

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION ANALITICA DE LA CONTAMINACION EN AGUAS

ARREDONDO LEDESMA J. TRINIDAD

Q U I M I C O

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978.

CLAS _____
ASO M. 410 208
FORMA _____
REC _____



PRESIDENTE: CARLOS ROMO MEDRANO

V O C A L JORGE A. CAMPOS ROSLES

SECRETARIO PEDRO VILLANUEVA CONZALEZ

1er SUPLENTE ROBERTO CONTRERAS REYES

2do SUPLENTE BENJAMIN ORTIZ MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: UNAM-Facultad de Química
ENEP-C- Departamento de Química

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE: J. Trinidad Arredondo Ledesma

J. Arredondo

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA: Carlos Romo Medrano

A MIS PADRES:

Sr. Joaquín Arredondo Rivera
Por su ejemplo de lealtad

Sra. Guadalupe Ledesma González
Ejemplo de abnegación y pureza

A MIS HERMANOS:

Herlinda
Salvador
Ma. Elena
Imelda
Con todo el cariño y respeto
que me merecen

A MIS AMIGOS

Al Ing. Rafael Herrera Nájera

Que con natural dedicación y esfuerzo
ha ganado el lugar de "MEJOR CATEDRA
TICO DE LA PRIMERA GENERACION DE LA
ENEP-C" , siendo para mí un ejemplo
a seguir.

A B.P. en la Isla de Brownsea

"La verdadera manera de obtener la felicidad
es haciendo felices a los demás"

B.P.

I N D I C E

Página

-----	-----
CAPITULO I -----	1
Introducción -----	2
CAPITULO II -----	4
Generalidades -----	5
a).- Análisis Cuantitativos -----	5
b).- Fuentes de Contaminación -----	11
CAPITULO III -----	15
ANALISIS FISICOS -----	17
1.- Potencial de Hidrógeno (pH) -----	19
2.- Temperatura -----	22
3.- Conductancia -----	22
4.- Turbiedad -----	26
5.- Color -----	30
6.- Sólidos (todas sus formas) -----	33
ANALISIS QUIMICOS -----	39
Determinación de metales y constituyentes inorgánicos	
nó metálicos -----	39
1.- Alcalinidad ✓ -----	41
2.- Acidez -----	46
3.- Dureza -----	52
4.- Cloruros -----	58
5.- Cloro residual -----	65
6.- Hierro y Manganeso ✓ -----	76
7.- Sílice -----	87
8.- Cinc -----	96
9.- Bióxido de Carbono -----	103

*plata
fosfato de Na
permanganato*

10.- Magnesio -----	108
11.- Sodio -----	111
12.- Calcio -----	116
13.- Fluoruros -----	123
14.- Sulfatos -----	133
15.- Oxígeno Disuelto -----	140
Determinación de Constituyentes Orgánicos -----	151
1.- Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) -----	153
2.- Carbono Orgánico Total (COT) -----	161
3.- Demanda Química de Oxígeno -----	163
4.- Nitrógeno Amoniacal -----	167
5.- Nitritos -----	177
6.- Nitratos -----	180
7.- Fosfatos -----	184
8.- Sulfuros -----	194
9.- Grasas y Aceites, Ceras -----	201
Análisis Químico Para Substancias Tóxicas -----	207
1.- Detergentes (Substancias Activas al azul de meti- leno) -----	208
2.- Cromo Hexavalente -----	215
3.- Fenoles -----	220
4.- Plomo -----	229
5.- Cianuro -----	237
6.- Arsénico -----	246
 ANALISIS BACTERIOLOGICOS -----	 253
 CAPITULO IV -----	 275
Datos Estadísticos -----	276
Tablas -----	283

CAPITULO V -----	323
Conclusiones -----	324
CAPITULO VI -----	329
Bibliografía -----	330

CAPITULO I

INTRODUCCION

Hasta hace relativamente poco tiempo, a nuestro alrededor podríamos observar sin necesidad de hacer largos viajes; ríos cristalinos, lagos azules, playas vírgenes, montañas nevadas llenas de vegetación, ciudades transparentes en las que desde cualquier punto se podían observar sus límites; el cielo estrellado y la luna eran por las noches el signo de admiración de la grandeza del universo.

Hoy, sin considerar que somos un país en vías de desarrollo, tenemos ya los mayores problemas de contaminación de América Latina. El aire de las ciudades es irrespirable, el agua de sus ríos no puede ser utilizada para el uso común que se les daba, las montañas antes cubiertas de exuberante vegetación ahora erosionadas por la tala inmoderada de sus bosques, los lagos otrora llenos de aves silvestres y vida acuática, ahora llenos de basura y muerta toda esperanza de vida arriba y abajo de su superficie por la falta de cuidado de los habitantes cercanos a ellos, que han hecho morir esas fuentes naturales de alimentación. Añadido a lo anterior, el desague de drenajes agrícolas saturados de fertilizantes que por el uso no controlado en las tierras, van a llenar de nutrientes las aguas de lagos y ríos y el crecimiento subsecuente de plantas acuáticas traerá como consecuencia que el oxígeno atmosférico no se disuelva en el agua y los peces y especies aerobias que lo utilizan mