipientes de vidrio color ámbar o en el refrigerador.
- Seguir las recomendaciones en los métodos, para mantener y prolongar la vida útil de las soluciones de trabajo.

1 NTC–ISO 10012:2003, Sistema de gestión de la medición. Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición.

2 ISO 4787:2021, *Laboratory glass and plastic ware – Volumetric instruments – Methods for testing of capacity and for use*

5.2. Reactivos y soluciones comerciales estandarizadas de concentración establecida y certificada

En el mercado nacional es posible adquirir casi todas las soluciones necesarias para el desarrollo de los métodos analíticos expuestos en el presente manual, y que se especifican en este capítulo, preparadas con diferentes valores de concentración, certificadas y de muy buena calidad. Utilizar este tipo de reactivos de laboratorio ya preparados, puede ser una alternativa práctica para evitar la elaboración y estandarización de soluciones acuosas, reduciendo consistentemente el tiempo de trabajo a nivel de laboratorio y los costos, y en ciertos casos, el error relativo asociado a la incertidumbre de la medición de algunos analitos. Sin embargo, se deben realizar las verificaciones de control de calidad de dichos materiales, requeridas por los métodos analíticos.

5.3. Preparación y estandarización de soluciones acuosas

A continuación, se presenta una recopilación de los procedimientos descritos en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 2017*, para la preparación de las soluciones acuosas necesarias en el desarrollo analítico de todas las metodologías descritas en este manual. Asimismo, se describe cómo llevar a cabo los procesos de estandarización de soluciones valorantes, y la obtención de patrones de reactivos y de soluciones de trabajo.

NOTA 5.3.1. Las guías para manejo seguro y gestión ambiental de 25 sustancias químicas efectos sobre la salud, del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y del Consejo Colombiano de Seguridad, brindan información sobre los riesgos asociados al manejo de materiales peligrosos. Incluyen informes toxicológicos, respuesta a accidentes, niveles permisibles de exposición ocupacional, equipo de protección personal, condiciones para manejo y almacenamiento seguro orientadas a disminuir el riesgo para la salud humana, y lineamientos de gestión ambiental para su disposición, entre otros.

5.3.1. Soluciones valorantes o titulantes de ácido sulfúrico (H₂SO₄)

5.3.1.1. Solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,1 N (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor)

Disponer de 2,8 mL de H₂SO₄ concentrado (95 %-97 %) en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad, que contenga 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura (ADVERTENCIA: adicionar el H₂SO₄ por las paredes del recipiente, nunca directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución utilizando una varilla de vidrio, y reservarla hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura.

5.3.1.2. Solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,02 N (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor)

En un vaso de precipitados de 1.000 mL de capacidad, disponer 300 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Posteriormente, agregar muy lentamente y siempre por las paredes del recipiente, 200 mL de ácido sulfúrico 0,1 N. Trasvasar la solución cuantitativamente a un balón aforado clase A de 1.000 mL. Llevar a volumen con agua destilada-desionizada, ultrapura.

5.3.1.3. Determinación de la normalidad de la solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ≈ 0,1 N

Para estandarizar la solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ≈ 0,1 N potenciométricamente, se debe disponer de 4 mL de solución de carbonato de sodio (Na₂CO₃) 0,05 N (ver sección 5.5. PATRONES DE TRABAJO) en un vaso de precipitados de 100 mL, que contenga aproximadamente 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Titular con la solución preparada de (H₂SO₄) ≈ 0,1 N hasta un pH de 4,5. Calcular la normalidad de la solución de H₂SO₄ mediante la siguiente ecuación:

$$N_{H_2SO_4} = \frac{A \times B}{53,00 \times C}$$

En donde:

N_{H₂SO₄}: normalidad de la solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

A: cantidad de carbonato de sodio (Na₂CO₃) diluida a 1 L (g).

B: volumen de la solución carbonato de sodio (Na₂CO₃) 0,05 N tomado para la titulación (mL).

C: volumen de la solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) consumido en la titulación (mL).

5.3.2. Soluciones valorantes o titulantes de hidróxido de sodio (NaOH)

5.3.2.1. Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 M – 0,1 N (PRECAUCIÓN: cuando se disuelve en agua o se neutraliza con algún ácido, libera gran cantidad de calor, que puede ser suficiente para hacer que el material combustible, en contacto con el hidróxido, haga ignición (Nota 5.3.1)

Pesar 4,0 g de hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico, y disponerlo en un vaso de precipitados de 500 mL de capacidad que contenga 200 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Homogeneizar la solución utilizando una varilla de vidrio, y reservarla hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura.

5.3.2.2. Determinación de la normalidad de la solución de hidróxido de sodio (NaOH) ≈ 0,1 M – 0,1 N

Para estandarizar la solución de hidróxido de sodio (NaOH) ≈ 0,1 M – 0,1 N volumétricamente en presencia de fenoltaleína, disponer 0,2 g de ftalato ácido de potasio (C₈H₅KO₄) previamente secado a 125 °C durante dos h y enfriado en desecador, en un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad.

Adicionar 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, y diluir completamente los cristales agitando suavemente el recipiente. Agregar 1 mL de solución indicadora de fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) en etanol al 1 %, y titular la solución anterior con $NaOH \approx 0,1 M - 0,1 N$. El punto final se alcanza al percibir un viraje de incoloro a un ligero color violeta/rosado. Calcular la normalidad de la solución de hidróxido de sodio ($NaOH \approx 0,1 M - 0,1 N$) mediante la siguiente ecuación:

$$N_{NaOH} = \frac{A}{V \times 0,20423 \text{ mEq}}$$

En donde:

A: peso de los cristales de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$) (g).

V: volumen de la solución de hidróxido de sodio ($NaOH \approx 0,1 M - 0,1 N$) consumido en la titulación (mL).

5.3.3. Solución valorante o titulante de nitrato de plata ($AgNO_3$)

5.3.3.1. Solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,0141 M (0,0141N)

Disolver 2,395 g de nitrato de plata ($AgNO_3$) en agua destilada-desionizada, ultrapura, y diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A. Estandarizar con una solución de cloruro de sodio ($NaCl$) 0,0141 M; 1,00 mL = 500 $\mu g Cl^-$, en presencia de 1 mL de solución indicadora de cromato de potasio (K_2CrO_4) (ver sección 5.5. PATRONES DE TRABAJO). Almacenar la solución en una botella de vidrio color ámbar.

5.3.3.2. Determinación de la normalidad de la solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,0141 M (0,0141N)

Determinar la normalidad de la solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,0141 M (0,0141N) mediante la siguiente ecuación:

$$N_{AgNO_3} = \frac{C \times D}{(E - B) \times 35.450}$$

En donde:

C: concentración de la solución de cloruro de sodio ($NaCl$) estándar 0,0141 M ($mg \cdot L^{-1}$).

D: volumen titulado de la solución de cloruro de sodio ($NaCl$) estándar 0,0141 M (mL).

E: volumen de la solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,0141 M (0,0141N), consumido en la titulación de la solución de cloruro de sodio ($NaCl$) estándar 0,0141 M (mL).

B: volumen de la solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,0141 M (0,0141N), consumido en la titulación del blanco de reactivos.

N_{AgNO_3} : normalidad estimada para la solución de nitrato de plata $AgNO_3$.

5.3.4. Solución valorante de yodato titulante ($KI-KIO_3$)

5.3.4.1. Solución de yoduro de potasio estándar-yodato titulante ($KI-KIO_3$) 0,0125 M

Disolver 0,4458 g de yodato de potasio (KIO_3) anhidro grado primario (previamente secado durante cuatro horas a 120 °C), 4,35 g de yoduro de potasio (KI) y 310 mg de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), en aproximadamente 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada en un balón aforado clase A.

5.3.5. Solución valorante o titulante de tiosulfato de sodio estándar ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)

5.3.5.1. Solución de tiosulfato de sodio estándar ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 0,1 N

Disolver 25 g de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) en 500 mL agua destilada-desionizada, ultrapura, recientemente hervida y enfriada. Diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A, y reservar en la oscuridad.

Estandarizar con una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,1 N, después de dos semanas de almacenamiento (ver sección 5.5. Patrones de trabajo). Este almacenamiento es necesario para permitir la oxidación de cualquier ion bisulfito presente. Adicionar 1 mL de cloroformo ($CHCl_3$), con el propósito de minimizar la degradación de la solución por acción bacteriana.

5.3.5.2. Determinación de la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0,1 N

Para estandarizar la solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 0,1 N volumétricamente en presencia del indicador de almidón, disponer 80 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, en un Erlenmeyer de 250 mL de capacidad. Posteriormente, adicionar en orden: 1 mL de H_2SO_4 concentrado (hacerlo por las paredes del Erlenmeyer y NUNCA directamente sobre el agua destilada), 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N y 1,0 g de KI. Homogeneizar la solución y reservarla durante seis minutos en la oscuridad. Transcurrido este tiempo, titular el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) hasta la aparición de un color amarillo paja. Añadir 1 mL de la solución indicadora de almidón al 1 %, y continuar

con la titulación hasta que vire de color azul oscuro a verde tenue. Calcular la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) mediante la siguiente ecuación:

$$N_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{1}{V}$$

En donde:

V: volumen de la solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), consumido en la titulación (mL).

5.3.5.3. Solución de tiosulfato de sodio estándar ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 0,025 N (para usar en la determinación del oxígeno disuelto por el método yodométrico-modificación de azida)

Disolver 6,205 g de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) en 500 mL agua destilada-desionizada, ultrapura, recientemente hervida y enfriada. Añadir 1,5 mL de NaOH 6,0 N o 0,4 g de NaOH sólido. Diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A, y reservar en la oscuridad. Estandarizar con solución de biyodato de potasio $KH(IO_3)_2$ 0,0021 M o de yodato de potasio KIO_3 0,025N.



5.3.5.3.1. Solución de yodato de potasio (KIO_3) estándar 0,025 N

Disolver 0,8917 g de yodato de potasio (KIO_3) en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, recientemente hervida y enfriada. Diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A.

5.3.5.3.2. Solución de biyodato de potasio ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) estándar 0,0021 M

Disolver 812,4 mg de biyodato de potasio ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, recientemente hervida y enfriada. Diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A.

5.3.5.4. Determinación de la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,025 N

Estandarización con biyodato de potasio ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$): disolver 2 g de yoduro de potasio (KI), libre de yodato, en 100 mL o 150 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar 1 mL de H_2SO_4 6,0 N o unas cuantas gotas de H_2SO_4 concentrado (5 gotas), y 20 mL de solución de biyodato de potasio ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) estándar 0,0021 M. Diluir hasta 200 mL y titular el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,025 N, hasta la aparición de un color amarillo paja. Añadir 1 mL de la solución indicadora de almidón al 1 %, y continuar con la titulación hasta que sea incolora.

Estandarización con yodato de potasio (KIO_3): disolver 2 g de yoduro de potasio (KI), libre de yodato, en 100 mL o 150 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar 1 mL de H_2SO_4 6,0 N o unas cuantas gotas de H_2SO_4 concentrado, y 20 mL de solución de yodato de potasio (KIO_3) estándar 0,025 N. Diluir hasta 200 mL, y titular el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,025 N, hasta la aparición de un color amarillo paja. Añadir 1 mL de la solución indicadora de almidón al 1 %, y continuar con la titulación hasta que sea incolora.

5.3.6. Solución valorante o titulante de sal disódica de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica dihidrato –EDTA estándar ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$))

5.3.6.1. Solución de sal disódica de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica dihidrato) ácido etilendiaminotetraacético –EDTA estándar ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)

Pesar 3,723 g de ácido etilendiaminotetraacetato disódico dihidrato, grado reactivo analítico, también llamado sal disódica del ácido tetraacético (EDTA), y disolverlo en 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A. Almacenar la solución en un frasco de vidrio (borosilicato) color ámbar. El titulante extrae cationes productores de dureza de los recipientes de vidrio blando, por lo que debe conservarse en frascos de polietileno o de vidrio borosilicato, preferiblemente.

5.3.6.2. Determinación de la molaridad de la solución de la sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) $\approx 0,01$ M

Disponer 5 mL de solución estándar de carbonato (CaCO_3) 0,01 M en un Erlenmeyer boca ancha de 250 mL de capacidad (ver sección 5.5. Patrones de trabajo). Adicionar agua destilada-desionizada, ultrapura, hasta completar aproximadamente 50 mL. Agregar 1 mL de solución amortiguadora de EDTA, y una gota de solución indicadora de negro de eriocromo T o una cantidad adecuada del reactivo en polvo seco (0,1 a 0,2 g). Titular con la solución de etilendiaminotetraacetato disódico dihidrato (EDTA) $\approx 0,01$ M, hasta que la solución pase de un color vinotinto a una tonalidad azul. Calcular la molaridad de la solución de EDTA mediante la siguiente ecuación:

$$N_{EDTA} = \frac{V_{CaCO_3} \times M_{CaCO_3}}{V_{EDTA}}$$

En donde:

V_{EDTA} : volumen consumido de la solución de etilendiaminotetraacetato disódico dihidrato (EDTA) $\approx 0,01$ M, en la titulación (mL).

M_{CaCO_3} : molaridad de la solución de carbonato de calcio ($CaCO_3$) $0,01$ M.

V_{CaCO_3} : volumen de la solución de carbonato de calcio ($CaCO_3$) $0,01$ M, usado en la estandarización (5 mL).

5.3.7. Solución valorante o titulante de sulfato ferroso amoniacal (FAS) estándar ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)

5.3.7.1. Solución de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) (FAS) estándar $0,25$ M, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

Disolver $98,0$ g de sulfato ferroso amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) en 200 mL agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (adicionarlo por las pare-

des del Erlenmeyer y NUNCA directamente sobre el agua destilada. PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor). Esperar a que la solución alcance temperatura ambiente, y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura, utilizando un balón de vidrio aforado clase A. Estandarizar la solución diariamente contra una de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) $0,04167$ M = $0,25$ N (ver sección 5.5. Patrones de trabajo).

5.3.7.2. Determinación de la molaridad de la solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) $\approx 0,25$ M, para establecer la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

Disponer 25 mL de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) $0,04167$ M, en un balón aforado clase A de 100 mL. Llevar al aforo con agua destilada-desionizada, ultrapura. Transvasar la solución a un Erlenmeyer boca ancha de 250 mL de capacidad. Adicionar 30 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del Erlenmeyer y NUNCA directamente sobre el agua destilada. PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor), y mezclar bien con la ayuda de una varilla de vidrio. Esperar que la solución alcance temperatura ambiente. Agregar dos o tres gotas de indicador de ferroína. Titular con la solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) $\approx 0,25$ M. El punto final es un cambio de color de azul verdoso a café rojizo permanente. Calcular la molaridad de la solución del FAS con la siguiente ecuación:

$$N_{FAS} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \times 0,25}{V_{FAS}}$$

En donde:

$V_{K_2Cr_2O_7}$: volumen de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) $0,04167$ M = $0,25$ N, utilizado en la titulación.

$V_{(FAS)}$: volumen promedio de la solución FAS ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), consumido en la titulación (mL).



5.3.7.3. Solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ estándar 0,1 M, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

Disolver 39,2 g de sulfato ferroso amoniacal en 200 mL agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del Erlenmeyer y NUNCA directamente sobre el agua destilada, PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor). Esperar a que la solución alcance temperatura ambiente, y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura, utilizando un balón de vidrio aforado clase A. Estandarizar la solución diariamente contra una de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,01667 M = 0,1 N (ver sección 5.5. Patrones de trabajo).

5.3.7.4. Solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ estándar 0,04 M, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

Disolver 15,6856 g de sulfato ferroso amoniacal en 200 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del Erlenmeyer y NUNCA directamente sobre el agua destilada,

PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor). Esperar a que la solución alcance la temperatura ambiente, y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura, utilizando un balón de vidrio aforado clase A. Estandarizar la solución diariamente contra una de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,004175 M = 0,025 N.

5.3.7.5. Determinación de la molaridad de la solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 0,10 \text{ M} / 0,04 \text{ M}$, para establecer la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

Tomar los dos tubos sin digestión reservados de la metodología: Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico-PROCEDIMIENTO-BLANCOS DEL MÉTODO (Capítulo 8), y transferir su contenido a Erlenmeyer individuales de 100 mL de capacidad. Enjuagar cada uno de los tubos varias veces con agua destilada-desionizada, ultrapura, y disponer los lavados en el respectivo Erlenmeyer. Adicionar dos gotas del indicador de ferroína, mezclar rápidamente y titular con FAS 0,04 M (si se utilizó una solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,004175 M = 0,025 N) o con FAS 0,10 M (si se usó una de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,01667 M = 0,1 N) (ver sección 5.5. Patrones de trabajo). El punto final de la titulación es el cambio de azul verdoso a café rojizo permanente. Calcular la molaridad de la solución del FAS con la siguiente ecuación:



$$N_{FAS} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \times N_{K_2Cr_2O_7}}{V_{FAS}}$$

En donde:

$V_{K_2Cr_2O_7}$: volumen de la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), utilizado en la titulación.

$N_{K_2Cr_2O_7}$: normalidad de la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), empleada en la titulación (0,004175 M o 0,01667 M).

$V(FAS)$: volumen promedio de la solución del FAS ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), consumido en la titulación (mL).

5.3.7.6. Solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) estándar 0,025 M, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

Disolver 9,8 g de sulfato ferroso amoniacal en 200 mL agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del Erlenmeyer y NUNCA directamente sobre el agua destilada, PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor). Esperar a que la solución alcance temperatura ambiente, y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura, utilizando un balón de vidrio aforado clase A. Estandarizar la solución diariamente contra una de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M o 0,25 N (ver sección 5.5. Patrones de trabajo).

5.3.7.7. Determinación de la molaridad de la solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) \approx 0,025 M, para establecer la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

Disponer 25 mL de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,004167 M, en un balón aforado clase A de 100 mL de capacidad. Llevar al aforo con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Transvasar la solución a un Erlenmeyer boca ancha de 250 mL. Adicionar 30 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, y mezclar bien con la ayuda de una varilla de vidrio (hacerlo por las paredes del Erlenmeyer y NUNCA directamente sobre el agua destilada, PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor). Esperar a que la solución alcance temperatura ambiente. Agregar dos o tres gotas de indicador de ferroína. Titular con la solución de sulfato ferroso amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) \approx 0,025 M. El punto final es un cambio de color de azul verdoso a café rojizo permanente. Calcular la molaridad de la solución del FAS con la siguiente ecuación:

$$N_{FAS} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{FAS}} \times 0,025$$

En donde:

$V_{K_2Cr_2O_7}$: volumen de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M = 0,025 N, utilizado en la titulación.

$V(FAS)$: volumen promedio de la solución del FAS ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), consumido en la titulación (mL).

5.3.7.8. Solución de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) estándar (FAS) \approx 0,003 N, para la determinación del contenido de cloro residual libre y combinado: método DPD titrimétrico ferroso (FAS)

Disolver 1,106 g de sulfato ferroso amoniacal (FAS) ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) en agua destilada-desionizada, ultrapura, que contenga 1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1:3). Diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, previamente hervida y enfriada, utilizando un balón de vidrio aforado clase A. Esta solución puede ser utilizada durante un mes, y su valor de titulación se puede verificar con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,1 N. Para ello, agregar 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1:5), 5 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado y 2 mL de indicador de difenilamina-4-sulfonato de bario ($(C_{12}H_{10}NO_3S)_2Ba$) (0,1 %), a un Erlenmeyer de 250 mL que contenga 100 mL de la solución de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2$

$(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) estándar (FAS) $\approx 0,003$ N. Titular con dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,1 N hasta obtener un color violeta que permanezca durante 30 s.

5.3.8. Soluciones valorantes o titulantes de ácido clorhídrico

5.3.8.1. Solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N

(PRECAUCIÓN: la reacción genera vapores altamente irritantes). Disponer cuidadosamente 8,213 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado (37 %) en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad que contenga 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, en su interior (adicionar el HCl concentrado por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución utilizando una varilla de vidrio. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura.

5.3.8.2. Determinación de la normalidad de la solución de ácido clorhídrico (HCl) $\approx 0,1$ N

Estandarizar la solución de ácido clorhídrico (HCl) $\approx 0,1$ N volumétricamente en presencia de fenolftaleína. Para lo cual, disponer entre 0,20 y 0,25 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) grado estándar analítico primario, en un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, adicionar 25 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, y diluir completamente los cristales agitando suavemente el recipiente. Adicionar 1 mL de solución indicadora de fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) en etanol al 0,05 % y titular la solución anterior con HCl $\approx 0,1$ N hasta su decoloración. Añadir 2 o 3 gotas de solución indicadora de naranja de metilo ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) al 1,0 % y continuar con la titulación hasta el viraje del indicador (de amarillo a rojo-naranja). Calcular la normalidad de la solución de ácido clorhídrico (HCl) $\approx 0,1$ N mediante las siguientes ecuaciones:

$$F = \frac{\alpha \times 1.000}{E_q \times V \times 0,1}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0,1 \times F$$

En donde:

α : peso de los cristales de carbonato de sodio (Na_2CO_3) (g).

E_q : peso equivalente del carbonato de sodio (Na_2CO_3)
 $\text{Pm}/2 = 52,99$.

F : factor de la disolución.

5.4. Soluciones de trabajo

Solución de ácido nítrico (HNO_3) al 10 % (PRECAUCIÓN: la reacción genera vapores altamente corrosivos). Transferir cuidadosamente 100 mL de ácido nítrico concentrado, a un vaso de precipitados de 500 mL que contenga 300 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura (adicionar el HNO_3 concentrado por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución, diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A, y almacenar.

Solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) 3,0 N (PRECAUCIÓN: la reacción genera vapores altamente irritantes). Disponer 20 mL de hidróxido de amonio en un balón aforado clase A de 100 mL de capacidad. Adicionar 30 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura; homogeneizar y diluir hasta 100 mL. Almacenar.

Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1+1 o 1:1 (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor y vapores altamente corrosivos). Disponer cuidadosamente 100 mL de (H_2SO_4) concentrado (95 %-97 %) en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad, que contenga 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución, dejarla enfriar a temperatura ambiente y almacenar.

Solución de ácido clorhídrico (HCl) 1+1 o 1:1 (PRECAUCIÓN: la reacción genera vapores altamente irritantes). Disponer cuidadosamente 100 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado (37 %) en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad, que contenga 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución y almacenar.

Reactivo EDTA para la determinación de sulfitos por el método yodométrico. Disolver completamente 2,5 g de sal sódica dihidrato del ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) en 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Diluir hasta 100 mL en un balón aforado clase A, y almacenar.

Solución de sulfato de manganeso ($MnSO_4$), para la determinación de sulfitos por el método yodométrico. Disolver 480 g de sulfato de manganeso tetrahidratado ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) o 400 g de sulfato de manganeso dihidratado ($MnSO_4 \cdot 2H_2O$) o 364 g sulfato de manganeso monohidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$), en agua destilada-desionizada, ultrapura. Filtrar y diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A. La solución de sulfato de manganeso ($MnSO_4$) no debe generar coloración alguna al entrar en contacto con el indicador de almidón, cuando se agrega a una solución acidificada de yoduro de potasio (KI).

Reactivo de álcali-yoduro-azida para muestras saturadas o poco saturadas, en la determinación de sulfitos por el método yodométrico. Disolver 500 g de hidróxido de sodio (NaOH) o 700 g de hidróxido de potasio (KOH), y 135 g de yoduro de sodio (NaI) o 150 g de yoduro de potasio (KI), en agua destilada-desionizada, y diluir hasta 1 L. Agregar 10 g de azida sódica (NaN_3), disueltos en 40 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Las sales de potasio y sodio se pueden usar indistintamente. Este reactivo no genera coloración alguna al entrar en contacto con la solución indicadora de almidón, cuando se diluye y se acidifica.

Reactivo de álcali-yoduro-azida para muestras sobresaturadas, en la determinación de sulfitos por el método yodométrico. Disolver 10 g de azida sódica (NaN_3) en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar 480 g de hidróxido de sodio (NaOH) y 750 g de yoduro de sodio (NaI). Agitar hasta que los sólidos se disuelvan. Habrá una turbidez blanca debido al carbonato de sodio (Na_2CO_3), pero esto no afecta el proceso de análisis. PRECAUCIÓN: No acidificar esta solución porque se pueden producir humos tóxicos de ácido hidrazoico o de azida de hidrógeno.

Solución estándar de biyodato de potasio ($KH(IO_3)_2$) 0,0021M, para la determinación de sulfitos por el método yodométrico. Disolver 812,4 mg de biyodato de

potasio $KH(IO_3)_2$ en agua destilada-desionizada, ultrapura. Diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A.

Solución de yodato de potasio 0,025 N. Disolver 0,8917 g de yodato de potasio (KIO_3) en agua destilada-desionizada, ultrapura. Diluir hasta 1 L en un balón aforado clase A.

Solución amortiguadora, para la determinación de la dureza total por el método volumétrico EDTA. Disolver completamente 1,179 g de sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidrato o EDTA (reactivo grado analítico) y 644 mg de cloruro de magnesio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), en 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Agregar esta solución a 16,9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl), disueltos previamente en 143 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado. Diluir hasta 250 mL con agua destilada-desionizada, ultrapura, en un balón aforado clase A. Almacenar la solución preparada en un recipiente de plástico o vidrio de borosilicato, por no más de un mes. Tapar herméticamente para evitar la pérdida de amoníaco (NH_3) o la absorción de dióxido de carbono (CO_2). Desechar esta solución amortiguadora cuando 1 o 2 mL agregados a la muestra, no logren establecer un pH de $10,0 \pm 0,1$ en el punto final de la valoración.

Reactivo de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) preparado con una semana de anticipación, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico. Agregar sulfato de plata (Ag_2SO_4) grado reactivo o técnico, en cristales o en polvo, a una cantidad de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado en proporción de 5,5 g de Ag_2SO_4 /kg H_2SO_4 (5,5 g de Ag_2SO_4 en 560 mL H_2SO_4 , aproximadamente). Dejar en reposo durante cuatro o cinco días hasta que se disuelva totalmente el Ag_2SO_4 . Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Suspensión de sílica gel-Hyflo® Super-Cel o equivalente (10 g·L⁻¹), para la determinación de aceites y grasas (AyG) por el método de extracción por Soxhlet. Disponer 10 g de sílica gel-Hyflo® Super-Cel o equivalente, en un balón aforado clase A, de 1 L de capacidad. Adicionar agua destilada-desionizada, ultrapura, hasta el aforo. Mantener en agitación constante durante su uso.

Solución de digestión de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) DQO rango alto (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor y vapores altamente corrosivos). Agregar a aproximadamente 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, 10,216 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) grado estándar primario (previamente secado a 150 °C durante 2 h). Adicionar lentamente 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada), y 33,3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Disolver completamente los sólidos con ayuda de una varilla de vidrio, dejar enfriar y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, utilizando un balón aforado clase A, de 1 L de capacidad. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Solución de digestión de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) DQO rango bajo (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor y vapores altamente corrosivos). Agregar a aproximadamente 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, 1,022 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) grado estándar primario (previamente secado a 150 °C durante 2 h). Adicionar lentamente 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada), y 33,3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Disolver completamente los sólidos con ayuda de una varilla de vidrio, dejar enfriar y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, usando un balón aforado clase A de 1 L. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Solución de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$), para la determinación del contenido de hierro total: método de la fenantrolina. Disponer 10 g de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$), en un vaso de precipitados de 100 mL que contenga 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Disolver completamente el sólido con ayuda de una varilla de agitación. Posteriormente, diluir la solución hasta 100 mL con agua destilada-desionizada, utilizando un balón aforado clase A, de 100 mL de capacidad.

Solución amortiguadora de acetato de amonio ($NH_4C_2H_3O_2 / CH_3COOH$), para la determinación del contenido de hierro total: método de la fenantrolina. Disolver 250 g de acetato de amonio ($NH_4C_2H_3O_2$) en 150 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en

un vaso de precipitados de 1 L de capacidad. Agregar 700 mL de ácido acético concentrado (glacial) – (CH_3COOH). Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar. Se deben elaborar nuevos patrones de referencia y curvas de calibración, cada vez que se prepare una nueva solución amortiguadora.

Solución de acetato de sodio ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$), para la determinación del contenido de hierro total: método de la fenantrolina. Disolver 200 g acetato de sodio ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$) en 800 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Almacenar la solución en un recipiente de vidrio color ámbar.

Solución de fenantrolina ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) para la determinación del contenido de hierro total: método de la fenantrolina. Disolver 0,1 g de 1,10-fenantrolina monohidratada ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), en 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, mediante agitación y calentamiento a 80 °C (NO DEJAR HERVIR). Se debe desechar la solución si se oscurece. No es necesario el calentamiento si se agregan dos gotas de ácido clorhídrico (HCl) concentrado al agua destilada-desionizada (NOTA: 1 mL de este reactivo es suficiente para no más de 0,1 mg de Fe).

Solución de permanganato de potasio ($KMnO_4$) 0,02 M, para la determinación del contenido de hierro total: método de la fenantrolina. Disponer 0,316 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$) en un beaker de 100 mL de capacidad, que contenga 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Disolver completamente el sólido con ayuda de una varilla de agitación. Posteriormente, diluir la solución a 100 mL con agua destilada-desionizada, utilizando un balón aforado clase A.

Reactivo de molibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), para la determinación del contenido de sílice: método de silicomolibdato. Disolver 10 g de molibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) en 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, mediante agitación y calentamiento suave. Diluir con agua destilada-desionizada hasta 100 mL, usando un balón aforado clase A. Filtrar si es necesario. Ajustar el pH de la solución a 7 u 8 con hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N libre de sílice, y almacenar en una botella de polietileno para estabilizar (si no se ajusta el pH, se forma gradualmente un precipitado. Si la

solución se almacena en un recipiente de vidrio, la sílice puede lixiviar y producir altos valores en los blancos de reactivos).

Solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), para la determinación del contenido de sílice: método de silicomolibdato. Disolver 7,5 g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Diluir hasta 100 mL, utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en una botella de polietileno.

Solución amortiguadora de fosfato, para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno-cinco días (DBO_5): método incubación y electrometría. Disolver completamente 8,5 g de fosfato monopotásico (KH_2PO_4), 21,75 g de fosfato dipotásico (K_2HPO_4), 33,4 g de fosfato disódico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 1,7 g de cloruro de amonio (NH_4Cl), en aproximadamente 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenida en un vaso de precipitados de vidrio de 1 L. Diluir hasta 1 L utilizando un balón aforado clase A. El pH de la solución debe ser de 7,2 sin más ajustes. Alternativamente, disolver 42,5 g de fosfato monopotásico y 1,7 g de cloruro de amonio, en aproximadamente 700 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenida en un vaso de precipitados de vidrio de 1 L. Ajustar el pH a 7,2 con hidróxido de sodio (NaOH) al 30 %, y diluir hasta 1 L utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en una botella de vidrio color ámbar.

Solución de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno - cinco días (DBO_5): método incubación y electrometría. Disolver completamente 22,5 g de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad. Diluir hasta 1 L utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en una botella de vidrio color ámbar.

Solución de cloruro de calcio (CaCl_2), para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno-cinco días (DBO_5): método incubación y electrometría. Disolver completamente 27,5 g de cloruro de calcio (CaCl_2) en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad. Diluir hasta 1 L utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en una botella de vidrio color ámbar.

Solución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno-cinco días (DBO_5): método incubación y electrometría. Disolver completamente 0,25 g de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad. Diluir hasta 1 L utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en una botella de vidrio color ámbar.

Solución de sulfito de sodio (Na_2SO_3), para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno-cinco días (DBO_5): método incubación y electrometría. Disolver completamente 1,575 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3), en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad. Diluir hasta 1 L utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en una botella de vidrio color ámbar. NOTA: esta solución no es estable, por lo que se debe preparar diariamente.

Solución de cloruro de amonio (NH_4Cl), para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno-cinco días (DBO_5): método incubación y electrometría. Disolver completamente 1,15 g de cloruro de amonio (NH_4Cl), en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad. Ajustar el pH a 7,2 con solución de NaOH 1,0 N. Diluir hasta 1 L utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en una botella de vidrio color ámbar. La solución contiene 0,3 mg N·mL⁻¹.

Solución de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 0,1 M: disolver 1,76 g de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) en 100 mL de agua destilada-desionizada ultrapura. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar. Esta solución es estable por cerca de una semana, refrigerada a 4 °C.

Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 5,0 N (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica liberación de calor). Disponer 140 mL de H_2SO_4 concentrado (95 %-97 %) en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad que contenga 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura (ADVERTENCIA: adicionar el H_2SO_4 por las paredes del recipiente, nunca directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución utilizando una varilla de vidrio y reservarla hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 6,0 N (PRECAUCIÓN: libera gran cantidad de calor cuando se disuelve en agua o se neutraliza con algún ácido, lo que puede ser suficiente para hacer que el material combustible haga ignición en contacto con el hidróxido) (Nota 5.3.1). Pesar 240 g de hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico y disponerlos en un vaso de precipitados de 500 mL de capacidad que contenga 200 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Homogeneizar la solución utilizando una varilla de vidrio y reservarla hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución de molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: disolver 20 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Almacenar refrigerado en frasco de vidrio color ámbar por un periodo no mayor a seis meses. Este reactivo puede formar un precipitado blanco con el tiempo que no interfiere en la calidad de los análisis. Agitar muy bien antes de utilizarlo.

Solución de tartrato de antimonio y potasio $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$: disolver 0,6858 g de tartrato de antimonio y potasio $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$, en 200 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenida en un balón aforado clase A de 250 mL de capacidad. Llevar a volumen. Almacenar a temperatura ambiente en frasco de vidrio color ámbar por un periodo no mayor a tres meses. No utilizar este reactivo después del tiempo recomendado ya que tiende a formar un precipitado azul en la muestra a analizar minutos después de adicionar el reactivo combinado, registrando valores más bajos a los reales en los resultados. Refrigerar.

Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1,0 N (PRECAUCIÓN: libera gran cantidad de calor cuando se disuelve en agua o se neutraliza con algún ácido, lo que puede ser suficiente para hacer que el material combustible haga ignición en contacto con el hidróxido) (Nota 5.3.1). Pesar 40 g de hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico y disponerlos en un vaso de precipitados de 500 mL de capacidad que contenga 200 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Homogeneizar la solución utilizando una varilla de vidrio y reservarla hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica liberación de calor). Disponer 28 mL de H_2SO_4 concentrado (95 %-97 %) en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad que contenga 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura (ADVERTENCIA: adicionar el H_2SO_4 por las paredes del recipiente, nunca directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución utilizando una varilla de vidrio y reservarla hasta que alcance la temperatura ambiente. Posteriormente, diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución amortiguadora (buffer) de fosfato $(\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4)$ -cloro, para la determinación del contenido de cloro residual libre y combinado y cloro total: Método DPD Titrimétrico ferroso (FAS). Disolver 24 g de disodio hidrógeno fosfato anhidro $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ y 46 g de potasio dihidrógeno fosfato (KH_2PO_4) en agua destilada-desionizada, ultrapura. Combinar con 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, en los que se han disuelto 800 mg de ácido etilendiaminotetraacético sal disódica dihidrato (EDTA). Diluir en 1 litro con agua destilada-desionizada, ultrapura, y añadir 20 mg de cloruro mercuríco (HgCl_2) , para prevenir el crecimiento de hongos y la interferencia en el análisis de cloro libre disponible, por posible presencia del ion yoduro en los reactivos.

Solución indicadora de N, N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD)-cloro, para la determinación del contenido de cloro residual libre y combinado y cloro total: Método DPD Titrimétrico ferroso (FAS). Disolver 1 g de oxalato de DPD o 1,5 g de sal de sulfato de N,N-dietil-*p*-fenilendiamina, en agua destilada-desionizada, ultrapura, libre de cloro, que contenga 8 mL de H_2SO_4 1+3 y 200 mg de EDTA disódico. Diluir en 1 litro con agua destilada-desionizada, guardar en la solución en un recipiente de vidrio color ámbar con tapa de vidrio. Descartar el reactivo cuando pierda el color. (Precaución: el oxalato es veneno, evitar su ingestión).

5.5. Patrones de trabajo

Carbonato de sodio (Na_2CO_3) , de aproximadamente 0,05 N: secar 4,0 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) grado estándar primario, a 250 °C durante cuatro h, y enfriar en un desecador. Pesar en un vaso de

precitados de 50 mL, $2,5 \pm 0,2$ g del reactivo, y disolverlos en 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Diluir la solución hasta 1 L utilizando un balón de vidrio aforado clase A (tener en cuenta este peso para el cálculo de la normalidad de soluciones de ácido sulfúrico). No conservar por más de una semana.

Cloruro de sodio (NaCl) estándar, 0,0141 M (0,0141 N): disolver 824,0 mg de cloruro de sodio (NaCl) (previamente secado a 140 °C, durante dos h), en agua destilada-desionizada, ultrapura. Diluir hasta 1 L. $1,00 \text{ mL} = 500 \mu\text{g Cl}^-$.

Solución patrón de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,1 N: disolver 4,904 g de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) anhidro calidad patrón primario, en agua destilada-desionizada, ultrapura. Aforar a 1 L utilizando un balón de vidrio aforado clase A. Almacenar en un frasco de vidrio color ámbar.

Solución estándar de carbonato de calcio (CaCO_3) 0,01 M: pesar 1,0 g de carbonato de calcio (CaCO_3) anhidro (estándar primario o reactivo especial, bajo en metales pesados, álcalis y magnesio), en un Erlenmeyer de 500 mL de capacidad. Colocar un embudo de vidrio en el cuello del Erlenmeyer, y añadir poco a poco ácido clorhídrico (HCl) 1+1 hasta la dilución total del carbonato de calcio (CaCO_3). Posteriormente, agregar 200 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Hervir la solución durante unos minutos para expeler el dióxido de carbono (CO_2) generado, y dejar enfriar. Incorporar unas cuantas gotas del indicador de rojo de metilo, y ajustar al color naranja intermedio mediante hidróxido de amonio (NH_4OH) 3,0 N o HCl 1+1, según se requiera. Transferir cuantitativamente a un balón de vidrio aforado clase A, y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada. $1 \text{ mL} = 1,0 \text{ mg de CaCO}_3$.

Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) con una concentración de $1.000 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$: secar cerca de 1,0 g de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), grado analítico estándar, a 110 °C durante tres h. Disolver 0,8502 g en agua destilada-desionizada, ultrapura, y llevar a volumen en un balón aforado clase A, de 1 L de capacidad. El $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ tiene una DQO teórica de $1,176 \text{ mg O}_2 \cdot \text{mg}^{-1}$, y la solución preparada una de $1.000 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. La solución es estable hasta tres meses si se conserva refrigerada; se debe verificar la

presencia o ausencia de crecimiento biológico. Si se presenta, descartarla.

Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) con una concentración de $500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$: secar cerca de 1,0 g de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), grado analítico estándar, a 110 °C durante tres h. Disolver 0,2125 g en agua destilada-desionizada, ultrapura, y llevar a volumen en un balón aforado clase A, de 500 mL de capacidad. El $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ tiene una DQO teórica de $1,176 \text{ mg O}_2 \cdot \text{mg}^{-1}$ y la solución preparada una de $500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. La solución es estable hasta tres meses si se conserva refrigerada; se debe verificar la presencia o ausencia de crecimiento biológico. Si se presenta, descartarla.

Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) con una concentración de $100 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$: disponer 50 mL de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) con una concentración de $1.000 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, en un balón aforado clase A de 500 mL. Llevar el volumen hasta el aforo con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) con una concentración de $50 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$: disponer 5 mL de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) con una concentración de $500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, en un balón aforado clase A, de 50 mL de capacidad. Llevar el volumen hasta el aforo con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) con una concentración de $200 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$: disponer 20 mL de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), con una concentración de $500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, en un balón aforado clase A, de 50 mL de capacidad. Llevar el volumen hasta el aforo con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,01667 M o 0,1 N, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo cerrado en termoreactor, método volumétrico/titrimétrico (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor y vapores altamente corrosivos). Agregar a aproximadamente 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, 4,903 g de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) grado estándar primario (previamente

secado a 150 °C durante dos h). Adicionar lentamente 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada), y 33,3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Disolver completamente los sólidos con ayuda de una varilla de vidrio, dejar enfriar y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,004167 M o 0,025, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo cerrado en termoreactor, método volumétrico/titrimétrico (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor y vapores altamente corrosivos). Agregar a aproximadamente 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, 1,2259 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) grado estándar primario (previamente secado a 150 °C durante dos h). Adicionar lentamente 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada), y 33,3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Disolver completamente los sólidos con ayuda de una varilla de vidrio, dejar enfriar, y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, utilizando un balón aforado clase A. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M o 0,25, para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo cerrado en termoreactor, método volumétrico/titrimétrico (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor y vapores altamente corrosivos). Agregar a aproximadamente 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, 12,259 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) grado estándar primario (previamente secado a 150 °C durante dos h). Adicionar lentamente 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada), y 33,3 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$). Disolver completamente los sólidos con ayuda de una varilla de vidrio, dejar enfriar, y diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, utilizando un balón aforado

clase A. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar a temperatura ambiente.

Solución patrón de sílice como SiO_2 (1.000 mg $SiO_2 \cdot L^{-1}$): disolver 4,73 g de metasilicato de sodio nonahidratado ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$), en 200 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en un vaso de precipitados plástico de 500 mL. Diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, utilizando un balón aforado clase A de plástico. Almacenar en recipiente plástico bien tapado.

Solución estándar de sílice como SiO_2 (10 mg $SiO_2 \cdot L^{-1}$): disponer 10 mL de la solución patrón de sílice como SiO_2 ($1.000 \text{ mg } SiO_2 \cdot L^{-1}$), en un balón aforado clase A de plástico, de 1 L de capacidad. Llevar a volumen con agua destilada-desionizada, ultrapura. $1 \text{ mL} = 10 \text{ } \mu\text{g}$ de SiO_2 . Almacenar en un recipiente plástico bien tapado.

Solución estándar de sílice como SiO_2 (5 mg $SiO_2 \cdot L^{-1}$): disponer 25 mL de la solución estándar de sílice como SiO_2 ($10 \text{ mg } SiO_2 \cdot L^{-1}$), en un balón aforado clase A de plástico, de 50 mL de capacidad. Llevar el volumen hasta el aforo con agua destilada-desionizada, ultrapura. Almacenar en un recipiente plástico bien tapado.

Solución estándar de glucosa-ácido glutámico (198 mg $DBO_5 \cdot L^{-1}$), para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno-cinco días (DBO_5): método incubación y electrometría. Disolver completamente 150 mg de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y 150 mg de ácido glutámico ($C_5H_9NO_4$), previamente secados a 103 °C durante una h, en 500 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, contenidos en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad. Diluir hasta 1 L con agua destilada-desionizada, utilizando un balón aforado clase A de plástico. Almacenar en una botella de vidrio color ámbar, estéril y en refrigeración (4 °C). NOTA: La recomendación para alargar la vida útil del reactivo es almacenar la solución tapada.

Solución patrón de fósforo como $PO_4^{-3}-P$ (1.000 mg $PO_4^{-3}-P \cdot L^{-1}$): adquirir directamente con el fabricante.

Solución estándar de fósforo-Concentración teórica de 0,5 mg $PO_4^{-3}-P \cdot L^{-1}$: disponer 0,05 mL de la solución patrón de fósforo como $PO_4^{-3}-P$ ($1.000 \text{ mg } PO_4^{-3}-P \cdot L^{-1}$) en un balón aforado clase a de 100 mL de capacidad. Llevar a volumen con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Solución patrón de hierro (1.000 mg Fe·L⁻¹): adquirir directamente con el fabricante.

Solución estándar de hierro–Concentración teórica de 3 mg Fe·L⁻¹: disponer 0,3 mL de la solución patrón de fósforo como PO₄⁻³-P (1.000 mg PO₄⁻³-P·L⁻¹) en un balón aforado clase A de 100 mL de capacidad. Llevar a volumen con agua destilada–desionizada, ultrapura.

Solución patrón de calcio 0,01 M: pesar 1,000 g de carbonato de calcio (CaCO₃) anhidro (estándar primario o reactivo especial bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) en un Erlenmeyer de 500 mL de capacidad. Agregar poco a poco HCl 1:1 hasta que todo CaCO₃ se haya disuelto. Posteriormente, agregar 200 mL de agua destilada–desionizada, ultrapura y disponer el Erlenmeyer en un ultrasonido por tres minutos. Agregar cuatro gotas de indicador rojo de metilo y ajustar al color naranja intermedio añadiendo hidróxido de amonio (NH₄OH) 3 N o HCl 1:1, según sea necesario. Transferir cuantitativamente a un balón aforado clase A de 1.000 mL de capacidad y aforar con agua destilada–desionizada, ultrapura. 1 mL= 1,00 mg de CaCO₃.

5.6. Soluciones indicadoras

Solución indicadora de cromato de potasio (K₂CrO₄): disolver 50 g de cromato de potasio (K₂CrO₄) en 300 mL de agua destilada–desionizada, ultrapura. Añadir lentamente solución de nitrato de plata (AgNO₃) 0,0141 M hasta la formación de un precipitado rojo definido. Dejar en reposo durante 12 h. Posteriormente, filtrar y diluir hasta 1 L con agua destilada–desionizada. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar.

Solución indicadora de fenolftaleína en etanol (C₂₀H₁₄O₄) al 1%: disolver completamente 1,0 g de fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄) en 50 mL de etanol absoluto. Posteriormente, diluir hasta 100 mL con etanol absoluto en un balón aforado clase A de vidrio. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar.

Solución indicadora de almidón (C₆H₁₀O₅)_n, para la determinación de sulfitos por el método yodométrico. Disponer 5,0 g de almidón grado analítico en un mortero. Adicionar un poco de agua destilada–desionizada

fría, y macerar hasta obtener una pasta consistente. Agregar la mezcla a 1 L de agua destilada–desionizada hirviendo, homogeneizar y dejar en reposo durante 12 h. Utilizar el sobrenadante claro. Preservar agregando 1,3 g de ácido salicílico (C₇H₆O₃), 4,0 g de cloruro de zinc (ZnCl₂) o una combinación de 4,0 g de propionato de sodio (C₃H₅NaO₂) y 2,0 g de azida de sodio (NaN₃), a 1 L de solución de almidón.

Solución indicadora de almidón (C₆H₁₀O₅)_n, para la determinación del oxígeno disuelto por el método yodométrico–modificación de azida. Disolver 2,0 g de almidón soluble grado analítico y 0,2 g de ácido salicílico (C₇H₆O₃), como conservante, en 100 mL de agua destilada–desionizada, ultrapura, caliente (95–100 °C).

Solución indicadora de rojo de metilo (C₁₅H₁₅N₃O₂) al 0,1%: disolver completamente 0,1 g de rojo de metilo, en 50 mL de etanol absoluto. Posteriormente, diluir hasta 100 mL con etanol absoluto en un balón aforado clase A de vidrio. Almacenar en un recipiente de vidrio color ámbar.

Solución indicadora de negro de eriocromo T (NET) o sal sódica del ácido 1–(1–hidroxi–2–naftilazo)–5–nitro–2–naftol–4–sulfónico, n.º 203 en el índice del color, para la determinación de la dureza total por el método volumétrico EDTA. Disolver 0,5 g del colorante en 100 mL de 2,2', 2''–nitrilotrietanol (también llamado trietanolamina). Las soluciones alcalinas de negro de eriocromo T son sensibles a los oxidantes, y sus soluciones acuosas o alcohólicas son inestables. El indicador de negro de eriocromo T puede utilizarse en forma de polvo seco. Se considera que el uso de 0,1 a 0,2 g es la cantidad apropiada en solución acuosa para realizar la titulación con EDTA.

Solución indicadora de ferroína (C₃₆H₂₄FeN₆O₂), para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico. Disolver completamente 1,485 g de 1,10–ferroína monohidrato y 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O), en 50 mL de agua destilada–desionizada, ultrapura. Diluir hasta 100 mL con agua destilada–desionizada, en un balón aforado clase A. Almacenar a temperatura ambiente en un recipiente de vidrio de color ámbar.

Solución indicadora de azul de timol al 0,1 % ($C_{27}H_{30}O_5S$): disolver completamente 0,1 g de azul de timol ($C_{27}H_{30}O_5S$) en 50 mL de etanol absoluto. Posteriormente, diluir hasta 100 mL con etanol absoluto, en un balón aforado clase A de vidrio. Almacenar en un recipiente de vidrio de color ámbar.

Solución indicadora de naranja de metilo ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) al 0,05 %: disolver completamente 50 mg de naranja de metilo ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) en 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. Posteriormente, diluir hasta 100 mL en un balón aforado clase A de vidrio. Almacenar en un recipiente de vidrio de color ámbar.

5.7. Reactivos especiales para la eliminación de interferencias

Suspensión de hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$): disolver 125 g de alumbre de potasio ($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) o de sulfato amónico de aluminio ($AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), en 1 L agua destilada-desionizada, ultrapura. Calentar a 60 °C y añadir 55 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado, lentamente y con agitación. Dejar la solución en reposo durante una h. Luego, transferirla a una botella grande, y lavar el precipitado por adiciones sucesivas, mezclando bien y decantando, con agua destilada hasta eliminar todo el cloruro. Recién preparada, la suspensión ocupa un volumen de aproximadamente 1 L.

5.8. Soluciones para lavado de material de trabajo

Solución de lavado para material-DQO (PRECAUCIÓN: reacción exotérmica-liberación de calor). Disponer cuidadosamente 100 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad, que contenga 400 mL de agua destilada-desionizada (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución y dejarla enfriar a temperatura ambiente. Transferir a un balón aforado clase A

de 1 L, y completar el volumen con agua destilada-desionizada.

Solución de lavado para material-Fe total (PRECAUCIÓN: liberación de vapores altamente corrosivos). Disponer cuidadosamente 100 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado, en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad, que contenga 400 mL de agua destilada-desionizada (hacerlo por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución. Transferir a un balón aforado clase A de 1 L, y completar el volumen con agua destilada-desionizada.

Solución de ácido clorhídrico (HCl) 1+1 (PRECAUCIÓN: la reacción genera vapores altamente irritantes). Disponer cuidadosamente 100 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado (37 %), en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad, que contenga 100 mL de agua destilada-desionizada (hacerlo por las paredes del beaker y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución y almacenar.

Solución para el lavado de material-Fósforo total: (PRECAUCIÓN: Liberación de vapores altamente corrosivos). Disponer cuidadosamente 100 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado en un vaso de precipitados de 1 L de capacidad que contenga 400 mL de agua destilada-desionizada en su interior (adicionar el HCl por las paredes del recipiente y NUNCA directamente sobre el agua destilada). Homogeneizar la solución. Transferir a un balón aforado clase A, de 1 L de capacidad y completar el volumen con agua destilada-desionizada.

5.9. Bibliografía

- APHA, AWWA, & WEF. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington D.C.: American Public Health Association.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (2011). Guías para el manejo seguro y gestión ambiental para 25 sustancias químicas.

CAPÍTULO 6

Potenciometría



En este capítulo, se presentan las metodologías analíticas necesarias para la determinación del pH, de la temperatura, del contenido de ácidos grasos volátiles (AGV) y de los distintos tipos de alcalinidad, en matrices acuosas tales como: aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales domésticas e industriales. Adicionalmente, se muestra el procedimiento analítico para la determinación de los índices de alcalinidad (*buffer*, Al/AP y alfa- α), aplicables a los tratamientos de aguas residuales en lagunas de oxidación anaerobias. Estos parámetros analíticos, son de vital importancia para el control de sistemas biológicos implementados para el tratamiento de aguas residuales, ya que brindan un primer diagnóstico de su funcionamiento. De igual forma, el pH y la alcalinidad son factores de control monitoreados en sistemas de potabilización de agua.

6.1. Determinación del pH (potencial de hidrógeno) y de la temperatura

6.1.1. Objetivo

Presentar la metodología analítica para la determinación del pH (potencial de hidrógeno-H⁺) y de la temperatura, en distintos tipos de agua, mediante lectura por electrodos, tomando como documento base el método SM 4500-H⁺ B Electrometric Method del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

6.1.2. Aplicación

El método SM 4500-H⁺ B es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales, tanto domésticas como industriales.

6.1.3. Definiciones

Electrodo para la medición de pH: tipo de sonda generalmente fabricada en vidrio o en algún material polimérico, con cierto tiempo de vida útil, en la que se genera un potencial que es proporcional a la concentración de los iones hidrógeno (H⁺) presentes en una muestra acuosa.

Soluciones amortiguadoras (*buffer*) para el ajuste de pH: certificadas, trazables y estables, con valores de pH conocidos. Son usadas para la verificación o el ajuste de los medidores de pH (pH-metros).

Valor de pH: unidad de medida que establece el nivel de acidez de una sustancia en estado líquido o una solución, en una escala entre 0 (el valor más ácido) a 14 (el más básico). El pH se expresa como el logaritmo negativo en base 10 de la actividad de los iones hidrógeno (H⁺) en medio acuoso.

6.1.4. Fundamento del método

La medición del pH es una de las actividades más importantes y de mayor frecuencia, en los estudios químicos de distintos tipos de agua. Las operaciones relacionadas con el aprovechamiento de fuentes hídricas, los procesos asociados al tratamiento de aguas para diferentes procesos industriales y agroindustriales, y la

potabilización, suministro y posterior saneamiento de aguas residuales, dependen del pH. Este se mide para determinar distintas clases de alcalinidad en diferentes tipos de agua; además, se requiere para conocer el índice *buffer* de un sistema de tratamiento anaerobio. A una temperatura específica, el carácter ácido o básico de una solución, se establece mediante el valor del pH.

En agua, la medición electrométrica del pH se fundamenta en la determinación potenciométrica de la actividad de los iones hidrógeno, mediante un electrodo de vidrio y uno de referencia o un electrodo combinado. La fuerza electromotriz (*fem*) generada en el sistema electroquímico, varía de manera lineal con el pH. Dicho comportamiento, puede ser descrito por medio de una relación simple entre la *fem* medida versus el pH establecido mediante soluciones amortiguadoras (*buffer*) trazables. Posteriormente, el pH de una muestra se determina por extrapolación implementando dicha relación.

6.1.5. Interferencias y limitaciones

Los electrodos fabricados en vidrio o en materiales poliméricos, están relativamente libres de interferencias ocasionadas por color, turbidez, materia coloidal, oxidantes, reductores o alta salinidad. Sin embargo, su funcionamiento puede verse afectado por interferencias ocasionadas por el ion sodio, en soluciones acuosas con un pH mayor a 10. Este error se minimiza al implementar electrodos especiales de “bajo error de sodio”. Además, una alta concentración de aceites y de grasas en muestras de agua, puede disminuir la respuesta de los electrodos y proporcionar valores erróneos de pH en la medición.



La temperatura ocasiona afectaciones en las mediciones de pH de dos maneras: por efectos químicos ocasionados por variaciones en las constantes de equilibrio, y por efectos mecánicos atribuidos a los cambios en las propiedades de los electrodos. En primera medida, la pendiente de la ecuación de Nernst aumenta con el incremento de la temperatura, y los electrodos requieren de un tiempo mayor para alcanzar el equilibrio térmico, lo que puede producir cambios significativos en los valores reales del pH.

La mayoría de los instrumentos disponibles actualmente en el mercado para la medición del pH, están equipados con sistemas compensadores de temperatura, que corrigen errores atribuidos a esta última variable.

Siempre se debe informar o reportar la temperatura a la que se mide el pH.

6.1.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio o campo (si la medición se hace *in situ*)

6.1.7. Equipos

- pH-metro/potenciómetro portátil o de mesa equipado con sonda/electrodo (preferiblemente con sistema compensador de temperatura), para la medición del pH.
- Plancha de agitación magnética.
- Termómetro de vidrio (re lleno de alcohol en vez de mercurio) o termocupla (en caso de que el pH-metro/potenciómetro implementado, no realice la medición y el reporte simultáneo del pH y de la temperatura).

NOTA 6.1.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

6.1.8. Materiales

- Agitador magnético
- Frasco lavador
- Toallas de papel
- Vasos de precipitados de 50 mL, 100 mL y de 250 mL

6.1.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Soluciones amortiguadoras (*buffer*) (trazables) de pH= 4,0, 7,0 y 10,0

6.1.10. Verificación y ajuste instrumental

IMPORTANTE: antes de iniciar con el paso a paso de verificación y ajuste del pH-metros tenga presente las siguientes notas:

NOTA 6.1.2: seguir las instrucciones del fabricante para utilizar el medidor de pH, y para el almacenamiento y preparación de electrodos para su uso.

NOTA 6.1.3: enjuagar la sonda/electrodo de pH con abundante agua destilada, antes y después de entrar en contacto con cualquiera de las soluciones amortiguadoras (*buffer*) de pH trazables (durante el ajuste instrumental), o con cualquier muestra de ensayo para análisis. Posteriormente, limpiar su superficie con una toalla de papel suave. Continuar con los siguientes pasos:

Paso 1

Encender el equipo (pH-metro/potenciómetro) teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante.

Paso 2

Verificar que la lectura del pH se encuentre ajustada. Para esto se recomienda medir el pH de una alícuota de aproximadamente 25 mL de una solución amortiguadora (*buffer*) de pH = 7,0 (trazable), siguiendo el paso a paso descrito en el numeral 6.1.11. Procedimiento.

Paso 3

El resultado de la lectura del pH deberá ser próximo a $7,0 \pm 0,2$. Si es así, enjuagar y secar la sonda/electrodo de pH, y continuar con la determinación del pH de las muestras de agua. De lo contrario, ver Paso 4.

Paso 4

Realizar el ajuste del equipo pH-metro/potenciómetro siguiendo las instrucciones del fabricante. Generalmente, este se lleva a cabo empleando soluciones amortiguadoras (*buffer*) (trazables) de pH 4,0, 7,0 y 10,0.

NOTA 6.1.4: el propósito de la estandarización es ajustar la respuesta del electrodo de vidrio al instrumento. Cuando solo se realizan mediciones ocasionales de pH, se estandariza el instrumento antes de cada medida. Si se hacen mediciones frecuentes y el instrumento es estable, se hace con menos frecuencia. Si los valores del pH de la muestra varían ampliamente, estandarizar cada muestra con una solución amortiguadora (*buffer*) que tenga un pH entre una y dos unidades del pH del modelo.

NOTA 6.1.5: el pH-metro/potenciómetro debe verificarse y ajustarse semanalmente si el instrumento es apagado, y debe desconectarse de la red de energía si se presentan fallas en el flujo eléctrico.

6.1.11. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Hacer la verificación y ajuste instrumental indicado en el numeral 6.1.10, antes de proceder con el análisis de las muestras de agua.

Paso 2

Disponer 100 mL de muestra homogeneizada en un vaso de precipitados de 250 mL.

Paso 3

Enjuagar con agua destilada, y limpiar la superficie de la sonda/electrodo de pH con una toalla de papel. Sumergirla en la muestra asegurándose de cubrir totalmente su bulbo (punta de la sonda/electrodo).

Paso 4

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación del pH y de la temperatura. Evitar que el agitador magnético choque con la sonda/electrodo de pH.

Paso 5

Esperar a que la lectura del pH y de la temperatura se estabilice en el display del pH-metro. En caso de que el instrumento no esté diseñado para la determinación de temperatura, puede usarse un termómetro o una termocupla.

Paso 6

Reportar el valor del pH y de la temperatura (°C) en el formato de registro correspondiente.

6.1.12. Informe de resultados

Realizar la lectura directamente en el instrumento de medición, y reportar el valor del pH y la temperatura. Informar los valores del pH a la 0,1 de unidad de pH más cercana.

6.1.13. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 4500-H⁺ B. Electrometric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23RD ed.* Washington, D.C.; American Public Health Association.

6.2. Determinación de la alcalinidad atribuida a carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos–alcalinidad total

6.2.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de la alcalinidad atribuida a carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 2320 B Titration Method del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

6.2.2. Aplicación

El método SM 2320 B es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales, tanto domésticas como industriales.

6.2.3. Definiciones

Alcalinidad del agua: capacidad que tiene dicha sustancia para la neutralización de ácidos. Representa la suma de todas las formas básicas titulables (carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos).

Potenciometría: técnica electro–analítica utilizada para determinar la concentración de una especie química electro–activa (analito de interés), presente en una solución, utilizando un electrodo de referencia y uno selectivo, y un potenciómetro.

Titulación potenciométrica: método alternativo, empleado cuando la detección del punto final de una titulación volumétrica no es posible al utilizar un indicador visual (indicador químico). La titulación potenciométrica es uno de los métodos más exactos, debido a que el potencial sigue el cambio real de la actividad de los distintos compuestos presentes en la muestra, y el punto final de la titulación coincide directamente con el de equivalencia de la reacción entre el titulante y el analito.

6.2.4. Fundamento del método

La alcalinidad es una medida de una propiedad agregada del agua, y puede interpretarse en términos de sustancias específicas, siempre y cuando se conozca la composición química de la muestra en análisis. Los resultados obtenidos en la determinación de la alcalinidad son utilizados en la interpretación y para el control de los procesos relacionados con el tratamiento de distintos tipos de agua (para consumo humano, riego de cultivos y aguas residuales). Las aguas residuales domésticas crudas tienen una alcalinidad menor, o ligeramente mayor, que la del agua tratada. Los digestores anaeróbicos en adecuado funcionamiento suelen presentar alcalinidades en los sobrenadantes acuosos en un rango comprendido entre 2.000 a 4.000 mg CaCO₃·L⁻¹.

En sistemas complejos de aguas residuales, la alcalinidad se expresa generalmente como alcalinidad a la fenolftaleína (P) o como alcalinidad total (T). La primera representa el contenido total de hidróxidos y carbonatos presentes en una muestra de agua (medida a pH = 8,3), mientras que la segunda hace referencia al contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos en una muestra acuosa (medida a pH = 4,5). En la Tabla 6.2.1 se presenta un estimativo del volumen que debe ser tomado como alícuota para la determinación de la alcalinidad, de acuerdo con el contenido total esperado de bases titulables allí presentes.

Tabla 6.2.1. Volumen de muestra de agua a ser analizada, de acuerdo con la alcalinidad esperada

Volumen de muestra (mL)	Alcalinidad esperada (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)
100	0–250
50	251–500
25	501–1.000

6.2.5. Interferencias y limitaciones

La materia grasa, los jabones, los sólidos suspendidos o los precipitados pueden cubrir la sonda/electrodo y causar una respuesta lenta del pH-metro/potenciómetro. Se recomienda dejar pasar un tiempo adicional entre adiciones de titulante, para permitir que el electrodo alcance el equilibrio, o realizar la limpieza de la sonda/electrodo ocasionalmente. No filtrar, diluir, concentrar o alterar la muestra.

6.2.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo

6.2.7. Equipos

- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL)
- pH-metro/potenciómetro portátil o de mesa equipado con sonda/electrodo (preferiblemente con sistema compensador de temperatura), para la medición de pH
- Plancha de agitación magnética

NOTA 6.2.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

6.2.8. Materiales

- Agitador magnético
- Erlenmeyer de boca ancha de 100 mL y 250 mL
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Pera de succión para pipetas
- Pipetas de vidrio clase A, de 25 mL, 50 mL y 100 mL
- Probeta de vidrio clase A, de 100 mL
- Vasos de precipitados de 100 mL, 500 mL y 1.000 mL

6.2.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Solución estandarizada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02 N
- Soluciones amortiguadoras (*buffer*) de pH= 4,0, 7,0 y 10,0 (trazables)

NOTA 6.2.2: en el Capítulo 5 se presenta detalladamente la manera como deben prepararse las soluciones necesarias para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

6.2.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento analítico, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

NOTA 6.2.3: enjuagar la sonda/electrodo de pH con abundante agua destilada, antes y después de que entre en contacto con cualquiera de las soluciones amortiguadoras (*buffer*) de pH, trazables (durante el ajuste instrumental), o con muestras de agua para análisis. Posteriormente, limpiar su superficie con una toalla de papel. Continuar con los siguientes pasos:

Paso 1

Encender el pH-metro/potenciómetro teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante.

Paso 2

Verificar y ajustar el equipo antes de las lecturas del pH, siguiendo las indicaciones del numeral 6.1.10. Verificación y ajuste instrumental.

Paso 3

Teniendo en cuenta las recomendaciones de la Tabla 6.2.1, tomar el volumen de muestra por analizar, y disponerlo en un Erlenmeyer de boca ancha de 100 mL o de 250 mL.

Paso 4

Enjuagar con agua destilada, y limpiar la superficie de la sonda/electrodo de pH con una toalla de papel que no deje residuos (ver Nota 6.2.3). Sumergirla en la muestra, asegurándose de cubrir totalmente su punta.

Paso 5

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación del pH. Evitar que el agitador magnético choque con la sonda/electrodo de pH.

Paso 6

Esperar a que la lectura del pH se estabilice en el display del pH-metro/potenciómetro. Reportar el valor del pH en el formato de registro correspondiente. Continuar agitando la muestra.

Paso 7

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A de 25 mL o de 50 mL), con la solución estandarizada de ácido sulfúrico 0,02 N (titulante).

Paso 8

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante, hasta alcanzar un valor de pH = 8,3 (siempre y cuando el pH inicial de la muestra sea superior a este valor). De lo contrario, continuar con el Paso 10.

Paso 9

En la medida en que la lectura del pH se acerque al valor de 8,3 (punto final 1), hacer adiciones de titulante cada vez más pequeñas. Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración muestra hasta pH = 8,3, en el formato correspondiente. Continuar agitando la muestra.

Paso 10

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante, hasta alcanzar un valor de pH = 4,5 (punto final 2).

Paso 11

En la medida en que la lectura del pH se acerque al valor de 4,5 hacer adiciones de titulante cada vez más pequeñas. Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración muestra hasta pH = 4,5, en el formato correspondiente.



6.2.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la alcalinidad mediante:

- F: alcalinidad a la fenolftaleína (pH = 8,3)

$$\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = \frac{A \times N \times 50.000}{V}$$

En donde:

A: volumen de la solución estandarizada de ácido sulfúrico 0,02 N, consumido en la titulación de la muestra hasta pH = 8,3, (mL).

N: normalidad de la solución estandarizada de ácido sulfúrico.

V: volumen de muestra titulado (mL).

- T: alcalinidad total (pH= 4,5).

$$\frac{\text{mg CaCO}_3}{L} = \frac{A \times N \times 50.000}{V}$$

En donde:

A: volumen de la solución estandarizada de ácido sulfúrico 0,02 N, consumido en la titulación de la muestra hasta pH = 4,5, (mL).

N: normalidad de la solución de ácido sulfúrico.

V: volumen de muestra titulado (mL).

6.2.11.1. Cálculo de las relaciones de alcalinidad

Los resultados obtenidos en la determinación de la alcalinidad a la fenolftaleína (pH= 8,3) y de la alcalinidad total (pH= 4,5), permiten la clasificación estequiométrica de las tres formas principales de bases titulables presentes en muchas aguas, que pueden ser estimadas como se indica en la Tabla 6.2.2.

Tabla 6.2.2. Alcalinidad por carbonatos y bicarbonatos e hidróxidos

Resultado en la titulación	Alcalinidad por hidróxidos como CaCO_3	Alcalinidad por carbonatos como CaCO_3	Alcalinidad por bicarbonatos como CaCO_3
$F = 0$	0	0	T
$F < 1/2 T$	0	2F	T-2F
$F = 1/2 T$	0	2F	0
$F > 1/2 T$	2F-T	2(T-F)	0
$F = T$	T	0	0

6.2.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 2320 B. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

6.3. Determinación de los índices de alcalinidad (*buffer*, AI/AP y alfa- α)

6.3.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de los índices de alcalinidad (*buffer* (IB), AI/AP y alfa- α), aplicables a aguas residuales.

6.3.2. Aplicación

Este método es aplicable a aguas residuales domésticas e industriales, durante su tratamiento en biodigestores anaerobios.

6.3.3. Definiciones

Índice AI/AP: corresponde a la relación entre la alcalinidad atribuida a los ácidos grasos volátiles (AGV) y la bicarbonática. Valores del índice AI/AP mayores a 0,3, representan un aumento en el nivel de acidez y la ocurrencia de perturbaciones en el correcto proceder de la digestión anaerobia.

Índice alfa- α : corresponde a la relación entre la alcalinidad bicarbonática y la total. Son recomendables valores de α superiores a 0,5, durante el arranque de los sistemas anaerobios; en condiciones estables, alcanza 0,7 o más.

Índice *buffer* (IB): representa la relación entre la alcalinidad atribuida a los ácidos grasos volátiles (AGV) y la total. En biodigestores anaerobios operados adecuadamente, el IB puede encontrarse en un intervalo comprendido entre 0,2 a 0,4, lo que indica que mínimo el 60 % de la alcalinidad total del sistema es atribuida a bicarbonatos. Valores inferiores a 0,2 señalan la falta de carga orgánica aprovechable por los microorganismos que habitan estos sistemas; y superiores a 0,4 denotan de acidificación del medio acuoso en tratamiento.

6.3.4. Fundamento del método

Los índices de alcalinidad son parámetros empleados como criterios de control, que brindan información acerca de la estabilidad de los sistemas de tratamiento anaerobios, utilizados para el saneamiento de aguas residuales.

El presente método consiste en la determinación potenciométrica simultánea de diferentes tipos de alcalinidad (atribuida a bicarbonatos, a ácidos grasos volátiles (AGV) y total), implementando una solución ácida como titulante, hasta alcanzar valores de pH de 5,75 y 4,30, en la muestra. El volumen de titulante consumido con un pH de 5,75 en el medio acuoso (V_1), está asociado con la alcalinidad aportada por bicarbonatos; mientras, un pH de 4,30 (V_2) es atribuible a la alcalinidad debida a los AGV. La alcalinidad total se calcula como la suma de V_1 y V_2 .

6.3.5. Interferencias y limitaciones

La materia grasa, los jabones, los sólidos suspendidos o los precipitados pueden cubrir la sonda/electrodo y causar una respuesta lenta del pH-metro. Se recomienda dejar pasar un tiempo adicional entre adiciones de titulante, para permitir que el electrodo alcance el equilibrio, o realizar la limpieza de la sonda/electrodo ocasionalmente.

6.3.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo

6.3.7. Equipos

- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o de 50 mL)
- Centrífuga de laboratorio con cabezal flotante
- pH-metro/potenciómetro portátil o de mesa equipado para la medición de pH, con sonda/electrodo (preferiblemente con sistema compensador de temperatura)
- Plancha de agitación magnética

NOTA 6.3.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

6.3.8. Materiales

- Agitador magnético
- Erlenmeyer de boca ancha de 250 mL
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Pipetas de vidrio clase A, de 25 mL, 50 mL y 100 mL
- Pera de succión para pipetas
- Probeta de vidrio clase A, de 250 mL
- Tubos para centrifuga

6.3.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Solución estandarizada de ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N
- Soluciones amortiguadoras (*buffer*) de pH = 4,0, 7,0 y 10,0 (trazables)

NOTA 6.3.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse las soluciones necesarias para desarrollar cada una de las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

6.3.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento analítico, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

NOTA 6.3.3: calibración del instrumento. En cada caso, siga las instrucciones del fabricante para el medidor de pH y para el almacenamiento y preparación de electrodos para su uso. Soluciones recomendadas para almacenamiento a corto plazo de electrodos, varían según el tipo del mismo y el fabricante, pero generalmente tienen una conductividad mayor de 4.000 $\mu\text{mhos} / \text{cm}$. El agua del grifo es mejor que el agua destilada, pero la solución amortiguadora de pH 4 es mejor para el electrodo de vidrio simple; se prefiere KCl saturado para calomelanos y para electrodo combinado, y Ag / AgCl electrodo de referencia. Es preciso mantener los electrodos húmedos, sumergidos en la solución de almacenamiento, cuando el medidor de pH no esté en uso.

NOTA 6.3.4: enjuagar la sonda/electrodo con abundante agua destilada, antes y después de que entre en contacto con cualquiera de las soluciones amortiguadoras (*buffer*) de pH trazables (durante el ajuste instrumental), o con muestras de agua en análisis. Posteriormente, limpiar su superficie con una toalla de papel.

Paso 1

Encender el equipo teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante.

Paso 2

Ajustarlo según las indicaciones del numeral 6.1.10.

Paso 3

Centrifugar 200 mL de muestra a 3.000 rpm, por aproximadamente cinco min.

Paso 4

Disponer 50 mL del sobrenadante de la muestra centrifugada, en un Erlenmeyer de boca ancha de 250 mL.

Paso 5

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o de 50 mL), con la solución estandarizada de ácido clorhídrico 0,1 N (titulante).

Paso 6

Enjuagar con agua destilada, y limpiar la superficie de la sonda/electrodo de pH con una toalla de papel. Sumergirla en la muestra asegurándose de cubrir totalmente su punta.

Paso 7

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación del pH. Evitar que el agitador magnético choque con la sonda/electrodo de pH.

Paso 8

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante, hasta alcanzar un valor de $\text{pH} = 5,75$.

Paso 9

En la medida en que la lectura del pH se acerque al valor de 5,75 (punto final 1 (V_1)), hacer adiciones de titulante cada vez más pequeñas.

Paso 10

Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración muestra hasta $\text{pH} = 5,75$, en el formato correspondiente. Continuar agitando la muestra.

Paso 11

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante, hasta alcanzar un valor de $\text{pH} = 4,30$ (punto final 2 (V_2)).

Paso 12

En la medida en que la lectura del pH se acerque al valor de 4,30, hacer adiciones de titulante cada vez más pequeñas. Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de la muestra hasta $\text{pH} = 4,30$, en el formato correspondiente.

6.3.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular los índices de alcalinidad mediante las siguientes ecuaciones:

$$IB = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad \frac{AI}{AP} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Alfa-}\alpha = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

En donde:

Índice buffer (IB): relación entre la alcalinidad atribuida a los ácidos grasos volátiles (AGV) y la alcalinidad total.

Índice AI/AP: relación entre la alcalinidad debida a los ácidos grasos volátiles y la alcalinidad bicarbonática.

Índice alfa- α : relación entre la alcalinidad bicarbonática y la alcalinidad total.

V_1 : volumen de la solución estandarizada de ácido clorhídrico 0,1 N, consumido en la titulación de la muestra hasta pH= 5,75 (mL).

V_2 : volumen de la solución estandarizada de ácido clorhídrico 0,1 N, consumido en la titulación de la muestra hasta pH= 4,30 (mL).

6.3.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 4500-H+ B. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 2320 B. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

Baldi, F., Pecorini, I., & Iannelli, R. (2019). Comparison of single-stage and two-stage anaerobic co-digestion of food waste and activated sludge for hydrogen and methane production. *Renewable Energy*, 143, 1755–1765. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.122>.

Moura, A. G. L., Centurion, V. B., Okada, D. Y., Motteran, F., Delforno, T. P., Oliveira, V. M., & Varesche, M. B. A. (2019). Laundry wastewater and domestic sewage pilot-scale anaerobic treatment: Microbial community resilience regarding sulfide production. *Journal of Environmental Management*, 251, 109495. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109495>.

6.4. Determinación de ácidos grasos volátiles (AGV): método de destilación

6.4.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación del contenido de ácidos grasos volátiles (AGV) en aguas residuales, tomando como base el método SM 5560 C del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

6.4.2. Aplicación

El método SM 5560 C es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales domésticas e industriales.

6.4.3. Definiciones

Ácidos grasos volátiles (AGV): grupo de moléculas orgánicas, que deben su volatilidad a la cadena carbonada corta que conforma su estructura (ácidos grasos de menos de seis carbonos). Los ácidos acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico, son los AGV de mayor concentración encontrados en muestras de sobrenadantes acuosos y de lodos de digestores anaerobios.

Indicadores de cambios químicos: sustancias que se comportan como ácidos o bases débiles, que al entrar en contacto con determinados analitos, presentan un cambio químico estructural que se hace perceptible al ojo humano, generalmente, por la formación de un precipitado o una variación del color.

6.4.4. Fundamento del método

La presencia de AGV en aguas y lodos es un indicativo de actividad microbiana, constituyendo parte de los compuestos volátiles que otorgan olores desagradables, característicos a los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

La presente metodología es válida para restablecer los AGV que contienen hasta seis átomos de carbono en su estructura. La recuperación fraccional de cada ácido graso incrementa con el aumento de su peso molecular. Los cálculos y reportes de resultados se establecen en términos de ácido acético. A menudo, este

método es aplicable únicamente para fines de control. Al ser empírico, debe garantizarse su ejecución exactamente como se describe en el procedimiento, debido a que la velocidad de calentamiento, la presencia de sólidos de lodo y el volumen final del destilado, afectan la recuperación de los analitos de interés.

6.4.5. Interferencias y limitaciones

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2) se liberan durante la destilación de las muestras, valorándose junto con el contenido de AGV y dando un error positivo en la concentración. Este puede eliminarse, descartando los primeros 15 mL del destilado (debe tenerse en cuenta en el factor de recuperación). También interfieren algunos residuos de detergentes sintéticos en el material de vidrio usado en los análisis. Para reducir este error, es preciso lavar el material de vidrio con jabón neutro, posteriormente enjuagarlo con H_2SO_4 diluido (5 %), y finalizar purgándolo en repetidas ocasiones con agua destilada-desionizada.

6.4.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo

6.4.7. Equipos

- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o de 50 mL)
- Centrífuga de laboratorio con cabezal flotante
- Plancha de agitación magnética
- Plancha de calentamiento
- Sistema de destilación simple de 500 mL (equipado con balón para destilación de 500 mL, cabeza de destilación, condensador, adaptador de salida y recipiente recolector)

NOTA 6.4.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

6.4.8. Materiales

- Agitador magnético
- Erlenmeyer de boca ancha de 250 mL
- Frasco lavador
- Perlas de ebullición
- Pera de succión para pipetas

- Pinzas para soporte universal
- Pipetas graduadas clase A, de 50 mL y 100 mL
- Probeta de vidrio clase A, de 250 mL
- Soporte universal (3)
- Tubos para centrifuga
- Vasos de precipitados de 500 mL y de 1.000 mL

6.4.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Solución estandarizada de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N
- Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 + 1
- Solución indicadora de fenolftaleína (1 %)

NOTA 6.4.2: en el Capítulo 5 se presenta detalladamente la manera como deben prepararse las soluciones necesarias para desarrollar cada una de las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

Paso 1

Centrifugar 200 mL de muestra a 3.000 rpm por aproximadamente cinco minutos.

Paso 2

Disponer 100 mL del sobrenadante de la muestra centrifugada en un balón para destilación de 500 mL. Agregar cinco perlas de ebullición.

Paso 3

Con la ayuda de una pipeta de vidrio de 100 mL o de una probeta de vidrio clase A de 250 mL, agregar 100 mL de agua destilada-desionizada al balón que contiene la muestra.

Paso 4

Adicionar 5 mL de la solución de ácido sulfúrico 1 + 1 al balón con la muestra. Agitarlo suavemente, conectarlo al sistema de destilación, abrir el paso de agua y encender la plancha de calentamiento.

Paso 5

Destilar a una tasa de aproximadamente $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Descartar los primeros 15 mL del destilado, y recolectar 150 mL en un Erlenmeyer de boca ancha de 250 mL.

Paso 6

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o de 50 mL), con la solución estandarizada de hidróxido de sodio 0,1 N (titulante).

Paso 7

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la titulación volumétrica.

Paso 8

Agregar cuatro o cinco gotas de la solución indicadora de fenolftaleína (1 %) al destilado. Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante. El punto final se alcanza cuando esta adopta un color rosa tenue, definido y estable.

Paso 9

Registrar el volumen del titulante consumido en la valoración de la muestra, en el formato correspondiente.

6.4.10. procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento analítico, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

6.4.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de AGV mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg AGV como ácido acético}}{L} = \frac{V_v \times N \times 60.000 \times N}{V \times 0,7}$$

En donde:

V_v: volumen de la solución estandarizada de hidróxido de sodio 0,1 N, consumido en la titulación de la muestra (mL).

N: normalidad de la solución estandarizada de hidróxido de sodio.

V: volumen de muestra titulado (mL).

0,7: factor de recuperación.

6.4.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 5560 C. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

CAPÍTULO 7

Argentometría y yodometría



En este capítulo, se presentan las metodologías analíticas necesarias para la determinación de cloruros en matrices acuosas, tales como: aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales domésticas e industriales. Adicionalmente, se muestran los procedimientos analíticos para la determinación de sulfitos y de oxígeno disuelto en aguas tratadas para uso en calderas. El ion cloruro hace parte de la composición natural de ciertas aguas, y se encuentra en altas concentraciones en las residuales crudas y tratadas.

Por otra parte, el uso industrial del sulfito sódico (NaSO_3) o de la hidracina (N_2H_4), en el tratamiento del agua implementada para la generación de vapor mediante calderas, tiene como propósito fundamental la neutralización química del oxígeno presente en el agua (en forma disuelta o como dióxido de carbono), causante principal de la corrosión en este tipo de máquinas.

Además, a altas presiones y temperaturas, los residuos de sulfito pueden generar otros compuestos como el ácido sulfhídrico (H_2S) o el dióxido de azufre (SO_2), que contribuyen al deterioro de las tuberías y a la corrosión interna de los sistemas de calderas. El seguimiento continuo de todos estos parámetros, juega un papel determinante en el control de la calidad del agua usada en distintos procesos industriales, como también para el cumplimiento de ciertos requisitos y criterios de calidad ambientales.

7.1. Determinación de cloruros por el método argentométrico de Mohr

7.1.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de cloruros en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 4500-Cl⁻ B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

7.1.2. Aplicación

El método SM 4500-Cl⁻ B es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales domésticas e industriales.

7.1.3. Definiciones

Iones de cloruro (Cl⁻): formados cuando el elemento cloro gana un electrón, o cuando un compuesto como el HCl se disuelve en solventes polares. Son uno de los iones inorgánicos de mayor contenido y de regular permanencia en distintos tipos de agua (naturales, potabilizadas, residuales crudas y tratadas). Su presencia en el agua tratada es necesaria. De otro lado, una alta concentración de Cl⁻ en aguas residuales, puede representar un problema para su tratamiento en sistemas biológicos convencionales.



Valoración o titulación argentométrica–método de Mohr: método químico cuantitativo, empleado para la determinación de la concentración de Cl^- en una solución acuosa, implementando el ion plata como titulante, en presencia de cromato de potasio (K_2CrO_4) como indicador.

7.1.4. Fundamento del método

El cloro, en forma de Cl^- , es uno de los principales aniones inorgánicos presentes en aguas tratadas y residuales. El sabor salado producido por las concentraciones de cloruro, es variable y depende de la composición química del agua. Algunas aguas con concentraciones cercanas a $250 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, pueden tener un sabor salado perceptible al paladar, si se encuentra presente el catión sodio (Na^+) como acompañante. En contraste, dicho sabor está ausente en aguas que contengan hasta $1.000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, cuando los cationes calcio (Ca^{+2}) o magnesio (Mg^{+2}) son los acompañantes.

En una solución neutra o ligeramente alcalina, el K_2CrO_4 puede indicar el punto final de la titulación para los Cl^- en presencia de nitrato de plata (AgNO_3). El cloruro de plata se precipita cuantitativamente antes de la formación de cromato de plata (de una coloración rojo ladrillo), como se indica en la siguiente reacción:



7.1.5. Interferencias y limitaciones

Sustancias en concentraciones normales y comúnmente encontradas en las aguas de análisis, no influyen en la determinación. En este método, los iones bromuro, yoduro y cianuro presentes en la muestra acuosa, se registran como densidades equivalentes de cloruro. Las interferencias ocasionadas por sulfuros, tiosulfato y por los iones sulfito, pueden eliminarse de la muestra por la adición de una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno. Los ortofosfatos en concentraciones mayores a $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, influyen en la determinación al precipitarse como fosfato de plata. El hierro en concentraciones superiores a $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, interfiere enmascarando el punto final de la valoración.

7.1.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

7.1.7. Equipos

- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL).
- pH–metro/potenciómetro portátil o de mesa equipado con sonda/electrodo (preferiblemente con sistema compensador de temperatura), para la medición de pH.

- Plancha de agitación magnética.

NOTA 7.1.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

7.1.8. Materiales

- Agitador magnético
- Balones aforados clase A, de 100 mL y 250 mL
- Embudo de vidrio de tallo corto, de 100 mm
- Erlenmeyer boca ancha de 250 mL
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Papel de filtro cuantitativo Whatman, grado 589/3, de 110 mm de diámetro
- Pera de succión para pipetas
- Pipetas volumétricas clase A, de 1 mL, 2,5 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, y 50 mL
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL
- Vasos de precipitados de 100 mL y 250 mL

7.1.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30 %
- Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) aproximadamente 1,0 N
- Solución de hidróxido de sodio (NaOH) aproximadamente 1,0 N
- Solución estandarizada de nitrato de plata (AgNO_3) 0,0141 N
- Solución indicadora de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 5,0 %
- Suspensión de hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$

NOTA 7.1.2: en el Capítulo 5 se presenta detalladamente la manera como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

7.1.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento analítico, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Realizar la determinación de los Cl^- en una alícuota de muestra de 100 mL, o en una porción de muestra diluida a 100 mL con agua destilada-desionizada, ultrapura (tener en cuenta el factor de dilución que se presenta en el Capítulo 1), contenida en un Erlenmeyer boca ancha de 250 mL.

Paso 2

Si la muestra es altamente coloreada, agregar 3 mL de la suspensión de hidróxido de aluminio, mezclar, dejar en reposo por 10 minutos y filtrar.

Paso 3

Si se sospecha de la presencia de sulfuros, sulfitos o de tiosulfato, añadir 1 mL de H_2O_2 al 30 %, agitar y dejar en reposo durante un minuto.

Paso 4

Determinar el pH de la muestra a analizar, siguiendo las indicaciones del numeral 6.1. Determinación del pH (potencial de hidrógeno) y de la temperatura.

Paso 5

Llevar a cabo el análisis de los Cl^- en muestras que se encuentren en un rango de pH entre 7,0 a 10,0 (continuar en el Paso 6). De lo contrario, ajustar el pH de las muestras entre 7,0 a 10,0 con H_2SO_4 1,0 N o con NaOH 1,0 N, de ser necesario (un pH = 7,0 es recomendado para la determinación de los Cl^- en agua).

Paso 6

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A de 25 o de 50 mL), con la solución estandarizada de nitrato de plata 0,0141N (titulante).

Paso 7

Añadir 1,0 mL de la solución indicadora de cromato de potasio (K_2CrO_4) al 5,0 %, al Erlenmeyer que contiene la muestra, y agitar suavemente. La solución toma un color amarillo brillante.

Paso 8

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación de los Cl^- .

Paso 9

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante. El punto final se alcanza cuando la solución presenta un cambio de color, definido y estable, de amarillo brillante a naranja rojizo.

Paso 10

Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de las muestras, en el formato correspondiente.

Paso 11

Realizar la determinación de los Cl^- en un blanco de reactivos (100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura + eliminadores de interferencias, si se usaron), de la misma forma como se analizaron las muestras (desde el Paso 1).

7.1.11. Cálculos

NOTA 7.1.3: para calcular el valor real de la concentración de los Cl^- en una muestra de agua, tener en cuenta la dilución realizada de la misma (si se hizo necesaria,) y el factor de dilución (FD) correspondiente (ver Capítulo 1).

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de los Cl^- mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg Cl}^-}{L} = \frac{(A - B) \times N \times 35.450}{V} \times FD$$

En donde:

A: volumen de la solución estandarizada de nitrato de plata 0,0141 N, consumido en la titulación de la muestra (mL).

B: volumen de la solución estandarizada de nitrato de plata 0,0141 N, consumido en la titulación del blanco de reactivos (mL).

FD: factor de dilución.

N: normalidad de la solución estandarizada de nitrato de plata.

V: volumen de muestra titulado (mL).

7.1.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF (2017). SM 4500- Cl^- B. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

7.2. Determinación de sulfitos por el método yodométrico

7.2.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de sulfitos en distintos tipos de aguas, tomando como base el método SM 4500-SO₃⁻² B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

7.2.2. Aplicación

El método SM 4500-SO₃⁻² B es aplicable a aguas tratadas para la generación de vapor en sistemas de calderas, y a aguas residuales domésticas e industriales.

7.2.3. Definiciones

Iones sulfito (SO₃⁻²): aniones que se encuentran generalmente en forma de sales, al estar acompañados por cationes como el sodio, potasio, magnesio, aluminio, entre otros. Los sulfitos, son agentes reductores utilizados a nivel industrial para el tratamiento de aguas o como inhibidores bacterianos.

Calderas: máquinas o dispositivos de ingeniería, diseñados para la generación de vapor. En los sistemas de calderas, el agua, inicialmente en estado líquido, se calienta y cambia de fase a vapor saturado como resultado de un proceso termodinámico (transferencia de calor a presión constante).

Valoración o titulación yodométrica: método volumétrico cuantitativo directo (titulación oxidación-reducción), en el que un exceso de iones yodito es adicionado a una muestra en presencia de un agente oxidante (ácido sulfúrico), para reaccionar produciendo una cantidad equivalente de yodo titulable mediante una solución estandarizada de tiosulfato de sodio.

7.2.4. Fundamento del método

Los iones sulfito pueden encontrarse en sistemas de calderas y en aguas de alimentación para calderas pre-tratadas, con agentes químicos sulfitados para el control del oxígeno disuelto. Estos iones se hallan en aguas naturales o residuales como resultado de la contaminación industrial, y en efluentes de plantas de tratamiento

que usan dióxido de azufre (SO_2) en sus operaciones. Un exceso de SO_3^{-2} en el agua empleada para la generación de vapor mediante calderas, reduce el pH y promueve la corrosión en este tipo de máquinas. El control de los SO_3^{-2} en el tratamiento y posterior vertimiento de aguas residuales, es importante para la protección de los ecosistemas, principalmente por el nivel de toxicidad que tienen los iones sobre los organismos acuáticos.

En la determinación, una muestra acidificada que contiene SO_3^{-2} se titula con una solución estandarizada de yoduro-yodato de potasio. El yodo libre expulsado por el reactivo de yoduro-yodato, reacciona con los SO_3^{-2} contenidos en la muestra. Un color azul indica el punto final de la valoración, que resulta del exceso primario de yodo que responde con un indicador de almidón.

7.2.5. Interferencias y limitaciones

La presencia de otros compuestos oxidables en el agua, como los iones sulfuro, tiosulfato y Fe^{+2} , ocasionan errores positivos que generan resultados altos en la concentración del ion SO_3^{-2} . Algunos iones metálicos como el Cu^{+2} , pueden catalizar la oxidación del ion SO_3^{-2} a SO_4^{-2} cuando la muestra se expone al aire, lo que ocasiona datos por debajo del valor real de concentración de los iones SO_3^{-2} en la muestra.

El ion nitrito (NO_2^-) presente en el agua, reacciona con los SO_3^{-2} en medio ácido, dando lugar a resultados bajos de concentración. Este error puede eliminarse al agregar ácido sulfámico a la muestra. La adición de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente complejante, en el momento de la recolección, inhibe la catálisis del Cu^{+2} y promueve la oxidación del hierro ferroso (Fe^{+2}) a hierro férrico (Fe^{+3}) antes del análisis. La interferencia causada por el ion sulfuro se evita al agregar aproximadamente 0,5 g de acetato de zinc, y llevando a cabo el análisis únicamente en las porciones del sobrenadante de la muestra sedimentada.

7.2.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

7.2.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g.
- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 o 50 mL).
- Plancha de agitación magnética

NOTA 7.2.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

7.2.8. Materiales

- Agitador magnético
- Erlenmeyer boca ancha de 250 mL
- Espátula plástica
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Pera de succión para pipetas
- Pipetas volumétricas clase A, de 50 mL y 100 mL
- Varilla de agitación de vidrio
- Vasos de precipitados de 100 mL y 500 mL
- Vidrio de reloj

7.2.9. Reactivos y soluciones

- Ácido sulfámico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) en cristales (sólido)
- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)
- Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 + 1
- Solución estandarizada de yoduro-yodato de potasio (KI-KIO_3) 0,0125 M
- Solución indicadora de almidón recientemente preparada

NOTA 7.2.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

7.2.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

NOTA 7.2.3: las muestras deben ser recolectadas en recipientes de vidrio color ámbar, evitando la presencia de burbujas o espacios con aire en la parte superior del recipiente de almacenamiento. Agregar, inmediatamente, 1 mL de la solución de EDTA por cada 100 mL de muestra. Enfriar las muestras calientes a temperaturas inferiores a 50 °C. No filtrar.

Paso 1

Disponer 1 mL de la solución de H_2SO_4 1 + 1 y 0,1 de cristales de ácido sulfámico, pesados en un vidrio de reloj, en un Erlenmeyer boca ancha de 250 mL.

Paso 2

Medir con precisión un volumen de muestra previamente estabilizada con EDTA, de entre 50 mL a 100 mL, usando una pipeta volumétrica. Depositar el volumen de muestra medido en el Erlenmeyer, manteniendo la punta de la pipeta por debajo de la superficie del líquido.

Paso 3

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL), con la solución estandarizada de yoduro-yodato de potasio 0,0125 M (titulante).

Paso 4

Adicionar 1,0 mL de la solución indicadora de almidón recientemente preparada, al Erlenmeyer que contiene la muestra. Agitar suavemente.

Paso 5

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación de los iones SO_3^{-2} .

Paso 6

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante. El punto final de la titulación, se alcanza cuando la solución adopta un color azul tenue, definido y estable.

Paso 7

Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de la muestra, en el formato correspondiente.

Paso 8

Realizar la determinación de los iones SO_3^{-2} en un blanco de reactivos (100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura + eliminadores de interferencias, si se usaron), de la misma forma como se analizó la muestra (desde el Paso 1).

7.2.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de los iones SO_3^{-2} mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg SO}_3^{-2}}{L} = \frac{(A - B) \times M \times 6 \times 40.000}{V}$$

En donde:

A: volumen de la solución estandarizada de yoduro-yodato de potasio 0,0125 M, consumido en la titulación de la muestra (mL).

B: volumen de la solución estandarizada de yoduro-yodato de potasio 0,0125 M, consumido en la titulación del blanco de reactivos (mL).

M: molaridad de la solución estandarizada de yoduro-yodato de potasio.

V: volumen de muestra titulado (mL).

7.2.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 4500-SO₃⁻² B. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington D.C.: American Public Health Association. Washington, DC.

7.3. Determinación del oxígeno disuelto (OD) por el método yodométrico–modificación de azida

7.3.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de oxígeno disuelto en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 4500–O, C, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

7.3.2. Aplicación

El método SM 4500–O, C es aplicable a aguas tratadas para la generación de vapor en sistemas de calderas, y a aguas residuales domésticas e industriales. Especialmente si las muestras contienen más de $50 \mu\text{g NO}_2^- - \text{N}\cdot\text{L}^{-1}$ (nitritos) y menos de $1 \text{ mg Fe}^{+2}\cdot\text{L}^{-1}$ (hierro ferroso). La muestra debe estar exenta de otros compuestos reductores y oxidantes. Si se agrega 1 mL de solución de fluoruro de potasio (KF), antes de que la muestra se acidifique, y no se presentan demoras en el proceso de su titulación, el método es aplicable en presencia de $100 \text{ mg a } 200 \text{ mg Fe}^{+3}\cdot\text{L}^{-1}$.

7.3.3. Definiciones

Oxígeno disuelto (OD): en el análisis del agua es un parámetro de calidad que representa la cantidad de oxígeno gaseoso disuelto en medio acuoso. En ecosistemas acuáticos es un indicador de la capacidad de un cuerpo de agua, para albergar y mantener la vida de diferentes organismos.

7.3.4. Fundamento del método

Los niveles de OD en cuerpos de aguas naturales y residuales dependen de las actividades físicas, químicas y bioquímicas en estos. El análisis de OD es una prueba clave en la determinación de la contaminación del agua, y en el control de los procesos relacionados con el tratamiento de aguas residuales. EL OD es necesario para los procesos biológicos de diferentes formas de vida acuática. Al ser parcialmente soluble en agua, su concentración está relacionada directamente con la pureza, temperatura, presión parcial del gas en la atmósfera, y la solubilidad del gas en el cuerpo acuífero.

En la determinación, una muestra de agua es tratada con sulfato de manganeso (MnSO_4) y con una solución combinada de yoduro de potasio (KI) e hidróxido de sodio (NaOH), para posteriormente ser acidificada con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Como producto de la reacción inicial se obtiene un precipitado de hidróxido de manganeso ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), que a su vez reacciona con el OD presente en la muestra, para formar un precipitado de hidróxido mangánico ($\text{MnO}(\text{OH})_2$). Con la acidificación de la solución, el $\text{MnO}(\text{OH})_2$ reacciona para formar sulfato mangánico que actúa como agente oxidante, produciendo la liberación del yodo contenido en el KI. El yodo en forma libre, es estequiométricamente equivalente al OD en la muestra procesada. Posteriormente, la fracción acuosa es titulada con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0,025 N.

7.3.5. Interferencias y limitaciones

En aquellos casos en los que el presente método no sea aplicable (ver el numeral: 7.3.2. Aplicación), se recomienda utilizar el método electrométrico para la medición del OD implementando una sonda selectiva.

La modificación de azida elimina efectivamente las interferencias causadas por los iones NO_2^- , la más común en los efluentes tratados biológicamente y en las muestras de DBO incubadas. Se pueden usar metodologías alternas para la determinación del OD en agua, como la de modificación de floculación de alumbre (en presencia de sólidos en suspensión que causan interferencia), o la de modificación de floculación de sulfato de cobre-ácido sulfámico (en lodo activado).

La determinación del OD a través de la modificación de azida, no es aplicable a muestras con altas concentraciones de sólidos suspendidos totales, soluciones que contengan tiosulfato, politionato, sulfito o cantidades representativas de hipoclorito, cloro libre y/o disociado, ni a aguas residuales domésticas e industriales sin tratar. Las muestras que contengan sustancias orgánicas fácilmente oxidables en solución altamente básica, no son tratables bajo este método, así como tampoco las coloreadas en extremo, que interfieran en la detección del punto final de la titulación.

7.3.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

7.3.7. Equipos

- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL)
- Plancha de agitación magnética

NOTA 7.3.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

7.3.8. Materiales

- Agitador magnético
- Botellas de incubación para DBO, de 250 mL a 300 mL con boca angosta, de reborde ancho y con tapa de vidrio esmerilado terminada en punta
- Erlenmeyer boca ancha de 500 mL
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Pera de succión para pipetas
- Pipetas volumétricas clase A de 1 mL y 100 mL
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL
- Vasos de precipitados de 100 mL y 500 mL

7.3.9. Reactivos y soluciones

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado: 1 mL es equivalente a aproximadamente 3 mL del reactivo álcali-yoduro-azida
- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Reactivo de álcali-yoduro-azida para muestras saturadas, sobresaturadas o poco saturadas
- Solución de sulfato de manganeso
- Solución estandarizada de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,025 N
- Solución indicadora de almidón

NOTA 7.3.2: en el Capítulo 5 se presenta detalladamente la manera como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

7.3.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

A la muestra recolectada en una botella de incubación para DBO de 250 a 300 mL, agregar 1 mL de la solución de sulfato de manganeso, seguido de 1 mL del reactivo de álcali-yoduro-azida.

Paso 2

Si las pipetas fueron sumergidas en la muestra, limpiarlas adecuadamente antes de devolverlas a los frascos de reactivos. Tapar cuidadosamente para excluir las burbujas de aire, y mezclar invirtiendo la botella de incubación unas cuantas veces.

Paso 3

Cuando el precipitado se haya sedimentado lo suficiente (hasta aproximadamente la mitad del volumen de la botella), agregar 1 mL de H_2SO_4 concentrado, para dejar un sobrenadante claro por encima del floculo de hidroxido de manganeso.

Paso 4

Tapar cuidadosamente para excluir las burbujas de aire, y mezclar invirtiendo la botella de incubación hasta que se complete la disolución.

Paso 5

Titular un volumen correspondiente a 200 mL de la muestra original, después de corregir la pérdida por desplazamiento con los reactivos. Así, para un total de 2 mL de las soluciones de MnSO_4 y de álcali-yoduro-azida (1 mL de cada una) en una botella de 300 mL, titular $(200 \times 300) / (300 - 2) = 201$ mL.

Paso 6

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 o 50 mL), con la solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0,025 N (titulante). Disponer los 201 mL de muestra en un Erlenmeyer boca ancha de 500 mL.

Paso 7

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación.

Paso 8

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante, hasta que esta última tome un color amarillo paja pálido.

Paso 9

Inmediatamente después, adicionar cinco gotas de la solución indicadora de almidón recientemente preparada, al Erlenmeyer que contiene la muestra. Agitar suavemente. En este punto, la muestra en titulación toma un color azul definido.

Paso 10

Continuar dosificando gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante. El punto final de la titulación se alcanza cuando el color azul en la muestra desaparece (ver Nota 7.3.3).

Paso 11

Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de la muestra, en el formato correspondiente.

NOTA 7.3.3: este es el punto final de la titulación. Si el color azul reaparece, no se debe agregar más tiosulfato. Ignorar subsecuentes reapariciones de color.

7.3.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de OD mediante:

Para la titulación de una muestra de 200 mL, 1 mL de la solución estandarizada de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,025 N consumido, es igual o equivalente a 1 mg OD·L⁻¹.

NOTA 7.3.4: realizar la lectura de las muestras por duplicado; las que no son del todo homogéneas requieren determinaciones por triplicado, que no difieran en más de un 5 % en su medida.

De acuerdo con el Capítulo 4020 B sobre requisitos de control de calidad, y la Tabla 4020-I del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* edición 23^a, las prácticas de control de calidad para este método son:

- Analizar cada muestra por duplicado o triplicado
- Usar o estandarizar contra un estándar primario

7.3.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF (2017). SM 4500-O C. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

CAPÍTULO 8

Volumetría



En este capítulo se exponen las metodologías analíticas necesarias para la determinación volumétrica de la dureza total, de la demanda química de oxígeno (DQO) y del contenido de cloro residual y combinado, en matrices acuosas tales como: aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas, residuales domésticas e industriales. Los métodos volumétricos son herramientas que permiten establecer la concentración desconocida de un analito de interés, presente en solución acuosa, a partir de un reactivo estandarizado de concentración conocida y de un indicador químico.

Este grupo de métodos está conformado por algunas de las técnicas analíticas implementadas con mayor frecuencia en los laboratorios de calidad del agua. Las aguas con alto contenido de dureza pueden ocasionar incrustaciones en las tuberías de las calderas, lo que trae como consecuencia graves afectaciones en el correcto desempeño de las mismas.

La DQO es un parámetro de calidad monitoreado en gran medida en aguas residuales crudas y tratadas, debido a que el agua con altas concentraciones de este, es nociva para los sistemas biológicos acuáticos. La determinación volumétrica de la DQO es conveniente y útil para laboratorios que no cuentan con instrumentos de medición fotométrica.

El cloro es un importante desinfectante implementado en la potabilización de aguas. Al estar presente de manera residual en el agua potable no representa ningún peligro. Sin embargo, en aguas con concentraciones superiores a $0,5 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, es perceptible al paladar y puede generar cierto rechazo por parte del consumidor. Por otra parte, es probable la formación de cloraminas, como cloro combinado (monocloramina, dicloramina y tricloruro de nitrógeno), debido a la presencia de amoníaco y de ciertos compuestos nitrogenados en las aguas en tratamiento. Estos resultan ser perjudiciales para la salud humana en ciertos niveles de concentración.

8.1. Determinación de la dureza total por el método volumétrico con EDTA

8.1.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de la dureza total en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 2340 C. EDTA Titrimetric Method, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

8.1.2. Aplicación

El método SM 2340 C es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales, tanto domésticas como industriales.

8.1.3. Definiciones

Dureza total: hace referencia al contenido total de iones alcalinotérreos (grupo II), presentes en una muestra de agua. En aguas naturales, la concentración de los iones calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2}), es superior a la de otros iones alcalinotérreos, debido a lo cual, la dureza total es reportada generalmente como la suma de las concentraciones de los dos, expresadas en forma equivalente como carbonato de calcio.

Volumetría: método químico cuantitativo que permite establecer la concentración desconocida de un analito de interés en una solución, a partir de un reactivo estandarizado de concentración conocida, mediante una titulación, en presencia de un indicador químico.

8.1.4. Fundamento del método

En el estudio químico del agua la dureza total representa el contenido de compuestos minerales atribuido principalmente a sales de calcio y de magnesio. Cuando es numéricamente mayor a la suma de la alcalinidad aportada por carbonatos y por bicarbonatos, se denominada “dureza de carbonatos”, mientras que en exceso se conoce como “dureza no carbonatada”. La dureza puede variar de cero a cientos de miligramos por litro, dependiendo de la fuente y del tratamiento al que haya sido sometido el cuerpo de agua.

El método se fundamenta en la capacidad que tienen el ácido etilendiaminotetraacético y sus sales de sodio (EDTA), para formar un complejo soluble quelato, cuando entran en contacto con una solución que contiene ciertos cationes metálicos. Al adicionar una pequeña cantidad del indicador negro de eriocromo T (NET) o Calmagite, a una muestra de agua que contiene iones de Ca^{+2} y de Mg^{+2} a un $\text{pH} = 10 \pm 0,1$, esta adopta una coloración vinotinto. Al agregar EDTA, los iones de Ca^{+2} y de Mg^{+2} forman complejos químicos. Cuando esto ocurre, la muestra cambia de color vinotinto a un tono azul perfectamente diferenciable, marcando el punto final de la titulación. Se considera óptimo un límite máximo de cinco minutos para la titulación de cada muestra, con el propósito de minimizar la tendencia a la precipitación del carbonato de calcio (CaCO_3).

8.1.5. Interferencias y limitaciones

Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales de titulación débiles o poco diferenciables, o provocando un consumo estequiométrico significativo de EDTA. Dicha interferencia puede reducirse, al adicionar algunos inhibidores antes de la titulación.

La materia orgánica suspendida o coloidal, repercute en el punto final de la titulación. Puede ser eliminada, al evaporar la muestra en un baño de vapor y calentando el residuo en mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$, hasta que la materia orgánica esté completamente oxidada. Posteriormente, se disuelve el residuo en 20 mL de ácido clorhídrico (HCl) 1,0 N, se neutraliza a $\text{pH} = 7,0$ con hidróxido de sodio (NaOH) 1,0 N, y se completa el volumen hasta 50 mL con agua destilada-desionizada, ultrapura (implementar un balón aforado clase A, de 50 mL). Se enfría la muestra a temperatura ambiente, y se continúa de acuerdo con el procedimiento general.

Las determinaciones analíticas deben realizarse sobre matrices de agua que se encuentren a temperatura ambiente.



8.1.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Mascarilla de filtros y cartuchos reemplazables para la protección frente a polvos, neblinas, humos metálicos, gases y vapores
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

8.1.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g.
- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL).
- pH-metro/potenciómetro portátil o de mesa equipado con sonda/electrodo (preferiblemente con sistema compensador de temperatura), para la medición de pH.
- Plancha de agitación magnética.

NOTA 8.1.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento para evitar su deterioro y/o daño.

8.1.8. Materiales

- Agitador magnético
- Erlenmeyer boca ancha de 250 mL
- Espátula plástica
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Pera de succión para pipetas
- Pipetas volumétricas clase A, de 1 mL, 50 mL y 100 mL
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL
- Toallas de papel
- Vasos de precipitados de 100 mL y 250 mL

8.1.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Cianuro sódico (NaCN) en polvo/cristales

- Negro de eriocromo T (NET) y sal sódica del ácido 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sulfónico, N.º 203 en el índice del color
- Solución de ácido nítrico (HNO_3) al 10 %
- Solución estandarizada de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), 0,01 M
- Solución amortiguadora (*buffer*) de EDTA
- Solución amortiguadora (*buffer*) de hidróxido de sodio (NaOH), 0,1 M o 0,1 N
- Sulfuro sódico noahidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Agentes complejantes: estos compuestos no son necesarios para la mayoría de las aguas que son analizadas en los laboratorios de calidad. En algunas ocasiones, cuando el agua presenta iones interferentes, se debe añadir un agente complejante adecuado para lograr un cambio claro y nítido en el color del indicador en el punto final de la titulación. Los siguientes son los recomendados:

Inhibidor I: ajustar las muestras ácidas a $\text{pH} = 6$ o más, con ayuda de la solución amortiguadora (*buffer*) de NaOH 0,1 N. Posteriormente, adicionar 250 mg de cianuro sódico (NaCN) en polvo, y a continuación suficiente solución tampón de NaOH para adecuar el pH de la muestra a un valor igual a $10 \pm 0,1$. PRECAUCIÓN: el NaCN es altamente tóxico y nocivo para los organismos vivos, por lo que su implementación requiere de medidas de precaución extraordinarias como: máscara de protección respiratoria *full face*, guantes de nitrilo y trabajo en cabina extractora de gases y humos. Disponer las soluciones en contenedores especiales, y lavar el material de vidrio con abundante agua.

Inhibidor II: disolver 5,0 g de sulfuro sódico noahidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o 3,7 g de sulfuro de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), en 100 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura. La entrada de aire a la solución se puede evitar con el uso de un tapón de goma fijado fuertemente en el recipiente de contención. Este inhibidor se deteriora por oxidación ocasionada por el aire, produciendo un precipitado de sulfuro que oscurece el punto final de la titulación cuando existen concentraciones apreciables de metales pesados.

NOTA 8.1.2: en el Capítulo 5 se presenta, de forma detallada, la manera como deben prepararse las soluciones necesarias para desarrollar cada una de las metodologías analíticas descritas en este manual.

Seleccionar un volumen de muestra que requiera para su titulación, menos de 15 mL de la solución estandarizada de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0,01 M (Tabla 8.1.1).

Tabla 8.1.1. Volumen de muestra de agua por analizar, de acuerdo con la dureza total esperada

Volumen de muestra (mL)	Dureza total ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)
100-200	0-5
50	5-10
25	10-500
10-5	Mayor a 500

8.1.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Teniendo en cuenta las indicaciones de la Tabla 8.11, tomar el volumen de muestra a ser analizado y disponerlo en un Erlenmeyer boca ancha de 100 mL o 250 mL. Realizar la titulación en menos de cinco min, medidos a partir del momento de la adición de la solución amortiguadora (*buffer*) (Paso 4).

Paso 2

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL), con la solución estandarizada de EDTA 0,01 M (titulante).

Paso 3

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación de la dureza total.

Paso 4

Adicionar entre 1 mL a 2 mL de la solución amortiguadora (*buffer*) de EDTA a la muestra. Por lo general, 1 mL es suficiente para ajustarla a un pH entre 10,0 y 10,1. Agitar suavemente.

Paso 5

Agregar una gota de la solución indicadora de negro de eriocromo T (NET), o una cantidad adecuada del reactivo en polvo seco (0,1 g a 0,2 g).

Paso 6

Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante, hasta que desaparezcan los matices rojizos. Adicionar las últimas gotas del titulante en intervalos de tres a cinco segundos. El punto final de la titulación se alcanza cuando la solución presenta un cambio de color, definido y estable, de vinotinto a azul.

Paso 7

Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de la muestra, en el formato correspondiente.

La ausencia de un cambio de color en el punto final neto de la titulación suele señalar la necesidad de adicionar un inhibidor (ver sección 8.1.9. Reactivos y soluciones), en el Paso 4 del Procedimiento, o que el indicador negro de eriocromo T (NET) se ha deteriorado. Al analizar volúmenes de muestras iguales o mayores a 100 mL, debe hacerse la adición de cantidades proporcionales de la solución amortiguadora (*buffer*) de los inhibidores (de ser implementados) y del indicador. Agregar lentamente la solución titulante por medio de una bureta, y realizar el análisis de un blanco de reactivos (utilizando agua destilada-desionizada, ultrapura, del mismo volumen de la muestra, al que se le deben adicionar cantidades proporcionales de la solución amortiguadora (*buffer*), inhibidores e indicador). Examinar conforme lo define la sección 8.1.10. Procedimiento.

8.1.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la dureza total mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Dureza total expresada como } \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}} = \frac{V_{EDTA} - M_{EDTA}}{V_{muestra}} \times 100.091$$

En donde:

V_{EDTA} : volumen de la solución estandarizada de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0,01 M, consumido en la titulación de la muestra (mL).

M_{EDTA} : molaridad de la solución estandarizada de EDTA.

$V_{Muestra}$: volumen de muestra titulado (mL).

8.1.12. Control y aseguramiento de calidad

- Analizar los blancos de reactivos para determinar si la calidad del agua y de los insumos es óptima.
- Verificar los estándares de control, si el resultado analítico resulta estar por fuera de los límites normales, deben revisarse los estándares, los reactivos, el material de vidrio y los blancos. El análisis solo se puede reanudar cuando se corrija el problema.
- Utilizar las réplicas para ver diferencias en el muestreo. Se aceptan aquellas con una variación no mayor al 10 %.
- Los duplicados evalúan la limpieza del material de vidrio, la replicabilidad del método.
- Analizar por duplicado el 10 % o por lo menos una de las muestras. El porcentaje de la diferencia entre estos no debe ser mayor al 10 %; si la variación excede dicho límite, debe repetirse el análisis.
- Conservar los registros de los estándares de control de 50 mg CaCO₃·L⁻¹ y de 500 mg CaCO₃·L⁻¹, en una carta de control para la determinación de dureza total — método titulométrico de EDTA.
- Registrar las iniciales del analista y la fecha de análisis en las celdas correspondientes, y graficar el valor diario de la concentración obtenida. Cuando los resultados estén entre el límite de alarma y de control, revisar todo el procedimiento para determinar posibles anomalías.
- Reexaminar si cualquier dato resulta estar fuera de los límites de control, y si es necesario repetir el análisis de todo el grupo de muestras.

8.1.13. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 2340 C. EDTA Titrimetric Methods. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

IDEAM. (2007). Dureza Total en Agua con EDTA por Volumetría. Código:TPO341 Versión 02. Disponible en:<http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Dureza+total+en+agua+con+EDTA+por+volumetr%C3%ADa.pdf/44525f65-31ff-482e-bbf6-130f5f9ce7c3>

8.2. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo abierto, método volumétrico/titrimétrico

8.2.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 5220–DQO B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

8.2.2. Aplicación

El método SM 5220–DQO B es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, residuales domésticas e industriales, que presenten una concentración de DQO superior a $50 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Para las más bajas (DBQ entre 5 a $50 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), tales como las que se encuentran de manera común en aguas superficiales, puede utilizarse el SM 5220–DQO B modificado para reducidos niveles de carga orgánica.

8.2.3. Definiciones

Demanda química de oxígeno (DQO): determina la cantidad de oxígeno necesario para oxidar toda la materia orgánica presente en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de temperatura, tiempo y agentes químicos oxidantes.

Digestión química de muestras acuosas con alto contenido de materia orgánica: procedimiento mediante el cual, las macromoléculas orgánicas (carbohidratos, lípidos y proteínas) de una muestra de agua, son disgregadas hasta obtener una composición más básica de cada uno de sus componentes principales (azúcares simples, ácidos grasos y aminoácidos, respectivamente). Generalmente, este proceso se realiza empleando compuestos altamente ácidos a temperaturas elevadas.

8.2.4. Fundamento del método

En el método, la materia orgánica contenida en una muestra de agua es oxidada por medio de una digestión a reflujo abierto en presencia de una solución fuertemente ácida (H_2SO_4), con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), y gracias a un catalizador de sulfato de plata (Ag_2SO_4). Después de la digestión el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ remanente se titula con sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -FAS, para determinar la cantidad consumida en la reacción. La materia orgánica oxidable presente en la muestra se calcula en términos del oxígeno equivalente ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

Es necesario mantener constantes las proporciones de pesos, volúmenes y concentraciones de los reactivos, cuando se utilicen cantidades de muestra distintas de 50 mL. El tiempo estándar definido para la digestión a reflujo abierto es de dos horas, pero puede reducirse si se comprueba que un periodo más corto de tiempo produce los mismos resultados. Algunas muestras con una baja concentración de DQO, o con un contenido de sólidos muy heterogéneo, deben ser analizadas por duplicado o triplicado para obtener resultados más confiables.

8.2.5. Interferencias y limitaciones

Los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal, no se oxidan en cantidades apreciables, debido en parte, a que se concentran en la fase de vapor y no entran en contacto directo con la solución oxidante. Lo hacen con mayor efectividad, cuando se agrega Ag_2SO_4 como catalizador. Sin embargo, este reacciona con los iones cloruro, bromuro y yoduro presentes en las muestras, produciendo precipitados que son oxidados parcialmente.

Las dificultades causadas por la presencia de los haluros pueden superarse en buena parte aunque no completamente, por su acomplejamiento antes del proceso de reflujo con sulfato de mercurio (HgSO_4), que forma el haluro mercuríco correspondiente, muy poco soluble en medio acuoso. Si bien el método especifica 1 g de HgSO_4 por cada 50 mL de muestra, puede utilizarse una menor cantidad cuando la concentración de cloruros sea menor a $2.000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, mientras se mantenga una relación $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$ de 10:1. El método SM 5220 D, no debe ser empleado en muestras de agua que contengan más de $2.000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

El ion nitrito (NO_2^-) tiene una DQO de 1,1 mg de O_2 por cada mg de $\text{NO}_2^- - \text{N}$, pero como las concentraciones de NO_2^- en agua rara vez son superiores a 1 o 2 mg $\text{NO}_2^- - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, esta interferencia es considerada insignificante y usualmente se ignora. Para evitar interferencias significativas debidas al ion NO_2^- , agregar 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de $\text{NO}_2^- - \text{N}$ presente en el volumen de muestra a ser analizado. Adicionar la misma cantidad de ácido sulfámico, al blanco de reactivos empleado en la metodología.

8.2.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Mascarilla de filtros y cartuchos reemplazables para la protección frente a polvos, neblinas, humos metálicos, gases y vapores
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio



8.2.7. Equipos

- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A de 25 o 50 mL)
- Equipo de reflujo abierto conformado por un balón de digestión de 500 o 250 mL de capacidad, con boca 24/40 de vidrio esmerilado y condensador Liebig, West, Friedrichs, Allihn o equivalente, de 300 mm.
- Plancha de agitación magnética
- Sistema de calentamiento para equipo de reflujo (manta o plancha de calentamiento)
- Sistema de refrigeración para el equipo de reflujo (puede emplearse agua directamente del grifo direccionada al sistema, mediante mangueras).

NOTA 8.2.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

8.2.8. Materiales

- Agitadores magnéticos
- Balones aforados clase A, de 25, 50, 100 y 1.000 mL
- Erlenmeyer boca ancha de 100 y/o 250 mL
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Pera de succión para pipetas

- Perlas de ebullición
- Pipetas volumétricas clase A, de 1, 2,5, 5, 10, 25, y 50 mL
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL
- Vasos de precipitados de vidrio de 10, 50 y 100 mL

8.2.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada–desionizada, ultrapura
- Reactivo de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), preparado con una semana de anticipación
- Solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,04167M o 0,25 N
- Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)–DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$
- Solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M
- Solución indicadora de ferroína
- Solución para el lavado de material–DQO
- Sulfato de mercurio (HgSO_4) en polvo/cristales

NOTA 8.2.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

8.2.10. Lavado del material para el análisis de DQO

Utilizar jabón libre de fosfatos o jabón neutro, para el lavado del material de vidrio a ser empleado en el análisis de DQO en aguas. Posteriormente, sumergirlo en la solución para el lavado de material–DQO, durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, retirar el material y enjuagarlo con abundante agua destilada–desionizada, ultrapura. Secar a temperatura ambiente o en horno, y reservar.

8.2.11. Blanco de reactivos y patrones

Emplear agua destilada–desionizada, ultrapura, para la elaboración del blanco de reactivos de la metodología. De manera adicional, se recomienda analizar un patrón de concentración conocida (solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)–DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), para evaluar la técnica, la calidad de los reactivos y la veracidad de los resultados. Examinar el blanco de reactivos al igual que el patrón de concentración conocida, de la misma forma como se hace con las muestras (ver sección 8.2.13. Procedimiento).

8.2.12. Lectura del conjunto de muestras

Realizar la lectura de las muestras iniciando por el blanco de reactivos. Luego, determinar la concentración de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)–DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Reportar el valor estimado por el método, en el debido formato para la captura de resultados. Posteriormente, realizar la lectura de las otras muestras.

NOTA 8.2.3: para muestras de agua con concentraciones de DQO mayores a $50 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, homogeneizar de ser necesario y pipetear 50 mL de estas, directamente en el balón de digestión de 500 o 250 mL de capacidad. Para aquellas con una concentración superior a $900 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, utilizar una alícuota más pequeña de muestra diluida a 50 mL. Para muestras con bajas concentraciones ($< 50 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), seguir el procedimiento descrito en los numerales: 8.2.13.1. Preparación de las muestras y 8.2.13.2. Digestión y titulación, con dos excepciones: **I.** Emplear una solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,004167 M. **II.** Titular las muestras con una solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,025 M.

8.2.13. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

8.2.13.1. Preparación del blanco de reactivos, del patrón de concentración conocida de DQO, y de las muestras

Paso 1

Disponer 50 mL de la muestra en un balón de digestión de 500 o 250 mL de capacidad. Agregar 1 g de sulfato de mercurio (HgSO_4) y cinco perlas de ebullición.

Paso 2

Adicionar 5 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado para disolver el HgSO_4 . Tapar y agitar suavemente con precaución. Dejar enfriar completamente.

Paso 3

Incorporar 25 mL de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,004167M o 0,25 N, y mezclar. Conectar adecuadamente el condensador al balón, disponer el equipo de reflujo abierto en el sistema de calentamiento apagado, y hacer circular el agua de refrigeración.

Paso 4

Agregar lentamente, 70 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado a través del extremo superior abierto del condensador. Girar el sistema suavemente para mezclar la solución, mientras se adiciona la totalidad del reactivo, concentrado.

Preparar un blanco de reactivos del método, empleando 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura en lugar de la muestra, siguiendo cada uno de los ítems descritos en el paso a paso anterior. De igual manera, emplear una alícuota de 50 mL de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($\text{HOOCC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)–DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, como patrón de concentración conocida.

PRECAUCIÓN-REFLUJO ABIERTO: mezclar bien las soluciones resultantes del numeral 8.2.13.1, antes de calentar el sistema de reflujo abierto. Esto con el propósito de prevenir el sobrecalentamiento del fondo

del balón y su posible fractura, así como la generación de espuma. Cubrir el extremo superior abierto del condensador con un vaso de precipitados de vidrio de 10 mL de capacidad, para evitar que ingresen materiales extraños a la mezcla en reflujo.

8.2.13.2. Digestión y titulación

Paso 5

Encender el sistema de calentamiento. Someter las muestras preparadas a reflujo abierto durante dos horas, teniendo en cuenta lo mencionado en: Precaución-Reflujo Abierto.

Paso 6

Transcurrido dicho periodo de tiempo, apagar el sistema de calentamiento y dejar enfriar completamente el equipo de reflujo.

Paso 7

Enjuagar las paredes internas del condensador desde la parte superior abierta, agregando lentamente una pequeña cantidad de agua destilada-desionizada, ultrapura (aproximadamente 10 mL).

Paso 8

Separar el balón del condensador y diluir la mezcla de reacción hasta aproximadamente el doble de su volumen, empleando agua destilada-desionizada, ultrapura. Dejar enfriar a temperatura ambiente.

Paso 9

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A de 25 o 50 mL), con la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M (titulante).

Paso 10

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación de la DQO.

Paso 11

Adicionar tres gotas del indicador de ferroína. Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante. El punto final se alcanza cuando la solución presenta un cambio de color, definido y estable, de azul verdoso a café rojizo.

Paso 12

Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de la muestra, en el formato correspondiente.

NOTA 8.2.4: si al adicionar el indicador de ferroína, la solución toma una coloración rojiza permanente, es un indicativo de que todo el $K_2Cr_2O_7$ se ha consumido, por lo que debe utilizarse una solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de mayor concentración, o realizar el análisis en una porción diluida de la muestra.

Hacer la lectura de las muestras por duplicado. Las que no son del todo homogéneas requieren determinaciones por triplicado (que no difieran en más de un 5 % entre su medida).

8.2.14. Cálculos

NOTA 8.2.5: para calcular el valor real de la concentración de la DQO en una muestra de agua, se debe tener en cuenta la dilución realizada de la misma (si se hizo necesaria), y el factor de dilución (FD) correspondiente (ver Capítulo 1).

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de la DQO mediante la siguiente ecuación:

$$DQO \text{ como } \frac{mg O_2}{L} = \frac{(A - B) \times M \times 8.000}{V} \times FD$$

En dónde:

A: volumen de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M, consumido en la titulación del blanco de reactivos (mL).

B: volumen de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M, consumido en la titulación de la muestra (mL).

FD: factor de dilución.

M: molaridad de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS).

V: volumen de muestra (mL).

8.2.15. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 5220–DQO B. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

8.3. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): reflujo cerrado en termorreactor, método volumétrico/titrimétrico

8.3.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 5220–DQO C del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

8.3.2. Aplicación

El método SM 5220–DQO C es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales y residuales domésticas e industriales, usando dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a una concentración de 0,025 N en un rango medible para DQO entre 2 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ a 100 mg $O_2 \cdot L^{-1}$; dicromato de potasio 0,1 N en un rango medible entre 10 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ a 450 mg $O_2 \cdot L^{-1}$; y dicromato de potasio 0,25 N en un intervalo de cuantificación entre 100 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ a 1.000 mg $O_2 \cdot L^{-1}$.

8.3.3. Definiciones

Demanda química de oxígeno (DQO): determina la cantidad de oxígeno necesario para oxidar toda la materia orgánica presente en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de temperatura, tiempo y agentes químicos oxidantes.

Digestión química de muestras acuosas con alto contenido de materia orgánica: procedimiento mediante el cual, las macromoléculas orgánicas (carbohidratos, lípidos y proteínas) presentes en una muestra de agua, son disgregadas hasta obtener una composición más básica de cada uno de sus componentes principales (azúcares simples, ácidos grasos y aminoácidos, respectivamente). Por lo general, este proceso se realiza empleando compuestos altamente ácidos a temperaturas elevadas.

8.3.4. Fundamento del método

En el método, la materia orgánica contenida en una muestra de agua es oxidada por medio de una digestión a reflujo cerrado en presencia de una solución fuertemente ácida (H_2SO_4), con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), y gracias a un catalizador de sulfato de plata (Ag_2SO_4). Después de la digestión, el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ remanente se titula con sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - FAS), para determinar la cantidad consumida en la reacción. La materia orgánica oxidable presente en la muestra se calcula en términos del oxígeno equivalente ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

8.3.5. Interferencias y limitaciones

Los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal no se oxidan en cantidades apreciables, debido en parte, a que se concentran en la fase de vapor y no entran en contacto directo con la solución oxidante. Lo hacen con mayor efectividad, cuando se agrega Ag_2SO_4 como catalizador. Sin embargo, este reacciona con los iones cloruro, bromuro y yoduro presentes en las muestras, produciendo precipitados que son oxidados parcialmente.

Las dificultades causadas por la presencia de los haluros pueden superarse aunque no completamente, por acomplejamiento antes del proceso de reflujo con sulfato de mercurio (HgSO_4), que forma el haluro mercuríco correspondiente, muy poco soluble en medio acuoso. Si bien se especifica 1 g de HgSO_4 para 50 mL de muestra, puede utilizarse una menor cantidad cuando la concentración de cloruros sea inferior de $2.000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, mientras se mantenga una relación $\text{HgSO}_4 : \text{Cl}^-$ de 10:1. El método SM 5220-DQO B no debe ser empleado en muestras que contengan más de $2.000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$. Existen otros procedimientos diseñados para determinar la DQO en aguas salinas.

El ion nitrito (NO_2^-) tiene una DQO de 1,1 mg de O_2 por cada mg de $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$, pero como las concentraciones de NO_2^- en aguas rara vez son superiores a 1 o 2 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, esta interferencia es considerada insignificante y usualmente se ignora. Para evitar interferencias significativas debidas al NO_2^- , agregar 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ presente en el volumen de muestra analizado. Adicionar la misma cantidad de ácido sulfámico al blanco de reactivos empleado en la metodología.



Los compuestos orgánicos volátiles se oxidan de manera más rápida en el procesamiento a reflujo cerrado, al tener mayor contacto con el agente oxidante. Se recomienda utilizar tubos de buena calidad y tapas con recubrimiento de teflón (TFF), para evitar interferencias orgánicas.

Esta metodología es aplicable para la determinación de la DQO, en rangos comprendidos entre 40 a 400 mg O₂·L⁻¹. Para concentraciones mayores, se recomienda realizar diluciones cuantitativas de las muestras. El uso de soluciones de digestión de mayor concentración, es útil para el proceso de oxidación orgánico. Para concentraciones bajas, se pueden implementar soluciones intermedias o menores de dicromato de potasio.

8.3.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Mascarilla de filtros y cartuchos reemplazables para la protección frente a polvos, neblinas, humos metálicos, gases y vapores
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

8.3.7. Equipos

- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 o 50 mL).
- Plancha de agitación magnética.
- Termoreactor para DQO, diseñado para mantener una temperatura constante de operación de 150 ± 2 °C.

NOTA 8.3.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

8.3.8. Materiales

- Agitadores magnéticos
- Balones aforados clase A, de 25, 50, 100 y 1.000 mL
- Erlenmeyer boca ancha de 100, 150 y/o de 250 mL
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Gradilla para tubos de ensayo
- Pera de succión para pipetas
- Perlas de ebullición
- Pipetas volumétricas clase A, de 1, 2,5, 5, 10, 25, y 50 mL
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL

- Tubos para digestión de vidrio borosilicato de 16 × 100 mm, con tapa rosca con empaque de teflón, que soporten temperaturas de hasta de 200 °C
- Vasos de precipitados de vidrio, de 10, 50 y 100 mL

8.3.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada–desionizada, ultrapura
- Reactivo de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), preparado con una semana de anticipación
- Solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,0167 M o 0,1 N
- Solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M o 0,25 N
- Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($HOOC C_6H_4 COOK$)–DQO teórica de 500 mg $O_2 \cdot L^{-1}$
- Solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,04 M
- Solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,1 M
- Solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M
- Solución indicadora de ferroína
- Solución para el lavado de material–DQO

NOTA 8.3.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

8.3.10. Lavado del material para el análisis de DQO

Utilizar jabón libre de fosfatos o jabón neutro, para el lavado del material de vidrio a ser empleado en el análisis de DQO en aguas. Posteriormente, sumergirlo en la solución para el lavado de material–DQO, durante 30 minutos (ver Capítulo 5). Transcurrido dicho tiempo, retirar el material y enjuagarlo con abundante agua destilada–desionizada, ultrapura. Secar a temperatura ambiente o en horno, y reservar.

8.3.11. Blanco de reactivos y patrones

Emplear agua destilada–desionizada, ultrapura, para la generación del blanco de reactivos de la metodología. De manera adicional, se recomienda analizar un patrón de concentración conocida (solución estándar de ftalato ácido de potasio ($HOOC C_6H_4 COOK$)–DQO teórica de 500 mg $O_2 \cdot L^{-1}$), para evaluar la técnica, la calidad de los reactivos y la veracidad de los resultados. Estudiar el blanco de reactivos al igual que el patrón de concentración conocida, bajo el mismo tratamiento que debe aplicarse al conjunto de muestras (ver sección 8.2.13. Procedimiento).

8.3.12. Lectura del conjunto de muestras

Realizar la lectura de las muestras iniciando por el blanco de reactivos. Seguidamente, determinar la concentración de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($HOOC C_6H_4 COOK$)–DQO teórica de 500 mg $O_2 \cdot L^{-1}$.

Reportar el valor estimado por el método en el formato para la captura de resultados, y seguir con la lectura de las otras muestras.

8.3.13. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento analítico, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

8.3.13.1. Preparación de los blancos de reactivos, del patrón de concentración conocida de DQO y de las muestras

Paso 1

Precalear el termoreactor para DQO a 150 ± 2 °C.

Paso 2

Blancos de reactivos del método (cuatro blancos): disponer una alícuota de 2,5 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, en cada uno de los tubos de digestión de los blancos de reactivos.

Paso 3

Adicionar 1,5 mL de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M (0,25 N), y 3,5 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado. Tapar y agitar con precaución.

Paso 4

Digestar en el termoreactor, dos de los tubos de blancos de reactivos del método (paso 7). Reservar los otros dos para la determinación de la molaridad de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) = 0,04N o 0,10 N.

Paso 5

Patrón de concentración conocida: disponer una alícuota de 2,5 mL de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($HOOC-C_6H_4-COOK$)-DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, en un tubo de digestión. Adicionar 1,5 mL de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M (0,25 N), y 3,5 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado. Tapar y agitar con precaución.

Paso 6

Muestras: disponer una alícuota de 2,5 mL de muestra (o una dilución de la misma), en un tubo de digestión. Adicionar 1,5 mL de la solución de digestión. Adicionar 1,5 mL de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M (0,25 N), y 3,5 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado. Tapar y agitar con precaución.

Paso 7

Disponer todos los tubos en el termoreactor, precalentado a 150 ± 2 °C. Dejarlos en reacción por dos horas. Transcurrido este tiempo, apagar el equipo y esperar 30 minutos antes de retirarlos. Posteriormente, ubicarlos en una gradilla y dejarlos enfriar a temperatura ambiente (lejos del aire acondicionado).

8.3.13.2. Valoración de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M

Paso 8

Cargar completamente una bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL), con la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M (titulante).

Paso 9

Transferir cuantitativamente el contenido de los dos tubos de blancos de reactivos del método, no digeridos, a dos Erlenmeyer boca ancha de 125 mL. Enjuagar varias veces con agua destilada-desionizada, ultrapura, el interior de cada tubo, y disponer los enjuagues en el Erlenmeyer correspondiente.

Paso 10

Mantener la muestra en agitación constante a baja velocidad (manualmente o con la ayuda de una plancha de agitación magnética), mientras se realiza la determinación de la DQO.

Paso 11

Adicionar tres gotas del indicador de ferroína. Dosificar gota a gota la solución titulante sobre la muestra en agitación constante. El punto final se alcanza cuando la solución presenta un cambio de color, definido y estable, de azul verdoso a café rojizo.

Paso 12

Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de las muestras, en el formato correspondiente.

NOTA 8.3.3: si al adicionar el indicador de ferroína a una muestra, la solución toma una coloración rojiza permanente, es un indicativo de que todo el $K_2Cr_2O_7$ se ha consumido, por lo que debe utilizarse una solución de digestión estándar de $K_2Cr_2O_7$ de mayor concentración, o realizar el análisis en una porción diluida de la muestra.

8.3.13.3. Titulación de los blancos de reactivos digeridos, del patrón de concentración conocida y de las muestras

Analizar los blancos de reactivos digeridos, el patrón de concentración conocida y las muestras, de la misma forma como se realizó la valoración de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M (ver sección 8.3.13.2.).

Realizar la lectura de las muestras por duplicado. Aquellas que no son del todo homogéneas, requieren determinaciones por triplicado (que no difieran en más de un 5 % entre su medida).

8.3.14. Cálculos

NOTA 8.3.4: para calcular el valor real de la concentración de la DQO en una muestra de agua, tener en cuenta la dilución realizada de la misma (si se hizo necesaria) y el factor de dilución (FD) correspondiente (ver Capítulo 1).

Calcular la concentración de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Molaridad FAS} = \frac{V(K_2Cr_2O_7) \times M(K_2Cr_2O_7)}{V}$$

En dónde:

$M(K_2Cr_2O_7)$: molaridad de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M (0,25 N).

$V(K_2Cr_2O_7)$: volumen de la solución de digestión estándar de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0,04167 M (0,25 N) (mL).

V: volumen de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M, consumido en la titulación del blanco de reactivos (mL).

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de la DQO con la siguiente ecuación:

$$\text{DQO como } \frac{\text{mg } O_2}{L} = \frac{(A - B) \times M \times 8.000}{V} \times \text{FD}$$

En dónde:

A: volumen de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M, consumido en la titulación del blanco de reactivos (mL).

B: volumen de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS) 0,25 M, consumido en la titulación de la muestra (mL).

FD: factor de dilución.

M: molaridad de la solución estandarizada de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (FAS).

V: volumen de muestra (mL).

8.3.15. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF (2017). SM 5220–DQO C. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

8.4. Determinación del contenido de cloro residual, libre y combinado: método DPD titrimétrico ferroso (FAS)

8.4.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación del contenido de cloro residual libre y combinado, en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 4500–Cl F. DPD Ferrous Titrimetric Method del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

8.4.2. Aplicación

El método SM 4500–Cl F. DPD Ferrous Titrimetric Method es aplicable a aguas tratadas, cloradas y potabilizadas, principalmente.

8.4.3. Definiciones

Cloro combinado: puede formarse durante el tratamiento de las aguas crudas que contienen amoníaco, o por la reacción del cloro residual libre con sales de amonio. Los efluentes industriales clorados y de aguas residuales cloradas, normalmente contienen solo cloro combinado en forma de cloraminas (monocloramina, dicloramina y tricloruro de nitrógeno).

Cloro residual libre: formas de cloro que se encuentra en el agua clorada en forma de hipoclorito (ClO^-) y de ácido hipocloroso (HClO), en una proporción que varía en función del pH.

Cloro total: es la totalidad del cloro presente en forma libre y combinada.

8.4.4. Fundamento del método

El cloro aplicado al agua en forma molecular o de hipoclorito, se hidroliza inicialmente para formar cloro libre, que consiste en cloro molecular acuoso (Cl_2), iones hipoclorito y ácido hipocloroso (estos dos últimos predominan en la mayoría de aguas). La proporción relativa de estas formas de cloro libre depende del pH y de la temperatura del agua.



En el método se utiliza como indicador una solución de N,N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD) durante el procedimiento de titulación del cloro libre, en ausencia de iones yoduro, empleando sulfato de amonio ferroso (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ como valorante. Posteriormente, la adición de yoduro de potasio (KI) actúa catalíticamente, produciendo la liberación del cloro combinado en forma de cloraminas, que vuelve a ser valorado con FAS. Cuando no se requiere una diferenciación completa entre las especies de cloro presentes en las muestras, el procedimiento puede simplificarse para obtener solo el contenido de cloro libre y el de combinado o el de cloro total.

8.4.5. Interferencias y limitaciones

Algunos iones metálicos oxidados como los de manganeso.

8.4.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

8.4.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g.
- Bureta digital o de cero automático (o de vidrio clase A, de 25 mL o 50 mL).
- pH-metro/potenciómetro portátil o de mesa equipado con sonda/electrodo (preferiblemente con sistema compensador de temperatura), para la medición de pH.
- Plancha de agitación magnética.

NOTA 8.4.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

8.4.8. Materiales

- Agitador magnético
- Erlenmeyer boca ancha de 250 mL
- Espátula plástica
- Frasco lavador
- Goteros plásticos de 3 mL
- Pera de succión para pipetas
- Pipetas volumétricas clase A, de 1 mL, 50 mL y 100 mL
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL
- Toallas de papel
- Vasos de precipitados, de 100 mL y 250 mL

8.4.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético dihidratado (EDTA)-cloro
- Solución indicadora de N,N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD)-cloro
- Solución amortiguadora (*buffer*) de fosfato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$)-cloro
- Solución estándar de sulfato de amonio ferroso ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -FAS 0,003 N
- Yoduro de potasio (KI)

NOTA 8.4.2: en el Capítulo 5 se presenta, de forma detallada, la manera como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

NOTA 8.4.3: Las cantidades de reactivos indicadas en el apartado 8.4.10. Procedimiento, son adecuados para concentraciones de cloro total de hasta $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Si el cloro total supera los $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizar una cantidad de muestra más pequeña diluida hasta un volumen total de 100 mL.

8.4.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Disponer 5 mL de la solución amortiguadora (*buffer*) de fosfato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$)-cloro, y 5 mL de la solución indicadora de N, N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD)-cloro, en un Erlenmeyer de 250 mL de capacidad. Mezclar bien. Posteriormente, adicionar 100 mL de la muestra previamente homogeneizada.

Paso 2

Cloro residual libre (A): titular rápidamente con la solución estándar de sulfato de amonio ferroso (FAS) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) previamente valorado (0,003 N), hasta la desaparición del color rojo/violeta. Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de las muestras, en el formato correspondiente.

Paso 3

Cloro combinado (B): a la solución decolorada del paso anterior, agregar con la ayuda de una espátula, una pequeña cantidad ($\approx 0,3$ g) de cristales de yoduro de potasio (KI). Mezclar y asegurar su disolución completa. Titular rápidamente con la solución estándar de sulfato de amonio ferroso (FAS) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) previamente valorado (0,003 N), hasta la desaparición del color rojo/violeta. Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de las muestras, en el formato correspondiente.

Paso 4

Cloro total (C): a la solución del Paso 1, agregar con la ayuda de una espátula, una pequeña cantidad ($\approx 0,3$ g) de cristales de yoduro de potasio (KI). Mezclar y asegurar la disolución completa de estos. Titular rápidamente con la solución estándar de sulfato de amonio ferroso (FAS) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) previamente valorado (0,003 N), hasta la desaparición del color rojo/violeta. Registrar el volumen de titulante consumido en la valoración de las muestras, en el formato correspondiente.

8.4.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de las distintas formas de cloro como se indica a continuación.

En el análisis de una muestra de agua de 100 mL, 1,00 mL de la solución estándar de sulfato de amonio ferroso (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ previamente valorado (0,003 N), gastado en la titulación, equivale a 1,0 mg Cl como $\text{Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ presente en la muestra. Así:

Cloro residual libre (mg Cl como $\text{Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) = A

Cloro combinado (mg Cl como $\text{Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) = B - A

Cloro total (mg Cl como $\text{Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) = C

En donde:

A: Volumen consumido de la solución estándar de sulfato de amonio ferroso (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ previamente valorado (0,003 N), en la titulación de la muestra en el Paso 2 (mL) del procedimiento.

B: La diferencia entre los volúmenes consumidos de la solución estándar de sulfato de amonio ferroso (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ previamente valorado (0,003 N), en la titulación de la muestra del Paso 3 y la del Paso 2 (mL) del procedimiento.

C: Volumen consumido de la solución estándar de sulfato de amonio ferroso (FAS) $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ previamente valorado (0,003 N), en la titulación de la muestra en el Paso 3 (mL) del procedimiento.

8.4.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 4500-Cl F. DPD Ferrous Titrimetric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

CAPÍTULO 9

Gravimetría



En este capítulo se presentan las metodologías analíticas necesarias, para la determinación gravimétrica de los distintos tipos de sólidos y de aceites y grasas, en matrices acuosas tales como: aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales domésticas e industriales. A nivel industrial, el contenido de los diferentes tipos de sólidos en aguas es empleado como un parámetro de control de calidad. Altas concentraciones de sólidos disueltos y suspendidos, en el agua empleada para la generación de vapor en calderas, resultan en sedimentación e incrustaciones en este tipo de máquinas. En aguas residuales, son monitoreados y regulados bajo criterios de cumplimiento, para evitar impactos en los cuerpos receptores de aguas. De otro lado, un contenido elevado de aceites y grasas en aguas residuales domésticas e industriales, disminuye la eficiencia para la remoción de contaminantes de los sistemas de tratamiento de aguas residuales (STAR), incrementa la DQO y ocasiona serias afectaciones a los ecosistemas acuáticos.

9.1. Determinación de sólidos totales (ST) secados entre 103 °C y 105 °C

9.1.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de sólidos totales (ST), secados entre 103 °C y 105 °C en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 2540 B. *Total solids dried at 103–105 °C*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.1.2. Aplicación

El método SM 2540 B *Total solids dried at 103–105 °C* es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales domésticas e industriales, en un rango de 2,5 mg·L⁻¹ hasta 200 mg·L⁻¹.

9.1.3. Definiciones

Sólidos totales en aguas: todo residuo de materia en estado sólido presente en una matriz acuosa, obtenido como resultado de la evaporación total del agua, empleando para tal fin un horno a una temperatura definida (entre 103 °C y 105 °C).

Evaporación del agua: proceso físico que consiste en el cambio gradual de un estado líquido a uno gaseoso.

Gravimetría: grupo de técnicas analíticas cuantitativas, fundamentadas en la determinación de la masa de un analito de interés presente en una matriz sólida o líquida.

9.1.4. Fundamento del método

El contenido de sólidos totales (ST) representa toda cantidad de materia suspendida, sedimentada y disuelta en un medio acuoso. Los ST pueden afectar seriamente la calidad del agua tratada. Además, una alta concentración de estos resulta perjudicial para los ecosistemas acuáticos receptores, cuando las aguas residuales no son bien saneadas. Un elevado contenido de ST en las aguas para proceso, imposibilita su uso a nivel industrial.

En el método, una muestra homogeneizada es evaporada en un recipiente de contención previamente lavado, secado (entre 103 °C y 105 °C) y pesado. El aumento en el peso de este con relación al recipiente vacío, representa la totalidad de los sólidos en la muestra. Los resultados no estiman la concentración real de los ST en aguas residuales. Sin embargo, son útiles para el control del STAR.

9.1.5. Interferencias y limitaciones

Aguas altamente mineralizadas, con concentraciones significativas de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato, pueden ser higroscópicas y requerir de secado prolongado, desecación apropiada y pesaje rápido. Se deben excluir de la muestra partículas grandes o flotantes o aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos, si se determina que su inclusión no se desea en el resultado final de la determinación. Se recomienda mantener la muestra en agitación constante, con el propósito de obtener una submuestra representativa para analizar. Es preciso limitar el análisis de la muestra, a no más de 200 mg de residuo final pesado.

9.1.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Guantes para actividad en horno (entre 103 °C y 105 °C)
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

9.1.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g
- Desecador
- Horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C
- Plancha de agitación magnética

NOTA 9.1.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

9.1.7. Materiales

- Barras de agitación magnética
- Cápsula de porcelana de 50 mL o 100 mL
- Frasco lavador
- Pinza metálica para cápsula de porcelana
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL

- Vasos de precipitados, de 100 mL y 250 mL
- Reactivos y soluciones
- Agua destilada-desionizada, ultrapura

9.1.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Disponer una cápsula de porcelana de 50 mL o 100 mL, previamente lavada y enjuagada con agua destilada-desionizada, ultrapura, en un horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C durante una hora.

Paso 2

Transcurrido dicho tiempo, retirar la cápsula del horno y disponerla en un desecador. Permitir que alcance la temperatura ambiente (30 min. aproximadamente).

Paso 3

Determinar el peso en gramos de la cápsula de porcelana en una balanza analítica de precisión y registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 1**. El manejo de la cápsula debe hacerse usando pinzas metálicas. Después del Paso 1, no debe ser manipulada.

Paso 4

Adicionar la cantidad de muestra necesaria (10 mL, 20 mL, 25 mL o 50 mL), para garantizar un residuo sólido seco no mayor a 200 mg. Realizar tres lavados sucesivos de la probeta implementada para la medición de la muestra, con agua destilada-desionizada, ultrapura. Disponer dichos lavados en el interior de la cápsula. La muestra debe permanecer en agitación constante, antes de ser dispuesta en la cápsula de porcelana.

Paso 5

Inicialmente, evaporar la muestra hasta sequedad total, en un horno de secado con control de temperatura a 98 °C, con el fin de evitar la pérdida por salpicaduras. Una vez evaporada el agua de la muestra, llevar el residuo remanente a sequedad total en un horno a 105 °C durante una hora.

Paso 6

Transcurrido dicho tiempo, trasladar la cápsula de porcelana al desecador y permitir que el sistema alcance la temperatura ambiente (una hora aproximadamente).

Paso 7

Determinar el peso en gramos de la cápsula de porcelana + el residuo de muestra, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 2**.

9.1.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular el contenido de sólidos totales (ST) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{mg\ ST}{L} = \frac{(A - B) \times 1.000.000}{V}$$

En donde:

- A:** Peso 2 (cápsula de porcelana + residuo) en g.
- B:** Peso 1 (cápsula de porcelana limpia y seca) en g.
- V:** volumen de muestra (mL).

9.1.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF (2017). SM 2540 B. Total solids dried at 103 – 105 °C. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

9.2. Determinación de sólidos disueltos totales (SDT) secados a 180 °C

9.2.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de sólidos disueltos totales (SDT) secados a 180 °C, en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 2540 C. *Total Dissolved Solids Dried at 180 °C*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.2.2. Aplicación

El método SM 2540 C. *Total Dissolved Solids Dried at 180 °C*, es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales tanto domésticas como industriales.

9.2.3. Definiciones

Sólidos disueltos totales (SDT): concentración total másica de sólidos, que se encuentran disueltos en una matriz acuosa.

9.2.4. Fundamento del método

La muestra líquida, previamente homogeneizada, es filtrada a través de un papel de fibra de vidrio estándar. El filtrado se recolecta en un recipiente apto para secado. Este se evapora a 98 °C, y posteriormente se lleva a un horno a 180 °C hasta obtener peso constante. La diferencia entre el peso final y el inicial del sistema, determina la cantidad de sólidos solubles presentes en un volumen de muestra determinado.

9.2.5. Interferencias y limitaciones

Aguas altamente mineralizadas con concentraciones significativas de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato, pueden ser higroscópicas y requerir de secado prolongado, desecación apropiada y pesaje rápido. Se deben excluir de la muestra partículas grandes o flotantes o aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos, si se determina que su inclusión no se desea en el resultado final de la determinación. Las muestras

con alto contenido de bicarbonato, requieren de un secado cuidadoso y posiblemente prolongado a 180 °C, para asegurar la conversión completa de este en carbonato. Debido a que el exceso de residuos en el plato puede formar una costra que atrapa el agua, se debe limitar el análisis de la muestra a no más de 200 mg de residuo final pesado.

9.2.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Guantes para labor en horno (entre 103 °C y 180 °C)
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

9.2.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g
- Desecador
- Horno de secado con control de temperatura entre 90 °C y 180 °C
- Plancha de agitación magnética
- Sistema de filtración al vacío (conformado por: bomba de vacío, Erlenmeyer con desprendimiento lateral de 250 mL–500 mL y trampa de agua)

NOTA 9.2.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

9.2.8. Materiales

- Barras de agitación magnética
- Cápsula de porcelana de 50 mL o 100 mL
- Crisol Gooch de porcelana con diámetro de base interna de 20 mm
- Frasco lavador
- Papel de filtro de fibra de vidrio de 47 mm, sin aditivos orgánicos
- Pinza metálica para cápsula de porcelana
- Probeta de vidrio clase A, de 100 mL
- Vasos de precipitados, de 100 mL y 250 mL

9.2.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada–desionizada, ultrapura

9.2.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Disponer una cápsula de porcelana de 100 mL de capacidad, previamente lavada y enjuagada con agua destilada–desionizada, ultrapura, en un horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C, durante una hora.

Paso 2

Transcurrido dicho tiempo, retirar la cápsula del horno y ponerla en un desecador. Permitir que alcance la temperatura ambiente (30 min. aproximadamente).

Paso 3

Determinar el peso en gramos de la cápsula en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 1**. El manejo de la cápsula de porcelana debe hacerse implementando pinzas metálicas. Después del Paso 1, no deberá ser manipulada.

Paso 4

Disponer la muestra previamente homogeneizada en un vaso de precipitados de 100 mL. Debe permanecer en agitación constante antes de ser dispuesta en el montaje crisol Gooch + papel.

Paso 5

Ubicar un disco de papel de fibra de vidrio en un crisol Gooch. Posteriormente, acoplar el montaje crisol Gooch + papel, en un sistema de filtración al vacío apagado.

Paso 6

Encender el sistema de filtración al vacío, asegurándose de que el disco de papel de fibra de vidrio cubra todos los orificios del fondo del crisol Gooch. Realizar el lavado del papel de fibra de vidrio con tres porciones (10 mL) de agua destilada–desionizada, ultrapura.

Paso 7

Descartar el filtrado y mantener la succión hasta retirar el exceso de agua del papel de fibra de vidrio. No apagar el sistema de filtración al vacío. Disponer en el montaje crisol Gooch+papel, la cantidad de muestra necesaria (10 mL, 20 mL, 25 mL o 50 mL), para garantizar un residuo sólido seco no mayor a 200 mg.

Paso 8

Realizar tres lavados sucesivos de la probeta implementada para la medición de la muestra con agua destilada–desionizada, ultrapura. Colocar dichos lavados en el interior del montaje crisol Gooch + papel (continuar aplicando vacío al sistema). Finalmente, enjuagar dos veces el montaje, con tres porciones adicionales (10 mL) de agua destilada–desionizada, ultrapura.

Paso 9

Mantener la succión hasta retirar el exceso de agua del papel de fibra de vidrio. Apagar el sistema de filtración al vacío.

Paso 10

Poner la muestra filtrada en la cápsula de porcelana de 100 mL de capacidad y llevarla a un horno de secado con control de temperatura a 98 °C, hasta que la muestra se seque completamente (evaporación total del agua).

Paso 11

Disponer la muestra evaporada durante al menos una hora en un horno de secado con control de temperatura a 180 °C. Transcurrido dicho tiempo, llevar la cápsula de porcelana a un desecador hasta que alcance la temperatura ambiente (30 min. aproximadamente).

Paso 12

Determinar el peso en gramos de la cápsula de porcelana + residuo de muestra, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: **peso 2**.

9.2.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular el contenido de sólidos disueltos totales (SDT) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg SDT}}{L} = \frac{(A - B) \times 1.000.000}{V}$$

En donde:

A: Peso 2 (cápsula de porcelana + residuo) en g.

B: Peso 1 (cápsula de porcelana limpia y seca) en g.

V: volumen de muestra (mL).

9.2.12. Referencias

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 2540 C. Total Dissolved Solids Dried at 180 °C. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington D. C.: American Public Health Association.

9.3. Determinación de sólidos suspendidos totales (SST) secados entre 103 °C y 105 °C

9.3.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de sólidos suspendidos totales (SST) secados entre 103 °C y 105 °C en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 2540 D. *Total Suspended Solids Dried at 103 °C–105 °C*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.3.2. Aplicación

El método SM 2540 D. *Total Suspended Solids Dried at 103 °C–105 °C*, es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales tanto domésticas como industriales.

9.3.3. Definiciones

Sólidos suspendidos totales (SST): residuo no filtrable de una muestra acuosa, retenido por una membrana de fibra de vidrio que se seca previa y posteriormente entre 103 °C y 105 °C, hasta obtener un peso constante.

9.3.4. Fundamento del método

En el método, una muestra homogeneizada es filtrada a través de un papel filtro de fibra de vidrio dispuesto en montaje crisol Gooch + papel (previamente lavado, secado a 105 °C durante una hora, enfriado y pesado). El residuo retenido es secado entre 103 °C y 105 °C. El incremento en el peso del montaje con respecto al peso inicial del mismo, representa el contenido de sólidos suspendidos totales.

9.3.5. Interferencias y limitaciones

Excluir de las muestras grandes partículas flotantes o aglomerados sumergidos de partículas no homogéneas, que generen interferencias y poca representatividad de los sólidos presentes en el agua. Debido a que una cantidad de sólidos en exceso sobre el filtro, puede formar una corteza atrapante de agua, se debe limitar el tamaño de la muestra a no más de 200 mg de residuo final. El tiempo de filtración de la muestra puede incrementarse dependiendo del contenido de sólidos en la misma.

Es indispensable realizar el secado del montaje crisol + papel a la temperatura establecida en el método; a otra temperatura puede traer resultados incorrectos o desviados con respecto al valor real de SST en la muestra. Se debe prestar atención a las condiciones de operatividad de los filtros de vidrio a ser empleados en el método, evitar su rompimiento y descomposición por mala manipulación. Las muestras con alto contenido de grasa pueden arrojar resultados variables, y por lo general imprecisos. Esto, debido a la difícil separación de las capas oleosas del agua, y del tedioso proceso de secado y constancia del peso en tiempos razonables.

9.3.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Guantes para actividad en horno (entre 103 °C y 105 °C)
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

9.3.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g
- Desecador
- Horno de secado con control de temperatura entre 90 °C y 105 °C
- Plancha de agitación magnética
- Sistema de filtración al vacío conformado por: bomba de vacío, Erlenmeyer con desprendimiento lateral de 250 mL a 500 mL y trampa de agua

NOTA 9.3.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

9.3.8. Materiales

- Barras de agitación magnética
- Crisol Gooch de porcelana, con diámetro de base interna de 20 mm
- Frasco lavador
- Papel de filtro de fibra de vidrio de 47 mm, sin aditivos orgánicos
- Pinza metálica para cápsula de porcelana
- Pipetas volumétricas clase A, de 1 mL, 2,5 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, y 50 mL
- Probeta de vidrio clase A de 100 mL
- Vasos de precipitados, de 100 mL y 250 mL

9.3.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada–desionizada, ultrapura

9.3.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Disponer un disco de papel de fibra de vidrio dentro de un crisol Gooch de 25 mL de capacidad, previamente lavado y enjuagado con agua destilada–desionizada, ultrapura. Ubicar el montaje crisol Gooch + papel en un horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C durante una hora.

Paso 2

Transcurrido dicho tiempo, retirar el montaje del horno, disponerlo en un desecador y permitir que alcance la temperatura ambiente (30 min. aproximadamente).

Paso 3

Determinar el peso en gramos del montaje en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 1**. El manejo del montaje crisol Gooch + papel debe hacerse con pinzas metálica. Después del paso 1, no deberá ser manipulado con las manos.

Paso 4

Disponer la muestra previamente homogeneizada en un vaso de precipitados de 100 mL, y permanecer en agitación constante antes de ser dispuesta en el montaje crisol Gooch + papel.

Paso 5

Acoplar el montaje en un sistema de filtración al vacío Apagado.

Paso 6

Encender el sistema de filtración al vacío, asegurándose de que el disco de papel de fibra de vidrio cubra todos los orificios del fondo del crisol Gooch. Realizar el lavado del papel con tres porciones (10 mL) de agua destilada–desionizada, ultrapura.

Paso 7

Descartar el filtrado y mantener la succión hasta retirar el exceso de agua del papel de fibra de vidrio. No apagar el sistema de filtración al vacío. Disponer en el montaje, la cantidad de muestra necesaria (1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 25 mL o 50 mL), para garantizar un residuo sólido seco no mayor a 200 mg.

Paso 8

Realizar tres lavados sucesivos de la probeta o pipeta empleada para la medición de la muestra con agua destilada–desionizada, ultrapura. Poner dichos lavados en el interior del montaje crisol Gooch + papel (continuar aplicando vacío al sistema). Finalmente, enjuagar dos veces el montaje con tres porciones adicionales (10mL) de agua destilada–desionizada, ultrapura.

Paso 9

Mantener la succión hasta retirar el exceso de agua del papel de fibra de vidrio. Apagar el sistema de filtración al vacío.

Paso 10

Retirar el montaje crisol Gooch + papel del sistema de filtración al vacío, y disponerlo en un horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C, durante 1 hora.

Paso 11

Transcurrido dicho periodo de tiempo, disponer el montaje crisol Gooch + papel + residuo de muestra, en un desecador hasta que alcance la temperatura ambiente (30 min. aproximadamente).

Paso 12

Determinar el peso en gramos del montaje crisol Gooch + papel + residuo de muestra, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato de registro correspondiente como: **Peso 2**.

9.3.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular el contenido de sólidos suspendidos totales (SST) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg SST}}{L} = \frac{(A - B) \times 1.000.000}{V}$$

En donde:

A: Peso 2 (crisol Gooch + papel + residuo de muestra) en g.

B: Peso 1 (crisol Gooch + papel limpio y seco) en g.

V: volumen de muestra (mL).

NOTA 9.3.2: si el volumen de muestra filtrado no alcanza el rendimiento mínimo establecido en el método (2,5 mg a 200 mg de residuo seco sobre el filtro al final de la determinación), aumentar el volumen hasta donde sea necesario para cumplir con dicho requisito. Si la filtración completa de la muestra toma más de 10 minutos, incrementar el diámetro del filtro o disminuir el volumen de muestra.

9.3.12. Referencias

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 2540 D. Total Suspended Solids Dried at 103 °C – 105 °C. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

9.4. Determinación de sólidos sedimentables (SSED) por el método volumétrico (cono Imhoff)

9.4.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de sólidos sedimentables (SSED) en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 2540 F. *Settleable Solids, a. Volumetric*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.4.2. Aplicación

El método SM 2540 F. *Settleable Solids, a. Volumetric*, es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas, y residuales tanto domésticas como industriales.

9.4.3. Definiciones

Sedimentación: proceso físico que se fundamenta en la precipitación, por acción de la gravedad, de partículas suspendidas cuyo peso específico es mayor que el del medio que las contiene.

Sólidos sedimentables (SSED): en aguas, representan la porción de material que se sedimenta en un espacio de tiempo determinado. Generalmente son expresados en términos de volumen ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$) o masa ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

9.4.4. Fundamento del método

Una muestra de agua previamente homogeneizada se dispone en un cono Imhoff de 1 L. Después de una hora, se hace de forma directa la lectura de los SSED en la escala graduada del instrumento en $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$.

9.4.5. Interferencias y limitaciones

No se presentan en el documento base.

9.4.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

9.4.7. Equipos

- Cono de sedimentación Imhoff
- Cronómetro o temporizador
- Plancha de agitación magnética

NOTA 9.4.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.



9.4.8. Materiales

- Barras de agitación magnética
- Frasco lavador
- Varilla de agitación
- Vaso de precipitados de 2.000 mL

9.4.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura

9.4.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Disponer 1.500 mL de muestra previamente homogeneizada en un vaso de precipitados de 2.000 mL. Esta debe permanecer en agitación constante antes de ser puesta en el cono de sedimentación Imhoff.

Paso 2

Colocar 1.000 mL de muestra previamente homogeneizada en un cono de sedimentación Imhoff, que debe estar ubicado en el respectivo soporte.

Paso 3

Contabilizar 45 min. con la ayuda de un cronómetro o temporizador. Transcurrido dicho tiempo, agitar suavemente las paredes internas del cono empleando una varilla de agitación, haciendo un movimiento rotacional de forma controlada.

Paso 4

Dejar el sistema en reposo por 15 minutos contabilizados con cronómetro.

Paso 5

Luego de este tiempo, realizar la lectura de los SSED directamente en la escala graduada del instrumento en $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$. Registrar el dato en el formato correspondiente.

9.4.11. Cálculos

No se aplica, según las especificaciones del material base.

9.4.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 2540 F. Settleable Solids, a. Volumetric. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

9.5. Determinación de sólidos fijos (SF) y volátiles (SV) incinerados a 550 °C

9.5.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de sólidos fijos (SF) y volátiles (SV), incinerados a 550 °C en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 2540 G. *Total, Fixed, And Volatile Solids and Semisolid Samples*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.5.2. Aplicación

El método SM 2540 G. *Total, Fixed, And Volatile Solids and Semisolid Samples* es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales tanto domésticas como industriales.

9.5.3. Definiciones

Incineración a 550 °C: combustión completa de la materia orgánica presente en una muestra de agua, hasta su conversión en cenizas.

Sólidos fijos (SF): sólidos remanentes, que se obtienen como resultado de la incineración a 550 °C del residuo producto de la determinación de sólidos totales (ST), sólidos disueltos totales (SDT) o sólidos suspendidos totales (SST).

Sólidos volátiles: cantidad másica de sólidos volatilizados en la incineración a 550 °C del residuo generado de la determinación de sólidos totales (ST), disueltos totales (SDT) o suspendidos totales (SST). Generalmente, son interpretados como la materia orgánica contenida en una muestra.

9.5.4. Fundamento del método

El residuo obtenido como producto de la determinación de los sólidos totales secados entre 103 °C y 105 °C (ver sección 9.1), se incinera en mufla a una temperatura de 550 °C hasta obtener peso constante. El residuo remanente representa los sólidos fijos totales, mientras que el peso perdido en la incineración, corresponde a

los sólidos volátiles en la muestra. La determinación es útil para hacer control de los sistemas de tratamiento de aguas residuales, debido a que da una aproximación de la cantidad de materia orgánica presente en la fracción sólida de estas, lodos activados y desechos industriales.

9.5.5. Interferencias y limitaciones

Los valores máxicos negativos encontrados en la determinación de los sólidos volátiles, se producen por la pérdida de materia volátil durante el proceso de secado, o por errores instrumentales de ajuste o calibración de los sistemas de pesaje utilizados. La determinación de bajas concentraciones de sólidos volátiles, en presencia de altas concentraciones de sólidos fijos, puede estar sujeta a un error considerable.

9.5.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Guantes para actividad en horno (entre 250 °C y 700 °C)
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

9.5.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión, $\pm 0,0001$ g
- Desecador
- Horno mufla con capacidad para alcanzar 550 °C de temperatura

NOTA 9.5.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

9.5.8. Materiales

- Pinza metálica para cápsula de porcelana

9.5.9. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1 Incinerar el residuo obtenido como producto del análisis de sólidos totales (ST) secados entre 103 °C y 105 °C (ver Procedimiento 9.1), en un horno mufla a una temperatura de 550 °C durante 30 minutos.

Paso 2 Transcurrido dicho tiempo, apagar el horno y dejar enfriar parcialmente hasta que alcance la temperatura del ambiente (tres horas aproximadamente). Retirar la cápsula de porcelana con ayuda de una pinza metálica.

Paso 3 Disponer la cápsula en un desecador. Permitir que la cápsula + residuo de muestra alcancen la temperatura ambiente (30 minutos aproximadamente).

Paso 4 Determinar el peso en gramos de la cápsula + residuo de muestra, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente.

9.5.10. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular el contenido de sólidos fijos (SF) y volátiles (SV) mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% SV = \frac{(A - B)}{A - C} \times 100$$

$$\% SF = \frac{(B - C)}{A - C} \times 100$$

En donde:

% SV: contenido de sólidos volátiles.

% SF: contenido de sólidos fijos.

A: peso en mg de la cápsula de porcelana + residuo secado entre 103 °C y 105 °C, antes de la ignición a 550 °C.

B: peso en mg de la cápsula de porcelana + residuo, después de la ignición a 550 °C.

C: peso en mg de la cápsula de porcelana (limpia y seca).

9.5.11. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF (2017). SM 2540 G. Total, Fixed, And Volatile Solids and Semisolid Samples. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

9.6. Determinación de aceites y grasas (AyG) por el método de partición gravimétrica (extracción líquido-líquido)

9.6.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de aceites y grasas (AyG) por el método de partición gravimétrica (extracción líquido-líquido) en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 5520 *Oil and Grease. B. Liquid-Liquid, Partition-Gravimetric Method*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.6.2. Aplicación

El método SM 5520 *Oil and Grease. B. Liquid-Liquid, Partition-Gravimetric Method*, es aplicable en mayor medida a aguas crudas, superficiales, tratadas, potabilizadas, y residuales tanto domésticas como industriales.

9.6.3. Definiciones

Aceites y grasas (AyG): sustancias grasas de origen animal, vegetal o mineral, insolubles en agua, solubles en disolventes orgánicos (benceno, cloroformo, hexano, éter de petróleo, entre otros), combustibles y estructuralmente conformadas por ésteres de ácidos grasos o por hidrocarburos derivados del petróleo.

Emulsión: mezcla constituida por dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales se encuentra disperso en el otro en forma de partículas pequeñas.

Extracción sucesiva: procedimiento utilizado para la extracción y análisis químico cuantitativo de analitos de interés, contenidos en matrices líquidas, semilíquidas o sólidas. Las extracciones sucesivas tienen como propósito extraer, mediante una sustancia de polaridad diferente a la de la muestra pero semejante a la del analito de interés, la mayor cantidad de analito presente en una muestra, para su posterior recuperación y análisis.

Partición gravimétrica (extracción sólido-líquido): técnica utilizada para la extracción de analitos de interés, contenidos en mezclas conformadas por dos o más sustancias en estado líquido, aprovechando las diferencias en la solubilidad entre líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. En los laboratorios de calidad de agua, esta

técnica es implementada para la extracción de material aceitoso o graso en matrices acuosas, para su posterior cuantificación por gravimetría.

Solventes orgánicos: compuestos orgánicos volátiles en estado líquido, empleados solos o en mezcla para la disolución de solutos. Pueden ser catalogados como sustancias nocivas para la salud de los organismos vivos, por su capacidad de penetrar las capas de la piel y llegar hasta el torrente sanguíneo.

9.6.4. Fundamento del método

El aceite y/o la grasa disuelta o emulsionada, se separa de las muestras acuosas por contacto directo con un solvente de extracción. Luego, el extracto graso producto de la separación de las fases polar y apolar, es recolectado en un matraz de vidrio, y el solvente es evaporado totalmente. El remanente aceitoso es cuantificado gravimétricamente, teniendo en cuenta el peso inicial del matraz y el volumen de muestra analizado.

9.6.5. Interferencias y limitaciones

Los disolventes orgánicos tienen la capacidad de diluir no solo el aceite y las grasas, sino también otras sustancias orgánicas. Cualquier sustancia filtrable soluble en el solvente de trabajo (azufre elemental, compuestos aromáticos complejos, hidrocarburos clorados, nitrógeno, algunos colorantes y clorofila), es reportada a través de este método como aceite y grasa contenidos en la muestra.

9.6.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Guantes para labor en horno (entre 50 °C y 105 °C)
- Máscara autofiltrante de gases y vapores (media cara o *full face*)
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

9.6.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g
- Cabina extractora de gases y humos
- Cronómetro o temporizador
- Desecador
- Equipo de extracción Soxhlet conformado por: balón de fondo redondo o plano con esmerilado 250 mL (NS 29/32), extractor Soxhlet 100 mL (NS 45/40) y condensador
- Horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C
- Plancha o manta de calentamiento para equipo de extracción Soxhlet

NOTA 9.6.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

9.6.8. Materiales

- Anillo de hierro o aro metálico para soporte universal
- Embudo de separación graduado de 1.000 mL, con llave de paso y tapa en PTEF (politetrafluoroetileno)
- Embudo de vidrio de tallo largo
- Papel de filtro de 11 cm de diámetro cuantitativo (Whatman N.º 40 o equivalente)
- Pinza metálica para cápsula de porcelana
- Pinzas para soporte universal
- Soporte universal
- Varilla de agitación de vidrio
- Vaso de precipitados de 250 mL y 2.000 mL

9.6.9. Reactivos y soluciones

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado
- Solvente de extracción: n-hexano o éter de petróleo/bencina (entre 60 °C y 80 °C)
- Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4): cristal anhidro

9.6.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Disponer un balón de fondo redondo o plano con esmerilado para Soxhlet de 250 mL de capacidad, previamente lavado y enjuagado, con agua destilada-desionizada y ultrapura, en un horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C, durante una hora.

Paso 2

Transcurrido dicho tiempo, retirar el balón del horno con la ayuda de unas pinzas metálicas y disponerlo en un desecador. Permitir que alcance la temperatura ambiente (30 min. aproximadamente).

Paso 3

Determinar el peso en gramos del balón en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 1**. El manejo del balón debe hacerse usando pinzas metálicas. Después del paso 1, el balón no debe ser manipulado con las manos.

Paso 4 Poner 1.000 mL de la muestra previamente homogeneizada y acidificada a $\text{pH} < 2$ (5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por cada litro de muestra), en un embudo de separación graduado de 1.000 mL.

Paso 5 Realizar tres lavados sucesivos del recipiente de almacenamiento que contenía la muestra, con tres porciones de 10 mL cada una del solvente de extracción. Incorporar dichos lavados en el embudo de separación del Paso 4.

Paso 6 Agregar 120 mL del solvente de extracción en el embudo de separación del Paso 4. Sostenerlo, de modo que los dedos cubran firmemente el tapón. Invertir el embudo y agitarlo suavemente durante dos min. Periódicamente, “ventilar” el embudo abriendo la llave de paso mientras está invertido, para liberar la presión.

Paso 7 Transcurrido dicho tiempo, ubicar el embudo en una base (soporte universal + aro metálico), y permitir la separación de las dos fases. Pasados 15 minutos, drenar la fase inferior acuosa resultante de la primera extracción, en un vaso de precipitados de 2.000 mL, y reservar. Evitar que la fase superior orgánica (solvente) pase al recipiente de recolección de la fase acuosa.

Paso 8 Drenar la fase superior orgánica (solvente de extracción + aceites y grasas), a través de un embudo de filtración por gravedad, que contenga en su interior un cono de papel filtro humedecido con solvente de extracción y 5 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4). Recolectar el extracto filtrado, en un balón de fondo redondo o plano con esmerilado para Soxhlet de 250 mL de capacidad (ver Paso 1 a 3).

Paso 9 Realizar la purga del cono de papel filtro + sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), utilizado en cada extracción, agregando 10 mL del solvente de extracción, y recolectando el filtrado directamente en el balón (ver Paso 1 a 3) que contiene los extractos aceitosos de la muestra.

Paso 10 Retornar la fase inferior acuosa drenada y reservada de la primera extracción (paso 7), al embudo de separación en uso, y repetir el proceso de extracción dos veces más (Paso 6 a 9).

Paso 11 Si se perciben trazas de agua, pequeños grumos coloidales o emulsiones en el extracto final de las tres extracciones sucesivas, adicionar 5 g de Na_2SO_4 al balón y agitar suavemente durante dos minutos. De lo contrario, continuar en el Paso 13.

Paso 12 Filtrar el extracto orgánico + sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) del Paso 11, a través de un embudo de filtración por gravedad, que contenga en su interior un cono de papel filtro humedecido con solvente de extracción y 5 g Na_2SO_4 . Recolectar el filtrado en un vaso de precipitados de 250 mL de capacidad.

Paso 13 Trasvasar el extracto cristalino (solvente de extracción + aceites y grasas) al balón de fondo redondo o plano con esmerilado para Soxhlet de 250 mL de capacidad (ver paso 1 a 3). Enjuagar el vaso de precipitados de 250 mL, con dos porciones de 10 mL cada una del solvente de extracción. Disponer los lavados en el balón que contiene el extracto cristalino de la muestra.

Paso 14

Conectar el balón con el extracto cristalino de la muestra a un sistema de extracción Soxhlet. Abrir el paso del refrigerante, y recuperar por destilación la mayor cantidad del solvente de extracción. Disponer el balón en un horno de secado a $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos horas (o hasta que todo el solvente de extracción se haya evaporado).

Paso 15

Transcurrido dicho tiempo, colocar el balón que contiene el aceite o la grasa remanente en un desecador durante una hora. Finalmente, determinar el peso en gramos del balón + residuo aceitoso, en una balanza analítica de precisión. Registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 2**.

9.6.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular el contenido de aceites y grasas mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg AyG}}{L} = \frac{(A - B) \times 1.000.000}{V}$$

En donde:

A: Peso 2 (balón + residuo aceitoso remanente en muestra) en g.

B: Peso 1 (balón limpio y seco) en g.

V: volumen de muestra (mL).

9.6.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 5520 Oil and Grease. B. Liquid – Liquid, Partition – Gravimetric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

9.7. Determinación de aceites y grasas (AyG) por el método de extracción por Soxhlet

9.7.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de aceites y grasas (AyG) por método de extracción por Soxhlet en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 5520 *Oil and Grease. D. Soxhlet Extraction Method*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.7.2. Aplicación

El método SM 5520 *Oil and Grease. D. Soxhlet Extraction Method*, es aplicable en mayor medida a aguas crudas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales tanto domésticas como industriales.

9.7.3. Definiciones

Extracción Soxhlet: técnica de separación sólido-líquido, implementada de manera regular a nivel de laboratorio, para la extracción y posterior determinación del contenido de materia grasa comprendida en muestras de diferente naturaleza.

9.7.4. Fundamento del método

El aceite y/o la grasa disuelta o emulsionada, se separa de las muestras acuosas por filtración directa, a través de un filtro-trampa que contiene un lecho de diatomáceas y sílice, que por sus propiedades físicas y químicas (tamaño de partícula y polaridad), pueden retener en su estructura compuestos apolares como los lípidos. Posteriormente, el remanente graso retenido en el filtro-trampa, es removido del lecho por medio de un solvente apolar en un equipo de extracción Soxhlet. El residuo aceitoso es cuantificado gravimétricamente, teniendo en cuenta el peso inicial del matraz de recolección del Soxhlet y el volumen de muestra analizado.

Algunos compuestos lipídicos, especialmente los aceites con alto contenido de ácidos grasos insaturados, se oxidan fácilmente. Así, este método incluye precauciones especiales respecto a la temperatura de trabajo y el solvente a utilizar, para minimizar la oxidación de la muestra.

9.7.5. Interferencias y limitaciones

Los disolventes orgánicos tienen la capacidad de diluir no solo el aceite y las grasas, sino también otras sustancias orgánicas. Cualquier sustancia filtrable soluble en el solvente de trabajo (azufre elemental, compuestos aromáticos complejos, hidrocarburos clorados, nitrógeno, algunos colorantes y clorofila), es reportada a través de este método como aceite y grasa contenidos en la muestra. Variables como la velocidad y el tiempo de extracción en el equipo Soxhlet, deben mantenerse según las especificaciones del método, debido a la solubilidad variable de los diferentes compuestos oleosos que pueden estar presentes en las muestras.

9.7.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Guantes para actividad en horno (entre 50 °C y 105 °C)
- Máscara autofiltrante de gases y vapores (media cara o *full face*)
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio



9.7.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g
- Cabina extractora de gases y humos
- Desecador
- Equipo de extracción Soxhlet conformado por: balón de fondo redondo o plano con esmerilado 250 mL (NS 29/32), extractor Soxhlet 100 mL (NS 45/40) y condensador
- Horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C
- Plancha o manta de calentamiento para equipo de extracción Soxhlet
- Sistema de filtración al vacío conformado por: bomba de vacío, Erlenmeyer con desprendimiento lateral de 250 mL y 500 mL y trampa de agua

NOTA 9.7.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

9.7.8. Materiales

- Acople de goma para el ajuste entre el embudo de filtración Büchner y el Erlenmeyer con desprendimiento lateral de 250 mL y 500 mL
- Embudo de filtración Büchner en porcelana, de 350 mL de capacidad
- Papel de filtro de 11 cm de diámetro cuantitativo (Whatman N.º 40 o equivalente)
- Papel de celulosa o equivalente (para la elaboración de cartuchos para extracción en Soxhlet)
- Pinza metálica para cápsula de porcelana
- Varilla de agitación de vidrio
- Vaso de precipitados de 250 mL y 2.000 mL

9.7.9. Reactivos y soluciones

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado
- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Solvente de extracción: n-hexano o éter de petróleo/bencina (entre 60 °C y 80 °C)
- Suspensión de sílica gel-Hyflo® Super-Cel o equivalente ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

9.7.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento analítico, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Acoplar un embudo de filtración Büchner a un sistema de filtración al vacío apagado. Disponer un círculo de papel filtro cuantitativo, en el interior del embudo. Asegurarse de que el papel cubra por completo la totalidad de los orificios de filtración en el fondo del embudo. Encender el sistema de filtración al vacío e iniciar la succión.

Paso 2

Adicionar lentamente 50 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, con el propósito de fijar el papel en el fondo del embudo. Continuar aplicando vacío al sistema.

Paso 3

Agregar de manera controlada y con la ayuda de una varilla de vidrio, 100 mL de la suspensión de silica gel-Hyflo® Super-Cel o equivalente ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), sobre el papel filtro. Verificar que esta cubra por completo la totalidad de la superficie del papel, acomodado previamente en el embudo. Continuar aplicando vacío al sistema.

Paso 4

Adicionar poco a poco 300 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, sobre el papel de filtro que contiene la silica gel-Hyflo® Super-Cel o equivalente (filtro-trampa), para realizar la purga del lecho filtrante. Continuar aplicando vacío al sistema.

Paso 5

Verter lentamente 1.000 mL de muestra previamente homogeneizada y acidificada a $\text{pH} < 2$ (5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por cada litro de muestra), sobre el filtro-trampa, evitando la adición de volúmenes de muestra grandes y poco constantes sobre el sistema. Continuar aplicando vacío al sistema.

Paso 6

Realizar tres lavados sucesivos del recipiente de almacenamiento que contenía la muestra, con tres porciones de 50 mL cada una de agua destilada-desionizada, ultrapura. Vaciar dichos lavados sobre el filtro-trampa. Después de aproximadamente dos min, finalizar la succión.

Paso 7

Disponer cuantitativamente el filtro-trampa dentro de un dedal fabricado a partir de papel de celulosa o equivalente. Realizar la limpieza del embudo Buchner con trozos de papel filtro empapados con el solvente de extracción. Colocar los trozos de papel dentro del dedal y cerrarlo de manera adecuada.

Paso 8

Ubicar el dedal en un horno de secado con control de temperatura entre $103 \text{ }^\circ\text{C}$ y $105 \text{ }^\circ\text{C}$, durante dos h. Transcurrido dicho tiempo, retirarlo y disponerlo en un desecador. Permitir que alcance la temperatura ambiente (50 minutos aproximadamente).

Paso 9

Poner el balón de fondo redondo o plano con esmerilado para Soxhlet, previamente lavado y enjuagado con agua destilada-desionizada, ultrapura, en un horno de secado con control de temperatura entre $103 \text{ }^\circ\text{C}$ y $105 \text{ }^\circ\text{C}$, durante una h.

Paso 10

Retirar el balón del horno con la ayuda de unas pinzas metálicas y pasarlo a un desecador. Permitir que alcance la temperatura ambiente (30 minutos aproximadamente).

Paso 11

Determinar el peso en gramos del balón en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 1**. El manejo del balón debe hacerse usando pinzas metálicas. Después del Paso 9, no debe ser manipulado con las manos.

Paso 12

Introducir el dedal seco (Paso 8) en el cuerpo central del equipo de extracción Soxhlet. Instalar el sistema y abrir el paso del refrigerante.

Paso 13

Realizar la extracción de la fracción aceitosa contenida en el dedal sobre el balón (ver Paso 9 a 11), a razón de 20 ciclos por hora de proceso, durante cuatro horas, o hasta una hora después de que el solvente de extracción presente en la campana del Soxhlet esté totalmente incoloro.

Paso 14

Recuperar por destilación la mayor cantidad del solvente de extracción. Posteriormente, disponer el balón en un horno de secado a $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos horas (o hasta que todo el solvente de extracción se haya evaporado).

Paso 15

Transcurrido dicho tiempo, colocar el balón que contiene el aceite o la grasa remanente en un desecador durante una hora. Finalmente, determinar el peso en gramos del balón + residuo aceitoso remanente en muestra, en una balanza analítica de precisión. Registrar el dato en el formato correspondiente como: **Peso 2**.

9.7.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular el contenido de aceites y grasas mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{mg\ AyG}{L} = \frac{(A - B) \times 1.000.000}{V}$$

En donde:

A: Peso 2 (balón + residuo aceitoso remanente en muestra) en g.

B: Peso 1 (balón limpio y seco) en g.

V: volumen de muestra (mL).

9.7.12. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 5520 Oil and Grease D. Soxhlet Extraction Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

9.8. Determinación de aceites y grasas (AyG) por el método modificado de extracción Soxhlet–AyG retenidos en algodón

9.8.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de aceites y grasas (AyG) retenidos en algodón, por el método modificado de extracción Soxhlet, en distintos tipos de corrientes generadas en plantas de beneficio de aceite de palma, tomando como base el método SM 5520 *Oil and Grease D. Soxhlet Extraction Method*, modificado, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

9.8.2. Aplicación

El método SM 5520 *Oil and Grease D. Soxhlet Extraction Method*, modificado, es aplicable a corrientes líquidas, semisólidas y a emulsiones generadas en las plantas de beneficio de aceite de palma, tales como: condensados de esterilización, lodos provenientes de centrifugas y efluentes totales.

9.8.3. Definiciones

Aceites y grasas retenidos en algodón: procedimiento utilizado para la cuantificación de aceites y grasas presentes en muestras líquidas, semisólidas y en emulsiones, en donde el contenido graso es tratado previamente para quedar atrapado en un medio sólido (algodón).

Extracción Soxhlet: técnica de separación sólido–líquido implementada de manera regular a nivel de laboratorio, para la extracción y posterior determinación del contenido de materia grasa comprendida en muestras de diferente naturaleza.

9.8.4. Fundamento del método

En el método, una muestra emulsificada o con cierto contenido de material graso visible, es secada sobre un sustrato sólido (algodón), para posteriormente ser tratada en un sistema de extracción Soxhlet, en presencia de un solvente apolar (bencina, éter de petróleo o n–hexano). Dicha extracción, da como resultado un remanente oleoso

después de la evaporación del solvente hasta sequedad, que representa gravimétricamente el peso de la matriz oleosa contenida en un volumen (L) o en una cantidad (kg) determinada de la muestra.

9.8.5. Interferencias y limitaciones

Cualquier sustancia filtrable soluble en el solvente de trabajo (azufre elemental, compuestos aromáticos complejos, hidrocarburos clorados, nitrógeno, algunos colorantes y clorofila), es reportada a través de este método como aceite y grasa contenidos en la muestra. Variables como la velocidad y el tiempo de extracción en el equipo Soxhlet, deben mantenerse según las especificaciones del método, debido a la solubilidad variable de los diferentes compuestos oleosos que pueden estar presentes en las muestras.

9.8.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Guantes para labor en horno (entre 50 °C y 105 °C)
- Máscara autofiltrante de gases y vapores (media cara o *full face*)
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

9.8.7. Equipos

- Balanza analítica de precisión $\pm 0,0001$ g
- Cabina extractora de gases y humos
- Desecador
- Equipo de extracción Soxhlet conformado por: balón de fondo redondo o plano con esmerilado 250 mL (NS 29/32), extractor Soxhlet 100 mL (NS 45/40) y condensador
- Horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C
- Plancha o manta de calentamiento para equipo de extracción Soxhlet

NOTA 9.8.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

9.8.8. Materiales

- Algodón
- Cápsula de porcelana de 100 mL de capacidad
- Filtro cualitativo de celulosa cortado en trozos de aproximadamente 3 cm², previamente secado al horno entre 103 °C y 105 °C y pesado en balanza analítica

- Filtro cualitativo de celulosa para el armado de dedales o cartuchos, previamente secado en horno entre 103 °C y 105 °C y pesado en balanza analítica de precisión
- Papel de filtro de 11 cm de diámetro cuantitativo (Whatman N.º 40 o equivalente)
- Pinza metálica para cápsula de porcelana
- Probeta de vidrio de 50 mL de capacidad
- Varilla de agitación de vidrio
- Vaso de precipitados de 250 mL y 2.000 mL

9.8.9. Reactivos y soluciones

- Solvente de extracción: n-hexano o éter de petróleo/bencina (entre 60 °C y 80 °C)

9.8.10. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Disponer una cápsula de porcelana de 100 mL de capacidad, previamente lavada y enjuagada con agua destilada-desionizada, ultrapura, en un horno de secado con control de temperatura a 103 °C y 105 °C durante una hora.

Paso 2

Transcurrido este tiempo, retirar la cápsula del horno y disponerla en un desecador. Permitir que alcance la temperatura ambiente (30 minutos aproximadamente).

Paso 3

Determinar el peso en gramos de la cápsula de porcelana en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato de registro correspondiente como: $P_{\text{Cápsula}}$. Su manejo debe hacerse usando pinzas metálicas, después del Paso 1. No debe ser manipulada con las manos.

Paso 4

Ubicar un filtro cualitativo de celulosa o equivalente, previamente secado y pesado, dentro de la cápsula de porcelana adecuada en el Paso 3. Disponer sobre el filtro la cantidad de algodón necesaria para absorber la muestra líquida, y evitar que esta se adhiera en la superficie de porcelana.

Paso 5

Establecer el peso en gramos del sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: $P_{\text{Sistema-1}}$

Paso 6

Con la ayuda de una probeta de vidrio de 50 mL de capacidad, disponer la muestra previamente homogeneizada a 80 °C directamente sobre el algodón contenido en el sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón. (V_{Muestra} : 50 mL para condensados de esterilización y efluentes totales, y 30 mL para lodos provenientes de centrifugas).

Paso 7

Limpiar las paredes de la probeta con algunos trozos de filtro cualitativo de celulosa de 3 cm² (previamente secados y pesados). Disponer la porción de filtro empleada dentro de la cápsula. Determinar el peso en gramos del sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón + muestra + trozos de filtro, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como : $P_{\text{Sistema-2}}$

Paso 8

Colocar el sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón + muestra + trozos de filtro, en un horno de secado con control de temperatura entre 103 °C y 105 °C, hasta alcanzar peso constante (seis horas aproximadamente).

Paso 9

Transcurrido este tiempo, retirar del horno el sistema anterior con la ayuda de unas pinzas metálicas, y disponerlo en un desecador. Permitir que el sistema alcance la temperatura ambiente (45 minutos aproximadamente).

Paso 10

Determinar el peso en gramos del sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón + muestra + trozos de filtro, a temperatura ambiente, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: $P_{\text{Sistema-3}}$

Paso 11

Separar cuidadosamente el filtro cualitativo + algodón + muestra + trozos de filtro de la cápsula de porcelana. Verificar que no queden fracciones de la muestra adheridas en sus paredes. En caso de presentarse, limpiarla completamente con algunos trozos de filtro cualitativo de celulosa de 3 cm² (previamente secados y pesados). Disponer la porción de filtro empleada sobre la muestra seca.

Paso 12

Elaborar un dedal o cartucho de extracción, envolviendo la muestra seca con el filtro cualitativo que contiene el algodón, la muestra y los trozos de filtro. Cerrar adecuadamente los extremos del mismo.

Paso 13

Disponer un balón de fondo redondo o plano con esmerilado para Soxhlet de 250 mL de capacidad, previamente lavado y enjuagado con agua destilada-desionizada, ultrapura, en un horno de secado con control de temperatura a 103 °C y 105 °C, durante una hora.

Paso 14

Transcurrido dicho tiempo, retirar el balón del horno con la ayuda de unas pinzas metálicas y disponerlo en un desecador. Permitir que alcance la temperatura ambiente (30 minutos aproximadamente).

Paso 15

Determinar el peso en gramos del balón en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: $P_{\text{Balón-1}}$. Su manejo debe hacerse usando pinzas metálicas, después del Paso 13, y no deberá ser manipulado con las manos.

Paso 16

Introducir el dedal seco (Paso 12) en el cuerpo central de un equipo de extracción Soxhlet. Instalar el sistema y abrir el paso del refrigerante.

Paso 17

Realizar la extracción de la fracción aceitosa contenida en el dedal sobre el balón (ver Paso 13 a 15), a razón de 20 ciclos por hora de proceso, durante cuatro horas o hasta una hora después de que el solvente de extracción, presente en la campana del Soxhlet, esté totalmente incoloro.

Paso 18

Recuperar por destilación la mayor cantidad del solvente de extracción. Posteriormente, disponer el balón en un horno de secado a $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante dos horas (o hasta que todo el solvente se haya evaporado).

Paso 19

Transcurrido este tiempo, colocar el balón que contiene el aceite o la grasa remanente en un desecador, durante una hora. Finalmente, determinar el peso en gramos del balón + residuo aceitoso remanente en muestra, en una balanza analítica de precisión, y registrar el dato en el formato correspondiente como: $P_{\text{Balón-2}}$

IMPORTANTE: el secado del sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón + muestra + trozos de filtro, en horno microondas, puede ser una alternativa práctica. Sin embargo, los ciclos de calentamiento aplicados deben ser evaluados periódicamente, con el propósito de evitar afectaciones al sistema de contención de la muestra, y para evaporar totalmente el contenido de agua presente en la misma.

9.8.11. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular el contenido de aceites y grasas en efluentes de planta de beneficio crudos y tratados, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mg AyG}}{L} = \frac{(A - B) \times 1.000.000}{V}$$

Donde:

A: $P_{\text{Balón-2}}$ (balón + residuo aceitoso remanente en muestra) en g.

B: $P_{\text{Balón-1}}$ (balón limpio y seco) en g.

V: volumen de muestra (mL).



Para la determinación del porcentaje de aceite remanente en los efluentes de planta de beneficio, en condensados de esterilización y en lodos provenientes de centrífugas, emplear la Tabla 9.8.1 y las ecuaciones relacionadas a continuación.

Tabla 9.8.1. Tabla de abreviaturas para el cálculo del contenido de aceites en corrientes líquidas, semilíquidas y en emulsiones, generadas en planta de beneficio de palma de aceite.

Variable registrada	Procedimiento	Unidad	Abreviatura
Peso de la cápsula de porcelana vacía (limpia y seca)	Paso 3	g	$P_{\text{Cápsula}}$
Peso del sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón	Paso 5	g	$P_{\text{Sistema-1}}$
Volumen de muestra	Paso 6	mL	V_{Muestra}
Peso del sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón + muestra + trozos de filtro	Paso 7	g	$P_{\text{Sistema-2}}$
Peso del sistema cápsula de porcelana + filtro cualitativo + algodón + muestra + trozos de filtro (seco)	Paso 10	g	$P_{\text{Sistema-3}}$
Peso balón vacío	Paso 15	g	$P_{\text{Balón-1}}$
Peso balón + residuo aceitoso	Paso 19	g	$P_{\text{Balón-2}}$
Peso filtros cualitativos de celulosa cortados en trozos de aproximadamente 3 cm ²	Paso 7 y 11	g	$P_{\text{Filtro-1}}$
Peso filtro cualitativo de celulosa para elaboración de dedal	Paso 4	g	$P_{\text{Filtro-2}}$

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{P_{\text{Agua}}}{P_{\text{Muestra}}} \times 100$$

$$P_{\text{Agua}} = P_{\text{Sistema-2}} - P_{\text{Sistema-3}}$$

$$P_{\text{Muestra}} = P_{\text{Sistema-2}} - (P_{\text{Sistema-1}} + P_{\text{Filtro-1}})$$

En donde:

P_{Agua} : peso de la fracción de agua contenida en la muestra, en g.

P_{Muestra} : peso de la muestra analizada, en g.

Calcular el contenido de aceite en los efluentes líquidos, expresado como porcentaje másico con respecto al contenido de sólidos secos no aceitosos (SSNA) presentes en la muestra, mediante la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{AyG}{SSNA} \times 100$$

$$AyG = P_{\text{Balón-2}} - P_{\text{Balón-1}}$$

$$SSNA = P_{\text{Muestra}} - AyG - P_{\text{Agua}}$$

Calcular el contenido de SSNA en los efluentes líquidos, expresado como porcentaje másico, con respecto a la porción de muestra húmeda de ensayo, mediante la siguiente ecuación:

$$\% = \frac{SSNA}{P_{Muestra}} \times 100$$

$$SSNA = P_{Muestra} - AyG - P_{Agua}$$

En donde

% SSNA: contenido de sólidos secos no aceitosos.

AyG: contenido de aceites y grasas.

$P_{Muestra}$: peso de la muestra analizada, en g.

Para la determinación de la pérdida de aceite con respecto a la cantidad de racimos de fruta fresca (RFF) procesada, se requiere el cálculo de la densidad del efluente, mediante la siguiente ecuación:

$$Densidad\ del\ efluente\ (g \cdot mL^{-1}) = \frac{P_{Muestra}}{V_{Muestra}}$$

En donde

$P_{Muestra}$: peso de la muestra analizada, en g.

$V_{Muestra}$: volumen de la muestra analizada, en mL.

El contenido de aceite en los efluentes también puede ser expresado como una relación del peso a volumen entre el aceite extraído y el volumen inicial de la muestra húmeda de ensayo. Es igual a:

$$\frac{g\ aceite}{L\ efluente} = \frac{Ac}{VMHúmeda}$$

9.8.12. Bibliografía

Cala, S., Yáñez, E., & García, J. A. (2011). Contenido de aceite en condensados de esterilización, lodos provenientes de centrifugas y efluentes totales. En: *Manual de Procedimientos de Laboratorio en Plantas de Beneficio* (pp. 74–78). Bogotá: Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma.

PORIM. (1986). *Palm Oil Factory Process Handbook*. Part III. Laboratory and Milling Control.

CAPÍTULO 10

Colorimetría



Algunos parámetros fisicoquímicos en matrices acuosas pueden ser determinados bajo diferentes metodologías analíticas e instrumentales. La cuantificación resulta ser semejante, y se consideran válidos los resultados obtenidos por los diferentes métodos. Estos difieren en cuanto al número de pasos en el desarrollo analítico, en la cantidad de reactivos por utilizar, en los equipos e instrumentos necesarios, entre otros.

La demanda química de oxígeno (DQO), puede ser establecida a través de un método volumétrico simple, mientras que, para la cuantificación del hierro total en aguas, son necesarios instrumentos de alta resolución como espectrofotómetros de absorción atómica. El presente capítulo trata de simplificar un poco el componente operacional e instrumental, y brinda otro procedimiento para la cuantificación de ambos analitos en diferentes matrices de agua. De manera complementaria, expone las metodologías para la determinación del contenido de silicatos en agua para proceso.

10.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO): método colorimétrico de reflujo cerrado en termorreactor

10.1.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), por el método colorimétrico de reflujo cerrado, en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 5220 *Chemical Oxygen Demand. D. Closed Reflux, Colorimetric Method*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

10.1.2. Aplicación

El método SM 5220 *Chemical Oxygen Demand D. Closed Reflux, Colorimetric Method*, es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales y residuales tanto domésticas como industriales, que presenten una concentración de DQO entre 100 mg O₂·L⁻¹ y 900 mg O₂·L⁻¹

10.1.3. Definiciones

Demanda química de oxígeno (DQO): determina la cantidad de oxígeno que se hace necesario para oxidar toda la materia orgánica presente en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de temperatura, tiempo y agentes químicos oxidantes.

Digestión química de muestras acuosas con alto contenido de materia orgánica: procedimiento mediante el cual las macromoléculas orgánicas (carbohidratos, lípidos y proteínas), presentes en una muestra de agua, son disgregadas hasta obtener una composición más básica de cada uno de sus componentes principales (azúcares simples, ácidos grasos y aminoácidos, respectivamente). Generalmente, este proceso se realiza empleando compuestos altamente ácidos, a temperaturas elevadas.

Espectrofotometría: técnica analítica soportada en la Ley de Beer–Lambert, con la que puede establecerse la medida cuantitativa de la interacción de la radiación ultravioleta (UV), radiación visible (Vis) o radiación infrarroja (IR), con un analito de interés presente en un material, generalmente acuoso.

Ley de Beer–Lambert: relación entre la absorbancia de luz monocromática a una longitud de onda determinada, y la concentración de un analito cromóforo contenido en una solución.

10.1.4. Fundamento del método

En el método, la materia orgánica contenida en una muestra de agua es oxidada por medio de una digestión a reflujo cerrado en presencia de una solución fuertemente ácida (H_2SO_4), con sulfato de mercurio (HgSO_4) (para eliminar las interferencias causadas por los iones cloruro), un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), y gracias a un catalizador de sulfato de plata (Ag_2SO_4). En este proceso, el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) oxida el material orgánico presente en la muestra, lo que resulta en el cambio del estado del cromo, de hexavalente (VI) a trivalente (III). Ambas especies se colorean, y absorben la radiación electromagnética en la región visible del espectro. El ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) lo hace fuertemente en la región de los 400 nm, en donde la absorción del ion crómico (Cr^{3+}) es mucho menor. Este último a su vez, absorbe a 600 nm, en donde la acción del ion dicromato es casi nula.

Para valores de DQO entre $100 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ y $900 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, el aumento del ion Cr^{3+} se determina a una longitud de onda aproximada de 600 nm. Para concentraciones más altas, se recomienda realizar la dilución de la muestra. Se pueden determinar valores de DQO de $90 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ o menos, siguiendo el proceso de la disminución del ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ a una longitud de onda aproximada de 420 nm.

En la práctica, durante el establecimiento de las curvas de calibración para la cuantificación de la DQO, pueden variar las longitudes de onda definidas por el método para el rango alto (600 nm) y bajo (420 nm) de concentración. Dichas variaciones se atribuyen, en principio, al tipo de equipo espectrofotométrico utilizado, al desgaste de la fuente de emisión de luz, al detector o al tipo de celda empleada en la determinación, así como al estado de esta última. Por lo anterior, se recomienda establecer la longitud de onda a la que el patrón de calibración con la concentración más alta de DQO ($900 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), presente la mayor absorbancia (aproximadamente 600 nm). En esta última, se debe fijar la absorbancia de los demás puntos de la calibración.

10.1.5. Interferencias y limitaciones

Los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal no se oxidan en cantidades apreciables, debido en parte, a que se concentran en la fase de vapor y no entran en contacto directo con la solución oxidante. Estos se oxidan con mayor efectividad, cuando se agrega Ag_2SO_4 como catalizador. Sin embargo, el este reacciona con los iones cloruro, bromuro y yoduro presentes en las muestras, produciendo precipitados que son oxidados parcialmente.

Las dificultades causadas por la presencia de los haluros pueden superarse en buena parte, aunque no completamente, por su acomplejamiento antes del proceso de reflujo con sulfato de mercurio (HgSO_4), que forma el haluro mercuríco correspondiente, muy poco soluble en medio acuoso. Si bien el método especifica 1 g de HgSO_4 por cada 50 mL de muestra, puede utilizarse una menor cantidad cuando la concentración de cloruros sea inferior a $2.000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, mientras se mantenga una relación $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$ de 10:1. El método SM 5220 D, no debe ser empleado en muestras de agua que contengan más de $2.000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

El ion nitrito (NO_2^-) tiene una DQO de 1,1 mg de O_2 por cada mg de $\text{NO}_2^- - \text{N}$, pero como las concentraciones de NO_2^- en aguas rara vez son superiores a $1 \text{ mg NO}_2^- - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$ o $2 \text{ mg NO}_2^- - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$, es considerada insignificante y usualmente se ignora. Para evitar interferencias significativas debidas al ion NO_2^- , agregar 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de $\text{NO}_2^- - \text{N}$, presente en el volumen de muestra por analizar. Adicionar la misma cantidad de ácido sulfámico al blanco de reactivos empleado en la metodología.

En este procedimiento se consideran interferencias, todos los compuestos que absorben la luz, que no deben estar presentes en las muestras. Estos incluyen: materia insoluble en suspensión que pueda ser filtrada, y sustratos altamente coloreados.

10.1.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Mascarilla de filtros y cartuchos reemplazables para la protección frente a polvos, neblinas, humos metálicos, gases y vapores
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

10.1.7. Equipos

- Espectrofotómetro o colorímetro para uso a 600 nm y/o 420 nm, con adaptador de acceso para ampolla o tubos de 16 mm, 20 mm o 25 mm, o celdas de vidrio o cuarzo.
- Termoreactor o bloque de calentamiento con orificios para alojar tubos de ensayo de 10 mL, con la capacidad de calentar y mantener la temperatura a $150\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

NOTA 10.1.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

10.1.8. Materiales

- Balones aforados clase A, de 10 mL, 25 mL, 50 mL, 500 mL y 1.000 mL
- Celdas de vidrio óptico o de cuarzo para espectrofotómetro o colorímetro de 10 mm o según indicaciones del proveedor del instrumento
- Frasco lavador
- Gradilla para tubos de ensayo
- Pera de succión para pipetas
- Pipeta automática (transferpipetas), de 1.000 μL (1 mL) y 5.000 μL (5 mL)
- Pipetas volumétricas clase A de 10 mL, 50 mL y 100 mL
- Toallas de papel para limpieza de celdas o tubos (grado espectrofotométrico)
- Tubos para digestión de vidrio borosilicato de 16 mm \times 100 mm, con tapa rosca con empaque de politetrafluoroetileno (PTFE), que soporten temperaturas de hasta de 200 °C

10.1.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Reactivo de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), preparado con una semana de anticipación
- Solución de digestión de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para DQO de rango alto

- Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$) para DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$
- Solución estándar de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$) con una concentración de $1.000 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$

NOTA 10.1.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

10.1.10. Lavado del material para el análisis de DQO

Utilizar jabón libre de fosfatos o neutro, para el lavado del material de vidrio a emplear en el análisis de DQO en aguas. Posteriormente, sumergir el material en la solución para el lavado de material-DQO durante 30 min (ver Capítulo 5). Transcurrido dicho tiempo, retirar el material y enjuagarlo con abundante agua destilada-desionizada, ultrapura. Secar a temperatura ambiente o en horno, y reservar.

10.1.11. Preparación de la curva de calibración

Preparar, como mínimo, cinco estándares de concentración conocida a partir de la solución de ftalato ácido de potasio (KHP) estándar de $1.000 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, para cubrir un rango de concentración entre $100 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ y $900 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabla 10.1.1). Llevar a volumen o al aforo utilizando agua destilada-desionizada ultrapura. Para la elaboración de la curva de calibración a partir de los estándares preparados en el laboratorio, utilizar los mismos volúmenes de reactivos, tubos, y el procedimiento de digestión descrito para la lectura de las muestras en el numeral 10.1.14 PROCEDIMIENTO. Las curvas de calibración deben ser lineales, y el R^2 tiene que ser mayor o igual a 0,995.

Para instrumentos que no realicen de manera automática el autoguardado de las curvas de calibración generadas, se recomienda tabular el valor de la concentración de los estándares utilizados para la generación de la curva y la absorbancia obtenida durante la lectura de cada uno de estos. Presentar los valores de las coordenadas “X” (concentración) y “Y” (absorbancia) en un gráfico de dispersión en Excel, y establecer en el mismo la ecuación de la recta ($Y = mX + b$) y el valor del coeficiente de determinación o R^2 . Si este último es $\geq 0,995$, la curva de calibración resulta apta para realizar la determinación de la DQO en aguas, si es $< 0,995$ se rechaza.

Tabla 10.1.1. Preparación de la curva de calibración, para la determinación de la DQO en aguas con un rango alto de concentración

Concentración de la solución de ftalato ácido de potasio (KHP) estándar	Volumen de alícuota (mL)	Volumen de aforo-matraz volumétrico clase A (mL)	Concentración final ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
1.000 $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$	1	10	100
	3	10	300
	5	10	500
	7	10	700
	9	10	900



10.1.12. Blancos de reactivos y patrones

Emplear agua destilada-desionizada, ultrapura, para la generación del blanco de reactivos de la metodología. De manera adicional, se recomienda analizar un patrón de concentración conocida (solución estándar de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$)-DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2 \cdot L^{-1}$), para evaluar la técnica, la calidad de los reactivos y la veracidad de los resultados. Aplicar el mismo procedimiento analítico que se describe para las muestras en el numeral 10.1.14, al blanco de reactivos y al patrón de concentración de DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2 \cdot L^{-1}$.

10.1.13. Lectura del conjunto de muestras

Realizar la lectura de las muestras iniciando por el blanco de reactivos. En seguida, determinar la concentración de la solución estándar de ftalato ácido de potasio ($C_8H_5KO_4$)-DQO teórica de $500 \text{ mg O}_2 \cdot L^{-1}$. Reportar el valor estimado para el estándar, en el debido formato para la captura de resultados.

Evitar el uso de celdas de vidrio óptico o de cuarzo en mal estado, que presenten rayones o que se encuentren fracturadas. Hacer la limpieza de las celdas, utilizando detergente neutro o desengrasante industrial y un cepillo de cerdas suaves; lavar con abundante agua del grifo, sumergirlas en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50 % durante 15 minutos; finalmente, purgarlas con agua destilada-desionizada, ultrapura. Dejarlas secar a temperatura ambiente.

PRECAUCIÓN: realizar con cuidado la adición del reactivo ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) al blanco del método, al patrón de reactivos y a las muestras, por la reacción exotérmica elevada (generación de calor) y la producción de vapores altamente corrosivos. Hacerlo lentamente por las paredes del tubo de digestión, NUNCA directamente sobre las soluciones acuosas.

10.1.14. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Precalentar el termoreactor para DQO a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Paso 2

Blanco del método: transferir una alícuota de 3 mL de agua destilada-desionizada, ultrapura, a un tubo de digestión. Adicionar 2 mL de la solución de digestión de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Agregar 4 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Tapar y agitar cuidadosamente.

Paso 3

Patrón de reactivos: Transferir una alícuota de 3 mL del patrón de ftalato ácido de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$)—DQO teórica de $500\text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ a un tubo de digestión. Adicionar 2 mL de la solución de digestión de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Agregar 4 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Tapar y agitar cuidadosamente.

Paso 4

Muestras: transferir una alícuota de 3 mL de la muestra (entero o diluida) a un tubo de digestión. Adicionar 2 mL de la solución de digestión de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Agregar 4 mL del reactivo de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Tapar y agitar cuidadosamente.

Paso 5

Hacer la digestión del Blanco del método, del Patrón de reactivos y de las Muestras, en el equipo termoreactor precalentado a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante un periodo cronometrado de dos horas.

Paso 6

Transcurrido dicho intervalo de tiempo, apagar y desconectar el equipo. Dejar los tubos de digestión en el interior del termoreactor por un plazo de 50 minutos. Posteriormente, disponer los tubos en una gradilla, y dejar enfriar a temperatura ambiente durante una hora (no utilizar ventiladores ni aire acondicionado para acelerar el proceso).

Paso 7

Encender el equipo (espectrofotómetro o colorímetro), 15 minutos antes de llevar a cabo la determinación de la absorbancia y/o de la concentración de la DQO en el blanco del método, en el patrón de reactivos y en las muestras.

Paso 8

Opción 1: realizar la lectura directa de la concentración de la DQO como $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, en el patrón de reactivos y en las muestras, mediante un espectrofotómetro o colorímetro, empleando para tal fin la curva de calibración preestablecida por el laboratorio en el instrumento. Utilizar celdas de vidrio óptico o de cuarzo de 10 mm para tal propósito. Registrar el dato en el formato correspondiente.

Paso 9

Opción 2: empleando la ecuación de la curva de calibración desarrollada en Excel (ver sección 10.1.11), determinar la concentración de la DQO como $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, a partir de la absorbancia registrada en el espectrofotómetro o colorímetro durante el análisis del patrón de reactivos y de las muestras, y el despeje de la variable "X" de la ecuación de la recta obtenida en la calibración (ver sección 10.1.15. Cálculos).

10.1.15. Cálculos

NOTA 10.1.3: para calcular el valor real de la concentración de la DQO en una muestra de agua, tener en cuenta la dilución realizada de la misma (si se hizo necesaria), y el factor de dilución (FD) correspondiente (ver Capítulo 1).

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de la DQO mediante la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b$$

$$X = \frac{Y - b}{m} \times \text{FD}$$

En donde:

Y: valor de la absorbancia registrada por el instrumento en la medición de la muestra.

X: concentración de la DQO como $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

b: intercepto de la recta obtenida en la calibración.

m: pendiente de la recta obtenida en la calibración.

FD: factor de dilución.

NOTA 10.1.4: realizar la lectura de las muestras por duplicado. Las que no son del todo homogéneas requieren determinaciones por triplicado, que no difieran en más de 5 % en su medida. Concentraciones menores a $25 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, se consideran más cualitativas que cuantitativas.

10.1.16. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 5220 Chemical Oxygen Demand. D. Closed Reflux, Colorimetric Method, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

10.2. Determinación del contenido de hierro total: método de la fenantrolina

10.2.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación del contenido de hierro total en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 3500-Fe B, *Phenantroline Method* del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

10.2.2. Aplicación

El método SM 3500-Fe B. *Phenantroline Method*, es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales tanto domésticas como industriales.

10.2.3. Definiciones

Hierro total: es el contenido total cuantificable de hierro (Fe), en una matriz determinada de análisis. Contempla el Fe presente en forma libre, y combinado con materia orgánica e inorgánica.

10.2.4. Fundamento del método

El hierro (Fe) es el primer elemento del grupo VIII de la tabla periódica. Tiene un número y peso atómico de 26 y 55,85, respectivamente, y valencias comunes de 2 y 3 (y ocasionalmente de 1, 4 y 6). La abundancia promedio del Fe en la corteza terrestre es de 6,22 %. En suelos, los rangos van de 0,5 % a 4,3 %. En arroyos, su concentración es cercana a 0,7 mg Fe·L⁻¹, y en aguas subterráneas de 0,1 mg Fe·L⁻¹ a 10 mg Fe·L⁻¹. Se encuentra en los minerales hematita, magnetita, taconita y pirita. Es ampliamente utilizado en acero y en otras aleaciones.

En aguas, la solubilidad del ion ferroso (Fe⁺²) es determinada por la concentración de carbonatos. Debido a que el agua subterránea es a menudo anóxica, cualquier fracción de hierro soluble en ella está generalmente en estado ferroso. Durante la exposición al aire o gracias a la adición de oxidantes, el hierro ferroso se oxida al estado férrico (Fe⁺³), y puede hidrolizarse para formar óxido férrico hidratado, insoluble, rojo.

En ausencia de iones formadores de complejos, el hierro férrico no es significativamente soluble a menos de que el pH sea muy bajo. Los niveles elevados de hierro en el agua pueden causar manchas en la plomería, lavandería y utensilios de cocina, y pueden impartir sabores y colores objetables a los alimentos. El nivel recomendado para las aguas de riego, por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, es de $5 \text{ mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$.

En el método, el contenido total de hierro se disuelve y se reduce a estado ferroso, por ebullición con ácido clorhídrico (HCl) y clorhidrato de hidroxilamina ($\text{HONH}_2\cdot\text{HCl}$). Posteriormente, la solución se trata con 1,10-fenantrolina monohidrato ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) a un pH entre 3,2 y 3,3. Tres moléculas de fenantrolina, quelatan cada átomo de hierro ferroso para formar un complejo naranja-rojizo. La solución coloreada obedece a la Ley de Beer-Lambert. Un pH entre 2,9 y 3,5, asegura un rápido desarrollo de la tonalidad en presencia de un exceso de fenantrolina. Los estándares de color son estables al menos seis meses.

En la práctica, durante el establecimiento de la curva de calibración para la cuantificación de hierro total en agua, la longitud de onda definida por el método para la cuantificación del analito (510 nm) puede variar. Dicha variación se atribuye, en principio, al tipo de equipo espectrofotométrico utilizado, al desgaste de la fuente de emisión de luz, al detector o al tipo de celda empleada en la determinación, así como al estado de esta última. Por lo anterior, se recomienda establecer la longitud de onda a la que el patrón de calibración con la concentración más alta de hierro ($5 \text{ mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$), presente la mayor absorbancia (aproximadamente 510 nm). En esta última longitud de onda, se debe determinar la absorbancia de los demás puntos de la calibración.

10.2.5. Interferencias y limitaciones

En el grupo de sustancias que interfieren con el desarrollo de la metodología, se encuentran los agentes oxidantes fuertes, el cianuro, el nitrito y los fosfatos (polifosfatos más que el ortofosfato). También, el cromo y el zinc en concentraciones superiores a 10 veces la del hierro; el cobalto y el cobre en niveles mayores a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y el níquel en exceso de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El bismuto, cadmio, mercurio, molibdato y la plata precipitan la fenantrolina.

La ebullición inicial con ácido clorhídrico convierte las polifosfatos en ortofosfatos, y elimina el cianuro y el nitrito que de una u otra manera interfieren. Agregar un exceso de hidroxilamina, suprime los errores causados por concentraciones excesivas de reactivos oxidantes fuertes. La adición de fenantrolina en abundancia, elimina los errores causados por altas concentraciones de especies químicas fuertemente oxidantes.

Si hay cantidades visibles o considerables de color o materia orgánica, puede ser necesario evaporar la muestra, moler suavemente el residuo y disolverlo de nuevo en ácido. La calcinación debe llevarse a cabo en crisoles de sílice o de porcelana, que previamente hayan sido hervidos por varias horas en HCl 6,0 N. Cantidades excesivas de materia orgánica en las muestras, requieren un proceso de digestión antes del uso del procedimiento de extracción. Concentraciones de $0,01 \text{ mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ disuelto o total, pueden ser determinadas utilizando celdas de 5 cm de paso óptico.

10.2.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo

- Mascarilla de filtros y cartuchos reemplazables para la protección frente a polvos, neblinas, humos metálicos, gases y vapores
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

10.2.7. Equipos

- Espectrofotómetro o colorímetro para uso a 510 nm, con adaptador de acceso para ampolla o tubos de 16 mm, 20 mm o 25 mm, o celdas de vidrio o cuarzo.
- Plancha de calentamiento.

NOTA 10.2.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

10.2.8. Materiales

- Balones aforados clase A, de 10 mL, 25 mL, 50 mL, 500 mL y 1.000 mL
- Celdas de vidrio óptico o de cuarzo para espectrofotómetro o colorímetro, de 10 mm o según indicaciones del proveedor del instrumento
- Frasco lavador
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL, de boca ancha
- Pera de succión para pipetas
- Perlas de ebullición de vidrio
- Pipeta automática (transferpipetas) de 1.000 μL (1 mL) y 5.000 μL (5 mL)
- Pipetas volumétricas clase A de 10 mL, 50 mL y 100 mL
- Toallas de papel para limpieza de celdas o tubos (grado espectrofotométrico)
- Tubos para digestión de vidrio borosilicato de 16 mm \times 100 mm, con tapa rosca con empaque de politetrafluoroetileno (PTFE), que soporten temperaturas de hasta de 200 °C

10.1.9. Reactivos y soluciones

- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado: que contenga menos de 0,5 ppm de hierro (Fe)
- Agua destilada-desionizada, ultrapura
- Solución *buffer* de acetato de amonio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$)–Fe total
- Solución de acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)–Fe total
- Solución de fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)–Fe total
- Solución de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)–Fe total
- Solución de lavado para material–Fe total

- Solución patrón de hierro (1.000 mg Fe·L⁻¹)
- Solución estándar de hierro–concentración teórica de 3 mg Fe·L⁻¹

NOTA 10.2.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

10.2.10. Lavado del material para el análisis de hierro total

Utilizar jabón libre de fosfatos o jabón neutro, para el lavado del material de vidrio a ser empleado en el análisis de hierro total en aguas. Sumergir el material en la solución para el lavado de material–hierro total durante 30 minutos (ver Capítulo 5). Transcurrido dicho tiempo, retirar el material y enjuagarlo con abundante agua destilada–desionizada, ultrapura. Secar a temperatura ambiente o en horno, y reservar.

10.2.11. Preparación de la curva de calibración

Preparar una solución madre de trabajo con una concentración de 10 mg Fe·L⁻¹, a partir de la solución patrón de hierro de 1.000 mg Fe·L⁻¹, así:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

$$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i}$$

En donde:

C_i: concentración inicial de la solución patrón de hierro (1.000 mg Fe·L⁻¹).

V_i: volumen inicial de la alícuota o porción de solución patrón de hierro (1.000 mg Fe·L⁻¹), que debe ser tomada para la preparación de la solución madre de trabajo de 10 mg Fe·L⁻¹ (mL).

C_f: concentración final de la solución madre de trabajo, con una de 10 mg Fe·L⁻¹.

V_f: volumen final de aforo (mL).

Preparar, como mínimo, seis estándares de concentración conocida a partir de la solución madre de trabajo de hierro (10 mg Fe·L⁻¹), para cubrir un rango de concentración entre 0,2 mg Fe·L⁻¹ y 8 mg Fe·L⁻¹ (Tabla 10.2.1). Llevar a volumen o al aforo utilizando agua destilada–desionizada ultrapura. Para la elaboración de la curva de calibración, a partir de los estándares preparados en el laboratorio, utilizar los mismos volúmenes de reactivos y el procedimiento descrito para la lectura de las muestras en el numeral 10.2.14. PROCEDIMIENTO. Las curvas de calibración deben ser lineales, y el R² mayor o igual a 0,995.

Para instrumentos que no realicen de manera automática el autoguardado de las curvas de calibración generadas, se recomienda tabular el valor de la concentración de los estándares utilizados para su generación y la absorbancia obtenida durante la lectura de cada uno de estos. Presentar los valores de las coordenadas “X” (concentración) y “Y” (absorbancia) en un gráfico de dispersión en Excel, y determinar en el mismo la ecuación de la recta (Y = mX + b) y el valor del coeficiente de determinación o R². Si dicho valor es ≥ 0,995, la curva de calibración resulta apta para realizar la determinación de hierro total en agua; si es < 0,995 se rechaza.

Tabla 10.2.1. Preparación de la curva de calibración, para la determinación del contenido de hierro total en agua

Concentración de la solución madre de trabajo (mg Fe·L ⁻¹)	Volumen de alícuota (mL)	Volumen de aforo–matraz volumétrico clase A (mL)	Concentración final (mg Fe·L ⁻¹)
10 mg Fe·L ⁻¹	0,2	10	0,2
	0,8	10	0,8
	1,5	10	1,5
	3	10	3
	5	10	5
	8	10	8

10.2.12. Blancos de reactivos y patrones

Emplear agua destilada–desionizada, ultrapura, para la generación del blanco de reactivos de la metodología. De manera adicional, se recomienda analizar un patrón de concentración conocida (solución estándar de hierro–concentración teórica de 3 mg Fe·L⁻¹), para evaluar la técnica, la calidad de los reactivos y la veracidad de los resultados. Aplicar el mismo procedimiento analítico que se describe para las muestras en el numeral 10.2.14, al blanco de reactivos y al patrón de concentración de teórica de 3 mg Fe·L⁻¹.

10.2.13. Lectura del conjunto de muestras

Realizar la lectura de las muestras iniciando por el blanco de reactivos. Luego, determinar la concentración de la solución estándar de hierro–concentración teórica de 3 mg Fe·L⁻¹. Reportar el valor estimado para el estándar por el método, en el debido formato para la captura de resultados.

Evitar el uso de celdas de vidrio óptico o de cuarzo en mal estado, que presenten rayones o que se encuentren fracturadas. Hacer la limpieza de las mismas utilizando detergente neutro o desengrasante industrial, y un cepillo de cerdas suaves. Lavarlas con abundante agua del grifo, sumergirlas en una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 50 % durante 15 minutos, y finalmente purgarlas con agua destilada–desionizada, ultrapura. Dejarlas secar a temperatura ambiente.

10.2.14. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Paso 1

Transferir una alícuota de 50 mL de la muestra, previamente homogeneizada, a un Erlenmeyer de 250 mL. Si este volumen de muestra contiene más de 200 µg de hierro, se recomienda utilizar una porción más pequeña medida con precisión, y diluida a 50,0 mL con agua destilada-desionizada, ultrapura.

Paso 2

Adicionar 2 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado, y 1 mL de la solución de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) para Fe total. Añadir unas cuantas perlas de vidrio, y calentar hasta ebullición en una plancha de calentamiento.

Paso 3

Para asegurar la disolución total del hierro contenido en la muestra, continuar hirviendo la solución hasta que el volumen de la misma se reduzca a 15 mL o 20 mL. Dejar enfriar a temperatura ambiente.

Paso 4

Introducir la solución a un balón aforado clase A, de 50 mL o 100 mL. Agregar 10 mL de la solución amortiguadora (*buffer*) de acetato de amonio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 / \text{CH}_3\text{COOH}$) para Fe total, y 4 mL de la solución de fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) para Fe total.

Paso 5

Diluir hasta la marca de aforo del balón con agua destilada-desionizada, ultrapura. Mezclar bien y dejar en reposo por un tiempo mínimo de 10 minutos, para obtener el máximo desarrollo de color en la solución.

Paso 6

Opción 1: realizar la lectura directa de la concentración de hierro total como $\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$, en el patrón de reactivos y en las muestras, mediante un espectrofotómetro o colorímetro, empleando la curva de calibración preestablecida por el laboratorio en el instrumento. Utilizar celdas de vidrio óptico o de cuarzo de 10 mm para tal propósito. Registrar el dato en el formato correspondiente.

Paso 7

Opción 2: usando la ecuación de la curva de calibración desarrollada en Excel (ver sección 10.2.11), determinar la concentración de hierro total como $\text{mg Fe}\cdot\text{L}^{-1}$, a partir de la absorbancia registrada en el espectrofotómetro o colorímetro, durante el análisis del patrón de reactivos y de las muestras, y el despeje de la variable "X" de la ecuación de la recta obtenida en la calibración (ver 10.2.15. Cálculos).

10.2.15. Cálculos

NOTA 10.2.3: para calcular el valor real de la concentración de hierro total en una muestra de agua, tener en cuenta la dilución realizada de la misma (si se hizo necesaria), y el factor de dilución (FD) correspondiente (ver Capítulo 1).

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de hierro total mediante la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b$$

$$X = \frac{Y - b}{m} \times \text{FD}$$

En donde:

Y: valor de la absorbancia registrada por el instrumento en la medición de la muestra.

X: concentración de hierro total como mg Fe·L⁻¹.

b: intercepto de la recta obtenida en la calibración.

m: pendiente de la recta obtenida en la calibración.

FD: factor de dilución.

NOTA 10.2.4: realizar la lectura de las muestras por duplicado. Las que no son del todo homogéneas requieren determinaciones por triplicado, que no difieran en más de 5 % en su medida.

10.2.16. Bibliografía

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 3500–Fe B. Phenantroline Method, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

10.3. Determinación del contenido de sílice: método de silicomolibdato

10.3.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de sílice como SiO_2 en distintos tipos de agua, tomando como documento base el método SM 4500– SiO_2 C. *Molybdosilicate Method*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

10.3.2. Aplicación

El método SM 4500– SiO_2 C. *Molybdosilicate Method*, es aplicable a aguas tratadas para uso doméstico e industrial.

10.3.3. Definiciones

Sílice en aguas: durante el proceso de degradación natural de algunos materiales minerales, el silicio pasa a las aguas en forma de partículas en suspensión, como ácidos silícicos o como iones silicatos. A nivel industrial, el uso de agua con altos niveles de sílice es un inconveniente cuando se emplea para la generación de vapor en calderas. La sílice es parcialmente soluble en el vapor de agua, y se deposita de manera gradual en los componentes de las turbinas del sistema generador de calor. De esta manera, se forman depósitos de silicatos magnésicos o cálcicos, o de sílice, que causan grietas, roturas y abrasiones en los elementos metálicos de las calderas.

10.3.4. Fundamento del método

El silicio no se encuentra de manera elemental o libre en la naturaleza, sino como óxidos (SiO_2) en distintas variedades de cuarzos cristalinos (cuarzo, cristal de roca, amatista, etc.) y microcristalinos (pedernal (*flint*), sílex (*chert*), jaspe (*jasper*), etc.). Se halla en combinación con otros elementos en forma de silicatos (feldespato, hornblenda, mica, amianto y otros minerales de arcilla), y en rocas como el granito, el basalto y el esquisto. A nivel de laboratorio, el silicio se reporta, generalmente, como sílice (SiO_2) cuando se analiza en rocas, sedimentos, suelos o agua. La abundancia promedio de esta en los diferentes tipos de rocas es del 7 % al 80 %, en suelos del 50 % al 80 %, y en aguas superficiales y subterráneas $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sus formas acuosas comunes de son: H_4SiO_4 (ácido ortosilícico) y H_3SiO_4^- (ortosilicato de trihidrógeno).

En la metodología, el molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) a un pH de aproximadamente 1,2, reacciona con la sílice y cualquier fosfato presente en la muestra para producir heteropoliácidos. Al agregar ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) a la solución, se degrada el ácido molibdofosfórico, pero no el molibdosilícico. Incluso, si se sabe que el grupo funcional fosfato está ausente, la adición de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ es altamente deseable y un paso obligatorio en este método. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de sílice “reactiva al molibdato”.

En la práctica, durante el establecimiento de la curva de calibración para la cuantificación de sílice como SiO_2 en agua, la longitud de onda definida por el método para la cuantificación del analito (410 nm) puede variar. Dicha variación se atribuye, en principio, al tipo de equipo espectrofotométrico utilizado, al desgaste de la fuente de emisión de luz, al detector o al tipo de celda empleada en la determinación, así como al estado de esta última. Por lo anterior, se recomienda establecer la longitud de onda a la que el patrón de calibración con la concentración más alta de sílice como SiO_2 (20 mg $\text{SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), presente la mayor absorbancia (aproximadamente 410 nm). En esta última longitud de onda, se debe determinar la absorbancia de los demás puntos de la calibración.

10.3.5. Interferencias y limitaciones

Debido a que el material de vidrio y los reactivos pueden aportar sílice, se debe evitar usar elementos de cristal tanto como sea posible. La determinación de un blanco fotométrico se hace para corregir los aportes de sílice por el material implementado en la determinación y/o por el uso de reactivos con bajo contenido de sílice. En el método interfieren taninos, altas concentraciones de hierro, color, turbidez, sulfuros y fosfatos. El tratamiento con ácido oxálico elimina la interferencia del fosfato y disminuye la de los taninos.

10.3.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Mascarilla de filtros y cartuchos reemplazables para la protección frente a polvos, neblinas, humos metálicos, gases y vapores
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

10.3.7. Equipos

- Espectrofotómetro o colorímetro para uso a 410 nm con adaptador de acceso para ampolla o tubos de 16 mm, 20 mm o 25 mm, o celdas de vidrio o cuarzo.
- Plancha de calentamiento.

NOTA 10.3.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

10.3.8. Materiales

- Balones aforados clase A de plástico, de 10 mL, 25 mL, 50 mL, 500 mL y 1.000 mL
- Cápsula de platino de 100 mL de capacidad
- Celdas de vidrio óptico o de cuarzo para espectrofotómetro o colorímetro de 10 mm, o según indicaciones del proveedor del instrumento
- Frasco lavador
- Pera de succión para pipetas
- Pipeta automática (transferpipetas) de 1.000 μL (1 mL) y 5.000 μL (5 mL)
- Pipetas volumétricas clase A 10 mL, 50 mL y 100 mL
- Toallas de papel para limpieza de celdas o tubos (grado espectrofotométrico)
- Tubos Nessler emparejados, de 50 mL, de forma alta
- Vasos de precipitados en plástico de 100 mL

NOTA 10.3.2: debido a que tanto el material del que están constituidos los elementos de vidrio para uso en laboratorio (óxidos de silicio y boro–Borosilicato) como ciertos reactivos, pueden aportar sílice a las muestras, se debe evitar en lo posible el empleo de material de vidrio y utilizar reactivos con bajo contenido en sílice.

10.3.9. Reactivos y soluciones

- Agua destilada–desionizada, ultrapura
- Bicarbonato de sodio (NaHCO_3) en polvo
- Reactivo de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)–sílice
- Solución de ácido clorhídrico (HCl) 1+1
- Solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)–sílice
- Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N
- Solución estándar de sílice–concentración teórica de 10 $\text{mg SiO}_2\cdot\text{L}^{-1}$
- Solución para el lavado de material–sílice
- Solución patrón de sílice como SiO_2 (1.000 $\text{mg SiO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)

NOTA 10.3.3: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

10.3.10. Lavado del material para el análisis de sílice

Utilizar jabón libre de fosfatos o neutro, para el lavado del material de vidrio a ser empleado en el análisis de sílice en agua. Sumergir el material en la solución para el lavado de material–sílice durante 30 min (ver Capítulo 5). Transcurrido dicho tiempo, retirar el material y enjuagarlo con abundante agua destilada–desionizada, ultrapura. Secar a temperatura ambiente o en horno, y reservar.

10.3.11. Preparación de la curva de calibración

Preparar una solución madre de trabajo con una concentración de $20 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, a partir de la solución patrón de sílice como SiO_2 de $1.000 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, así:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

$$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i}$$

En donde:

C_i : concentración inicial de la solución patrón de sílice como SiO_2 ($1.000 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

V_i : volumen inicial de la alícuota o porción de solución patrón de sílice como SiO_2 ($1.000 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), que debe ser tomada para la preparación de la solución madre de trabajo de $20 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (mL).

C_f : concentración final de la solución madre de trabajo, con una de $20 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

V_f : volumen final de aforo (mL).

Preparar como mínimo, seis estándares de concentración conocida a partir de la solución madre de trabajo de sílice como SiO_2 ($20 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), para cubrir un rango de concentración entre $4 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ y $25 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (Tabla 10.3.1). Llevar a volumen o al aforo utilizando agua destilada-desionizada ultrapura. Para la elaboración de la curva de calibración, a partir de los estándares preparados en el laboratorio, emplear los mismos volúmenes de reactivos y el procedimiento descrito para la lectura de las muestras en el numeral 10.3.14 Procedimiento. Las curvas de calibración deben ser lineales, y el R^2 mayor o igual a 0,995.

Para instrumentos que no realicen de manera automática el autoguardado de las curvas de calibración generadas, se recomienda tabular el valor de la concentración de los estándares utilizados para la generación de la curva de calibración, y la absorbancia obtenida durante la lectura de cada uno de estos. Presentar los valores de las coordenadas "X" (concentración) y "Y" (absorbancia) en un gráfico de dispersión en Excel, y determinar en el mismo la ecuación de la recta ($Y = mX + b$) y el valor del coeficiente de determinación o R^2 . Si este último es $\geq 0,995$, la curva de calibración resulta apta para realizar la determinación de sílice como SiO_2 en agua, si es $< 0,995$ se rechaza,

Tabla 10.3.1. Preparación de la curva de calibración para la determinación del contenido de sílice como SiO_2 en aguas

Concentración de la solución madre de trabajo ($\text{mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	Volumen de alícuota (mL)	Volumen de aforo-matriz volumétrico clase A (mL)	Concentración final ($\text{mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)
20 $\text{mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	2	10	4
	4	10	8
	6	10	12
	7,5	10	15
	9	10	18
	10	10	20

10.3.12. Blancos de reactivos y patrones

Emplear agua destilada–desionizada, ultrapura, para la generación del blanco de reactivos de la metodología. De manera adicional, se recomienda analizar un patrón de concentración conocida (solución estándar de sílice –concentración teórica de $10 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), para evaluar la técnica, la calidad de los reactivos y la veracidad de los resultados. Aplicar el mismo procedimiento analítico que se describe para las muestras en el numeral 10.3.14, al blanco de reactivos y al patrón de concentración teórica de $10 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

10.3.13. Lectura del conjunto de muestras

Realizar la lectura de las muestras iniciando por el blanco de reactivos. Luego, determinar la concentración de la solución estándar de sílice–concentración teórica de $10 \text{ mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Reportar el valor estimado para el estándar por el método, en el debido formato para la captura de resultados.

NOTA 10.3.4: evitar el uso de celdas de vidrio óptico o de cuarzo en mal estado, que presenten rayones o que se encuentren fracturadas. Hacer la limpieza de las celdas, utilizando detergente neutro o desengrasante industrial, y un cepillo de cerdas suaves. Lavarlas con abundante agua del grifo, sumergirlas en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50 % durante 15 minutos, y finalmente purgarlas con agua destilada–desionizada, ultrapura. Dejarlas secar a temperatura ambiente.

10.3.14. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

Tratamiento preliminar para llevar toda la sílice presente en una muestra de agua a su forma reactiva al molibdato de amonio. Para determinar el contenido total de sílice como SiO_2 presente en una muestra de agua, tomar 50 mL de muestra filtrada o una alícuota de muestra llevada a 50 mL con agua destilada–desionizada, ultrapura, y disponerla en una cápsula de platino de 100 mL de capacidad. Agregar 200 mg de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), y sumergir la muestra en un baño de vapor por una hora. Posteriormente, enfriar a temperatura ambiente y agregar lentamente y con agitación, 2,4 mL de solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N. Enseguida, transferir cuantitativamente a un balón aforado clase A de plástico, de 50 mL, y llevar a volumen utilizando agua destilada–desionizada, ultrapura.

Paso 1

A 50 mL de muestra filtrada (o a una porción de muestra diluida a 50 mL), contenidos en un vaso de precipitados plástico de 100 mL, agregar de manera rápida 1 mL de solución de ácido clorhídrico (HCl) 1+1, y 2 mL del reactivo d molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)–sílice.

Paso 2

Mezclar invirtiendo asl menos seis veces, y dejar reposar de cinco a 10 minutos. Transcurrido dicho tiempo, añadir 2 mL de la solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)–sílice, e incorporar bien.

Paso 3

Opción 1: realizar la lectura directa de la concentración de sílice como $\text{mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ en el patrón de reactivos y en las muestras, mediante un espectrofotómetro o colorímetro, empleando la curva de calibración preestablecida por el laboratorio en el instrumento. Utilizar celdas de vidrio óptico o de cuarzo de 10 mm para tal propósito. Registrar el dato en el formato correspondiente.

Paso 4

Opción 2: utilizando la ecuación de la curva de calibración desarrollada en Excel (ver sección 10.3.11), determinar la concentración de sílice como $\text{mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ a partir de la absorbancia registrada en el espectrofotómetro o colorímetro, durante el análisis del patrón de reactivos y de las muestras, y el despeje de la variable "X" de la ecuación de la recta obtenida en la calibración (ver sección 10.3.15. Cálculos).

NOTA 10.3.5: realizar la lectura del color después de dos minutos y antes de 15 minutos, midiendo el tiempo desde la adición de la solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)–sílice (Paso 2).

Si se utiliza el procedimiento anteriormente descrito con las muestras, añadir a los estándares (ver sección 10.3.11), que serán empleados para la elaboración de las curvas de calibración (aproximadamente 45 mL de volumen total), 200 mg de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y 2,4 mL de solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N, para compensar tanto la ligera cantidad de sílice introducida por los reactivos, como el efecto de la sal en la intensidad del color. Diluir hasta 50,0 mL, e iniciar en el Paso 1 del numeral 10.3.14.

10.3.15. Cálculos

NOTA 10.3.6: para calcular el valor real de la concentración de sílice como SiO_2 en una muestra de agua, tener en cuenta la dilución realizada de la misma (si se hizo necesaria), y el factor de dilución (FD) correspondiente (ver Capítulo 1).

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de sílice como SiO_2 mediante la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b$$

$$X = \frac{Y - b}{m} \times \text{FD}$$

En donde:

Y: valor de la absorbancia registrada por el instrumento en la medición de la muestra.

X: concentración de sílice como $\text{mg SiO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

b: intercepto de la recta obtenida en la calibración.

m: pendiente de la recta obtenida en la calibración.

FD: factor de dilución.

NOTA 10.3.7: realizar la lectura de las muestras por duplicado. Las que no son del todo homogéneas, requieren determinaciones por triplicado, que no difieran en más de 5 % en su medida.

10.3.16. Referencias

APHA, AWWA, & WEF (2017). 4500-SiO₂ C. Molybdosilicate Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

10.4. Determinación del contenido de fósforo total como ortofosfatos por digestión ácida: método del ácido ascórbico

10.4.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación del contenido de fósforo total como ortofosfatos en distintos tipos de agua, tomando como base el método SM 4500-P E. *Acid Ascorbic Method* del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

10.4.2. Aplicación

El método SM 4500-P E. *Acid Ascorbic Method*, es aplicable a aguas crudas, subterráneas, superficiales, tratadas, potabilizadas y residuales tanto domésticas como industriales.

10.4.3. Definiciones

Digestión ácida: procedimiento mediante el cual las macromoléculas orgánicas (carbohidratos, lípidos y proteínas), presentes en una muestra de agua, son disgregadas hasta obtener una composición más básica de cada uno de sus componentes principales (azúcares simples, ácidos grasos y aminoácidos, respectivamente). En general, este proceso se realiza empleando compuestos altamente ácidos a temperaturas elevadas.

Fosfatos y fósforo total en aguas: el fósforo se encuentra en las aguas naturales y en las residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos, que pueden clasificarse en ortofosfatos, fosfatos condensados (piro, meta y otros polifosfatos) y fosfatos ligados orgánicamente.

10.4.4. Fundamento del método

En la metodología, el fósforo total contenido en la muestra es digerido en medio ácido hasta su conversión en ortofosfato. El molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) y el tartrato de antimonio y potasio ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), reaccionan en medio ácido con los ortofosfatos de la muestra de agua, para formar un heteropoliácido (ácido fosfomolibdico). Este es reducido por la acción del ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) hasta un complejo azul de molibdeno intensamente coloreado, que solo las formas de ortofosfato lo causan.

En la práctica, durante el establecimiento de la curva de calibración para la cuantificación de fósforo total en agua, la longitud de onda definida por el método para la cuantificación del analito (880 nm) puede variar. Dicha variación se atribuye, en principio, al tipo de equipo espectrofotométrico utilizado, al desgaste de la fuente de emisión de luz, al detector o al tipo de celda empleada en la determinación, así como al estado de esta última. Por lo anterior, se recomienda establecer la longitud de onda a la que el patrón de calibración con la concentración más alta de fósforo ($1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$), presente la mayor absorbancia (aproximadamente 880 nm). En esta última, se debe determinar la absorbancia de los demás puntos de la calibración.

10.4.5. Interferencias y limitaciones

La presencia de turbidez y de color en las muestras debe corregirse por medio de un blanco. Si la primera es muy alta y se considera necesario filtrar la muestra, esto debe hacerse solo después de la digestión. Las muestras con bajas concentraciones de fósforo no deben ser almacenadas en botellas plásticas, a menos que se congelen, debido a que los fosfatos se pueden adsorber en las paredes de los recipientes.

10.4.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Mascarilla de filtros y cartuchos reemplazables para la protección frente a polvos, neblinas, humos metálicos, gases y vapores
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio

10.4.7. Equipos

- Espectrofotómetro o colorímetro para uso a 880 nm, con adaptador de acceso para ampolla o tubos de 16 mm, 20 mm o 25 mm, o celdas de vidrio o cuarzo.
- Plancha de calentamiento.

NOTA 10.4.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

10.4.8. Materiales

- Balones aforados clase A, de 10 mL, 25 mL, 50 mL, 500 mL y 1.000 mL
- Celdas de vidrio óptico o de cuarzo para espectrofotómetro o colorímetro de 10 mm, o según indicaciones del proveedor del instrumento
- Frasco lavador
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, boca ancha

- Pera de succión para pipetas
- Pipeta automática (transferpipetas), de 1.000 μL (1 mL) y 5.000 μL (5 mL)
- Pipetas volumétricas clase A 10 mL, 50 mL y 100 mL
- Toallas de papel para limpieza de celdas o tubos (grado espectrofotométrico)

10.4.9. Reactivos y soluciones

- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado
- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado
- Agua destilada–desionizada, ultrapura
- Fenolftaleína al 1 % en solución alcohólica
- Reactivo combinado: todas las soluciones preparadas que serán empleadas para la conformación de este reactivo deberán estar a temperatura ambiente. Mezclar las siguientes soluciones en estricto orden y proporciones, agitando después de la adición de cada una. Para 100 mL de reactivo combinado: 50 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 5,0 N, 5 mL de tartrato de antimonio y potasio ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), 15 mL de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), y 30 mL de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 0,1 M. Si se realiza la preparación en un recipiente de vidrio transparente, podrá observarse una coloración amarilla al final, que indica que quedó bien preparado. Si se nota algo de turbidez, agitar y dejar en reposo por unos minutos hasta que desaparezca. Este reactivo es estable y puede ser utilizado por un plazo máximo de cuatro h.
- Solución de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 0,1 M
- Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 5,0 N
- Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 6,0 N
- Solución de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Solución de tartrato de antimonio y potasio ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)
- Solución para el lavado de material–fósforo total
- Solución patrón de fósforo como $\text{PO}_4^{-3}-\text{P}$ (1.000 mg $\text{PO}_4^{-3}-\text{P} \cdot \text{L}^{-1}$)
- Solución estándar de fósforo–concentración teórica de 0,5 mg $\text{PO}_4^{-3}-\text{P} \cdot \text{L}^{-1}$

NOTA 10.4.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

10.4.10. Lavado del material para el análisis de fósforo total

Utilizar jabón libre de fosfatos o neutro, para el lavado del material de vidrio a ser empleado en el análisis de fósforo total en agua. Sumergir el material en la solución para el lavado de material–fósforo total durante 30 minutos (ver Capítulo 5). Transcurrido dicho tiempo, retirar el material y enjuagarlo con abundante agua destilada–desionizada, ultrapura. Secar a temperatura ambiente o en horno y reservar.

10.4.11. Preparación de la curva de calibración

Preparar una solución madre de trabajo con una concentración de $1 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$, a partir de la solución patrón de fósforo de $1.000 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$, así:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

$$V_i = \frac{C_f \times V_f}{C_i}$$

En donde:

C_i : concentración inicial de la solución patrón de fósforo ($1.000 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$).

V_i : volumen inicial de la alícuota o porción de solución patrón de fósforo ($1.000 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$), que debe ser tomada para la preparación de la solución madre de trabajo de $1 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$ (mL).

C_f : concentración fina de la solución madre de trabajo, con una de $1 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$.

V_f : volumen final de aforo (mL).

Preparar, como mínimo, seis estándares de concentración conocida a partir de la solución madre de trabajo de fósforo ($1 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$), para cubrir un rango de concentración entre $0,05 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabla 10.4.1). Llevar a volumen o al aforo utilizando agua destilada-desionizada, ultrapura. Para la elaboración de la curva de calibración a partir de los estándares preparados en el laboratorio, emplear los mismos volúmenes de reactivos, y el procedimiento descrito para la lectura de las muestras en el numeral 10.4.14. Procedimiento. Las curvas de calibración deben ser lineales, y el R^2 mayor o igual a 0,995.

Para instrumentos que no realicen de manera automática el autoguardado de las curvas de calibración generadas, se recomienda tabular el valor de la concentración de los estándares utilizados para la generación de la curva, y la absorbancia obtenida durante la lectura de cada uno de estos. Presentar los valores de las coordenadas "X" (concentración) y "Y" (absorbancia) en un gráfico de dispersión en Excel, y determinar en el mismo la ecuación de la recta ($Y = mX + b$) y el valor del coeficiente de determinación o R^2 . Si el valor de este es $\geq 0,995$, la curva de calibración es apta para realizar la determinación de fósforo total en agua; si es $< 0,995$ se rechaza.

Tabla 10.4.1. Preparación de la curva de calibración para la determinación del contenido de fósforo total en aguas

Concentración de la solución madre de trabajo ($\text{mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$)	Volumen de alícuota (mL)	Volumen de aforo-matriz volumétrico clase A (mL)	Concentración final ($\text{mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$)
$1 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$	0,5	10	0,05
	1	10	0,1
	4	10	0,4
	6	10	0,6
	8	10	0,8
	10	10	1,0

10.4.12. Blancos de reactivos y patrones

Emplear agua destilada-desionizada, ultrapura, para la generación del blanco de reactivos de la metodología. De manera adicional, se recomienda analizar un patrón de concentración conocida (solución estándar de fósforo-concentración teórica de $0,5 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$), para evaluar la técnica, la calidad de los reactivos y la veracidad de los resultados. Aplicar el mismo procedimiento analítico que se describe para las muestras en el numeral 10.4.14, al blanco de reactivos y al patrón de concentración teórica de $0,5 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$.

10.4.13. Lectura del conjunto de muestras

Realizar la lectura de las muestras iniciando por el blanco de reactivos. Luego, determinar la concentración de la solución estándar de fósforo-concentración teórica de $0,5 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$. Reportar el valor estimado para el estándar por el método, en el debido formato para la captura de resultados.

Evitar el uso de celdas de vidrio óptico o de cuarzo en mal estado, que presenten rayones o que se encuentren fracturadas. Hacer la limpieza de las celdas, utilizando detergente neutro o desengrasante industrial, y un cepillo de cerdas suaves. Lavarlas con abundante agua del grifo, sumergirlas en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50 % durante 15 min, y finalmente purgarlas con agua destilada-desionizada, ultrapura. Dejarlas secar a temperatura ambiente.

10.4.14. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.



10.4.14.1. Digestión de las muestras en cabina extractora

Paso 1

Disponer 50 mL de muestra previamente homogeneizada, en un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad. Adicionar lentamente y por las paredes del recipiente, 1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado.

Paso 2

Ubicar el matraz Erlenmeyer con la solución en una plancha de calentamiento, e incrementar la temperatura gradualmente. Digerir la muestra, evitando pérdidas por salpicaduras durante la ebullición, hasta un volumen de aproximadamente 1 mL.

Paso 3

Al finalizar la digestión, permitir que la solución alcance la temperatura ambiente. Enjuagar las paredes del Erlenmeyer con agua destilada-desionizada ultrapura, con un volumen que no sobrepase los 30 mL. Adicionar una gota de la solución indicadora de fenoltaleína al 1 %, en solución alcohólica, y neutralizar hasta un color rosa profundo con hidróxido de sodio (NaOH) 6,0 N.

Paso 4

Posteriormente, neutralizar la solución con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 5,0 N, hasta la desaparición del color rosa. Transferirla a un balón aforado clase A de 50 mL, y llevar a volumen con agua destilada-desionizada, ultrapura. Agitar varias veces para asegurar una perfecta homogenización.

10.4.14.2. Análisis de las muestras

Paso 1

Pretratamiento de las muestras: digerir el blanco del método, el patrón de reactivos y el conjunto de muestras, tal y como se indica en el numeral 10.4.14.1.

Paso 2

Patrón de reactivos: disponer una alícuota de 25 mL de la solución estándar de fósforo-concentración teórica de $0,5 \text{ mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$, en un vaso de precipitados de 50 mL de capacidad. Adicionar 4 mL del reactivo combinado. Después de 10 minutos y antes de 30 minutos, medir la absorbancia a 880 nm, utilizando un blanco del método como solución de referencia.

Paso 3

Muestras: disponer una alícuota de 25 mL de muestra digerida (entera o diluida), en un vaso de precipitados de 50 mL de capacidad. Adicionar 4 mL del reactivo combinado. Después de 10 minutos y antes de 30 minutos, medir la absorbancia a 880 nm, utilizando un blanco del método como solución de referencia.

Paso 4

Opción 1: realizar la lectura directa de la concentración de fósforo total como $\text{mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$, en el patrón de reactivos y en las muestras mediante un espectrofotómetro o colorímetro, empleando la curva de calibración preestablecida por el laboratorio en el instrumento. Utilizar celdas de vidrio óptico o de cuarzo de 10 mm para tal propósito. Registrar el dato en el formato correspondiente.

Paso 5

Opción 2: utilizando la ecuación de la curva de calibración desarrollada en Excel (ver sección 10.4.11), determinar la concentración de fósforo total como $\text{mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$, a partir de la absorbancia registrada en el espectrofotómetro o colorímetro durante el análisis del patrón de reactivos y de las muestras, y el despeje de la variable "X" de la ecuación de la recta obtenida en la calibración (ver sección 10.4.15, Cálculos).

10.4.15. Cálculos

NOTA 10.4.3: para calcular el valor real de la concentración de la DQO en una muestra de agua, tener en cuenta la dilución realizada de la misma (si se hizo necesaria), y el factor de dilución (FD) correspondiente (ver Capítulo 1).

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, calcular la concentración de fósforo total como ortofosfatos ($\text{PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$) mediante la siguiente ecuación:

$$Y = mX + b$$

$$X = \frac{Y - b}{m} \times \text{FD}$$

En donde:

Y: valor de la absorbancia registrada por el instrumento en la medición de la muestra.

X: Concentración de fósforo total como $\text{mg PO}_4^{-3}\text{-P}\cdot\text{L}^{-1}$.

b: intercepto de la recta obtenida en la calibración.

m: pendiente de la recta obtenida en la calibración.

FD: factor de dilución.

NOTA 10.4.4: realizar la lectura de las muestras por duplicado. Las que no son del todo homogéneas requieren determinaciones por triplicado, que no difieran en más de 5 % en su medida.

10.4.16. Referencias

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 4500-P E. Ascorbic Acid Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.; American Public Health Association.

CAPÍTULO 11

Electroquímica



El valor obtenido en la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en aguas residuales domésticas e industriales, es un bioindicador relacionado directamente con el impacto, que puede ocasionar a la fauna acuática presente en los diferentes cuerpos de aguas naturales, la recepción de aguas contaminadas. De igual manera, la DBO es un parámetro indispensable cuando se requiere establecer el estado o la calidad del agua de ríos, lagos o lagunas. En este capítulo se establece la metodología para la determinación de la DBO en un tiempo estimado de cinco días de incubación, a 20 °C-DBO₅.

11.1. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno–cinco días (DBO_5): método de incubación y electrometría

11.1.1. Objetivo

Presentar una metodología analítica para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno–cinco días (DBO_5), en distintos tipos de aguas, tomando como base el método SM 5210– DBO_5 B. *5-Day BOD Test*, del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, edición 23^a.

11.1.2. Aplicación

El método SM 5210– DBO_5 B. *5-Day BOD Test*, es aplicable principalmente a aguas crudas, subterráneas, superficiales y residuales tanto domésticas como industriales.

11.1.3. Definiciones

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5): parámetro analítico implementado para determinar las necesidades relativas de oxígeno de las aguas residuales, los efluentes y los cuerpos de aguas contaminados. La DBO_5 mide el oxígeno molecular utilizado durante un periodo de cinco días de incubación para: degradar bioquímicamente la materia orgánica (demanda carbónica), oxidar el material inorgánico (p. ej., sulfuros y hierro ferroso), y medir la cantidad de oxígeno usada para oxidar las formas reducidas de nitrógeno (demanda nitrogenada), a menos que se añada un inhibidor para evitar esta última reacción de reducción.

11.1.4. Fundamento del método

El resultado obtenido en la determinación de la DBO_5 , puede interpretarse como una medida indirecta del contenido de materia orgánica en una muestra de agua. Mide el cambio en la concentración del oxígeno disuelto (OD), ocasionado por los microorganismos inoculados a la muestra en la prueba, en tanto que degradan la materia orgánica contenida en esta. De manera regular, el ensayo es llevado a cabo en una botella tapada e incubada, durante cinco días en la oscuridad a 20 °C. En el laboratorio, los analistas cuantifican el OD, antes y después del proceso de incubación, y calculan la DBO_5 utilizando la diferencia entre

las concentraciones de OD antes y después de la prueba. Dado que el OD inicial se determina luego de las diluciones de las muestras, todo el oxígeno que se produce después de esta medición se incluye en el cálculo de la DBO_5 .

11.1.5. Interferencias y limitaciones

Interfieren en la determinación de la DBO_5 , los sólidos flotantes y los sedimentables, la materia orgánica soluble, la presencia del ion hierro en estado oxidado o reducido, los compuestos de azufre, cloro, peróxidos, y las aguas no homogéneas. De momento, el documento base (SM 5210- DBO_5 B. 5-Day BOD Test) no presenta recomendaciones para el ajuste o mitigación de los factores mencionados.

Con el propósito de determinar la calidad del agua utilizada en el desarrollo metodológico, el procedimiento de análisis deberá incluir agua de dilución de verificación y como blanco de reactivos y de proceso, respectivamente. La fuente del agua de dilución debe ser destilada-desionizada, ultrapura, de la mejor calidad.

11.1.6. Elementos de protección personal

- Bata de laboratorio
- Gafas de seguridad (de montura universal)
- Guantes de nitrilo
- Zapatos de seguridad para trabajo en laboratorio o campo (si la medición se hace *in situ*)

11.1.7. Equipos

- Bomba de aire para acuario.
- Equipo multiparámetro equipado con sonda, para la lectura de oxígeno disuelto (OD)-oxímetro.
- Incubadora para DBO_5 ($20\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$)
- pH-metro/potenciómetro portátil o de mesa equipado con sonda/electrodo (preferiblemente con sistema compensador de temperatura), para la medición de pH.

NOTA 11.1: ante cualquier duda, consultar las indicaciones, recomendaciones y condiciones de operatividad, de cada uno de los equipos a ser utilizados en el desarrollo de los métodos analíticos. Remitirse al manual del usuario o al proveedor del instrumento, para evitar su deterioro y/o daño.

11.1.8. Materiales

- Balones aforados clase A, de 1 L y 100 mL
- Botellas Winkler de 300 mL con tapa
- Contenedor de agua de 20 L con dispensador (llave)
- Pipetas de vidrio clase A, de 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 50 mL y 100 mL

- Probetas de 250 mL y 500 mL
- Recipientes de polipropileno de 2.000 mL

11.1.9. Reactivos y soluciones

Preparar los reactivos con anticipación. Las soluciones deben ser desechadas, si se percibe algún signo de precipitación o de crecimiento biológico en las botellas de reserva. Las soluciones comerciales equivalentes de estos reactivos son aceptables y se pueden usar diferentes concentraciones de reserva si las dosis se ajustan proporcionalmente. Emplear agua destilada–desionizada, ultrapura o equivalente, preferiblemente esterilizada, para hacer todas las soluciones.

- Agua destilada–desionizada, ultrapura
- Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N
- Solución de cloruro de amonio (NH_4Cl)– DBO_5
- Solución de cloruro de calcio (CaCl_2)– DBO_5
- Solución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)– DBO_5
- Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1,0 N
- Solución de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)– DBO_5
- Solución de sulfito de sodio (Na_2SO_3)– DBO_5
- Solución estándar de glucosa–ácido glutámico ($198 \text{ mg } \text{DBO}_5 \cdot \text{L}^{-1}$)– DBO_5
- Solución tampón de fosfato– DBO_5

NOTA 11.2: en el Capítulo 5 se presenta, de manera detallada, la forma como deben prepararse cada una de las soluciones necesarias, para desarrollar las metodologías analíticas descritas en el presente manual.

Cepa bacteriana: para la prueba es necesario adicionar a cada muestra contenida en botella Winkler, 2 mL de una suspensión acuosa con una población de microorganismos capaces de oxidar la materia orgánica biodegradable en la muestra. Las aguas residuales domésticas y los efluentes no clorados de las plantas de tratamiento biológico de aguas residuales contienen generalmente poblaciones microbianas satisfactorias. Cosa que no ocurre con las aguas procedentes de: desechos industriales no tratados, vertimientos clorados o con alta temperatura, efluentes con valores de pH inferiores a 6 o mayores de 8, o vertimientos almacenados más de seis horas después de su recolección.

La cepa bacteriana se puede obtener de un sistema de tratamiento biológico que procese residuos. Se recomienda utilizar el sobrenadante de aguas residuales domésticas. No utilizar cepas de efluentes que hayan sido desinfectados con cloro u otros medios. Se pueden emplear cepas de inoculación comerciales, pero es probable que no se adapten a los componentes de las aguas residuales en estudio.

11.1.10. Dilución de la muestra

En la Tabla 11.1, se presentan algunas consideraciones que deben ser tenidas en cuenta para la obtención de las diluciones de muestras de aguas residuales, durante la determinación de la DBO_5 mediante el presente método.

Tabla 11.1. Dilución aproximada de la muestra por tipo de agua

Tipo de muestra	Volumen de muestra (mL) por cada 300 mL de capacidad en volumen de la botella Winkler
Agua residual cruda industrial (sin tratar)	0,2-0,5-1,0-2,0
Agua residual cruda doméstica (sin tratar)	0,5-1,0-1,5-2,0
Aguas superficiales parcialmente contaminadas	5,0-30-50,0-100,0
Aguas superficiales no contaminadas	50,0-70,0-90,0-100,0-200,0-250,0

11.1.11. Procedimiento

IMPORTANTE: previo al desarrollo del procedimiento, el analista de laboratorio debe portar adecuadamente todos los elementos de protección personal (ver Capítulo 2). Además, contar con los equipos, materiales, reactivos y soluciones, especificados en la metodología.

11.1.11.1. Preparación del agua para dilución

Paso 1

Llenar el contenedor de agua de 20 L de capacidad con dispensador, con agua destilada-desionizada, ultrapura. Contemplar el número de muestras por analizar.

Paso 2

Usualmente, las botellas Winkler para análisis de DBO_5 tienen una capacidad aproximada de 300 mL. Se deben utilizar tres botellas para el blanco del método, tres para el blanco + cepa bacteriana + agua para dilución, tres para el Estándar de concentración conocida, cuatro para las Muestras y 1,5 L de agua para dilución adicional.

Paso 3

Airear el agua para dilución, implementando una bomba de aire para acuario durante dos horas (mínimo), antes de iniciar la preparación de las muestras. Esta debe estar a una temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

Paso 4

Adicionar 1 mL de cada una de las siguientes soluciones, por cada litro de agua de dilución a preparar: de cloruro de calcio (CaCl_2)- DBO_5 , de cloruro de hierro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)- DBO_5 , tampón de fosfato- DBO_5 , y de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)- DBO_5 .

11.1.11.2. Preparación de las botellas winkler a ser utilizadas en el análisis

Paso 1

Utilizar tres botellas Winkler para el Blanco del método, Blanco + Cepa bacteriana, y tres para el Estándar de concentración conocida. Empezar con cuatro botellas por Muestra de agua por analizar.

Paso 2

Registrar en el formato correspondiente, el volumen promedio de las botellas Winkler (ml) (300 mL o $293 \text{ mL} \pm 4 \text{ mL}$, generalmente) (solicitar al proveedor el certificado volumétrico del material de vidrio), el volumen de la alícuota de muestra a ser analizada, y la dilución previa realizada de la muestra en balón aforado clase A (si se hizo necesaria).

Paso 3

Adicionar 2 mL de la cepa bacteriana a cada una de las botellas Winkler que contengan el Blanco + Cepa bacteriana, el Estándar y las muestras por analizar.

11.1.11.3. Ajuste del equipo multiparámetro equipado con sonda para la lectura de oxígeno disuelto (od)-oxímetro

Ajustar el equipo según las indicaciones del fabricante o proveedor, utilizando agua destilada-desionizada, ultrapura, y una botella Winkler, hasta alcanzar los valores de saturación de oxígeno recomendados en el manual del instrumento.

11.1.11.4. Lectura del blanco del método

Paso 1

Utilizar tres botellas Winkler para el Blanco del método. Rotularlas con la fecha y el código designado por muestra o por conjunto de muestras.

Paso 2

Adicionar agua para dilución hasta casi completar el volumen total de las tres botellas Winkler (hasta la mitad del cuello de la botella).

Paso 3

Ajustar el equipo multiparámetro equipado con sonda para la lectura de oxígeno disuelto (OD)-oxímetro, según las indicaciones del fabricante o proveedor.

Paso 4

Determinar la concentración de oxígeno disuelto inicial presente en las botellas Winkler, con ayuda del oxímetro previamente ajustado. Registrar el valor de la lectura entregada por el instrumento en el formato correspondiente. Llenar completamente las botellas (a ras) con agua para dilución.

Paso 5

Tapar las botellas Winkler evitando que queden burbujas de aire en su interior. Incubar durante cinco d a $20 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$.

NOTA 11.3: utilizar una de las botellas del BLANCO DEL MÉTODO para ajustar el oxímetro al quinto día de la prueba, de la misma manera que se indica en el numeral 11.1.3.

11.1.11.5. Lectura del blanco + cepa bacteriana

Paso 1

Utilizar tres botellas Winkler para el Blanco + Cepa bacteriana de la metodología. Rotularlas con la fecha y el código designado por muestra o por conjunto de muestras.

Paso 2

Añadir 2 mL de la cepa bacteriana a cada una de las botellas Winkler del Blanco + Cepa bacteriana.

Paso 3

Agregar agua para dilución hasta la mitad del cuello de la botella, para que al introducir el electrodo selectivo de oxígeno del oxímetro, no se presente pérdida de muestra.

Paso 4

Determinar la concentración de oxígeno disuelto inicial presente en las botellas Winkler, con ayuda del oxímetro previamente ajustado. Registrar el valor de la lectura entregada por el instrumento, en el formato correspondiente.

Paso 5

Llenar completamente las botellas (a ras) con agua para dilución. Taparlas evitando que queden burbujas de aire en su interior. Incubar durante cinco días a $20\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$.

Paso 6

Pasados los cinco días determinar la concentración de oxígeno disuelto inicial presente en las botellas, con ayuda del oxímetro previamente ajustado. Registrar el valor de la lectura entregada por el instrumento, en el formato correspondiente.

11.1.11.6. Lectura del estándar de concentración conocida–198 mg DBO₅·L⁻¹**Paso 1**

Utilizar tres botellas Winkler para el Estándar de concentración conocida de la metodología. Rotularlas con la fecha y el código designado por muestra o por conjunto de muestras.

Paso 2

Adicionar 2 mL de la cepa bacteriana a cada una de las botellas del Blanco + Cepa bacteriana, y 6 mL de la solución estándar de glucosa–ácido glutámico (198 mg DBO₅·L⁻¹)–DBO₅.

Paso 3

Agregar agua para dilución hasta la mitad del cuello de la botella, para que al introducir el electrodo selectivo de oxígeno del oxímetro, no se presente pérdida de muestra.

Paso 4

Determinar la concentración de oxígeno disuelto inicial presente en las botellas, con ayuda del oxímetro previamente ajustado. Registrar el valor de la lectura entregada por el instrumento, en el formato correspondiente.

Paso 5

Llenar completamente las botellas (a ras) con agua para dilución. Taparlas evitando que queden burbujas de aire en su interior. Incubar durante cinco días a 20 °C ± 3 °C.

Paso 6

Pasados los cinco días determinar la concentración de oxígeno disuelto inicial presente en las botellas, con ayuda del oxímetro previamente ajustado. Registrar el valor de la lectura entregada por el instrumento, en el formato correspondiente.

11.1.11.7. Procesamiento de las muestras

Paso 1

Disponer la muestra previamente homogeneizada en un vaso de precipitados de 100 mL de capacidad. Ajustar el pH entre 6,5 y 7,5 con solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1,0 N o de hidróxido de sodio (NaOH) 1,0 N, según sea el caso.

Paso 2

Seleccionar tres o cuatro volúmenes de muestra por usar en la determinación de la DBO₅, teniendo en cuenta lo descrito en la tabla 11.1. Vertirlos de manera independiente en las botellas Winkler. Rotularlas con la fecha, la dilución y el código designado por muestra o por conjunto de muestras.

Paso 3

Adicionar 2 mL de la cepa bacteriana a cada una de las botellas Winkler, que contengan los volúmenes con adición de muestra.

Paso 4

Agregar agua para dilución hasta la mitad del cuello de cada botella, para que al introducir el electrodo selectivo de oxígeno del oxímetro, no se presente pérdida de muestra.

Paso 5

Determinar la concentración de oxígeno disuelto inicial presente en las botellas, con ayuda del oxímetro previamente ajustado. Registrar el valor de la lectura entregada por el instrumento, en el formato correspondiente.

Paso 6

Llenar completamente las botellas (a ras) con agua para dilución. Taparlas evitando que queden burbujas de aire en su interior. Incubar durante cinco días a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Paso 7

Pasados los cinco días, determinar la concentración de oxígeno disuelto inicial presente en las botellas, con ayuda del oxímetro previamente ajustado. Registrar el valor de la lectura entregada por el instrumento, en el formato correspondiente.

NOTA 11.4: si al determinar la concentración de OD inicial en las muestras, el oxímetro reporta cantidades menores a $6,0\text{ mg OD}\cdot\text{L}^{-1}$, se debe preparar otra botella utilizando un volumen de muestra menor o una dilución de esta misma.

IMPORTANTE: en caso de no contar con un oxímetro, determinar la concentración de oxígeno disuelto en las muestras con base en el método 7.3. Determinación del oxígeno disuelto (OD), por el método yodométrico-modificación de azida, del Capítulo 7 del presente manual.

11.1.12. Aspectos adicionales para tener en cuenta al hacer el reporte de los resultados

- La concentración determinada para los estándares de control debe ser de $198\text{ mg DBO}_5\text{-O}_2\cdot\text{L}^{-1} \pm 30,5\text{ mg DBO}_5\text{-O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.
- El consumo de oxígeno en los cinco días de incubación del BLANCO DEL MÉTODO debe ser menor o igual a $0,2\text{ mg DBO}_5\text{-O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.
- Para establecer el valor promedio de la DBO_5 determinada en las diferentes diluciones de cada muestra, es preciso saber que: el consumo en términos del oxígeno disuelto en las muestras tiene que ser mayor o igual a $2,0\text{ mg DBO}_5\text{-O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, y que oxígeno disuelto residual debe estar en concentraciones superiores a $1,0\text{ mg DBO}_5\text{-O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.
- El consumo de oxígeno del BLANCO + CEPA BACTERIANA, debe estar entre $0,6$ a $1,2\text{ mg DBO}_5\text{-O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Este rango puede variar al considerar que se resta al consumo de oxígeno del ESTÁNDAR DE CONCENTRACIÓN CONOCIDA y el de las MUESTRAS.

11.1.13. Cálculos

Si todo el proceso de análisis se ejecutó bajo las mismas condiciones de operatividad analítica, cuidando la reproducibilidad de la metodología y el adecuado uso de los instrumentos de medida, determinar la DBO_5 mediante la siguiente ecuación:

$$DBO_5 \frac{mg O_2}{L} = \frac{(OD_{día 0} - OD_{día 5}) - (OD_{cepa día 0} - OD_{cepa día 5}) \times V}{P}$$

En donde:

$OD_{día 0}$: OD en la muestra diluida inmediatamente después de su preparación ($mg O_2 \cdot L^{-1}$).

$OD_{día 5}$: OD en la muestra diluida después de su incubación durante cinco días a $20 \pm 3 \text{ } ^\circ C$ ($mg O_2 \cdot L^{-1}$).

$OD_{cepa día 0}$: OD en BLANCO + CEPA BACTERIANA después de su preparación ($mg O_2 \cdot L^{-1}$).

$OD_{cepa día 5}$: OD en BLANCO + CEPA BACTERIANA después de su incubación durante cinco días a $20 \text{ } ^\circ C \pm 3 \text{ } ^\circ C$ ($mg O_2 \cdot L^{-1}$).

V : capacidad promedio de la botella Winkler (mL).

P : fracción volumétrica decimal de la muestra utilizada; $1/P$ = factor de dilución.

NOTA 11.5: $OD_{cepa} = 0$, cuando a las muestras no se les adiciona los 2 mL de la cepa bacteriana.

11.1.14. Referencias

APHA, AWWA, & WEF. (2017). SM 5210– DBO_5 B. 5-Day BOD Test. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23RD ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo de Fomento Palmero, administrado por Fedepalma, por la financiación y el apoyo recibido para el desarrollo y publicación de este documento; a la Corporación Centro de Investigación en Palma de aceite, Cenipalma, por el acceso a los bancos de información normalizada, y al personal técnico y científico del Laboratorio de Procesamiento-LABPRO, de Cenipalma, por su constante trabajo, disciplina y afecto por la ciencia.



Esta publicación es propiedad del Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma, por tanto, ninguna parte del material ni su contenido, ni ninguna copia del mismo puede ser alterada en forma alguna, transmitida, copiada o distribuida a terceros sin el consentimiento expreso de Cenipalma. Al realizar la presente publicación, Cenipalma ha confiado en la información proveniente de fuentes públicas o fuentes debidamente publicadas. Contiene recomendaciones o sugerencias que profesionalmente resultan adecuadas e idóneas con base en el estado actual de la técnica, los estudios científicos, así como las investigaciones propias adelantadas. A menos que esté expresamente indicado, no se ha utilizado en esta publicación información sujeta a confidencialidad, ni información privilegiada o aquella que pueda significar incumplimiento a la legislación sobre derechos de autor. La información contenida en esta publicación es de carácter estrictamente referencial y así debe ser tomada; está ajustada a las normas nacionales de competencia, Código de Ética y Buen Gobierno de la Federación, respetando en todo momento la libre participación de las empresas en el mercado, el bienestar de los consumidores y la eficiencia económica.



Cenipalma

Calle 98 # 70-91. Piso 14 • PBX: (601) 313 8600

Bogotá D.C., Colombia

www.cenipalma.org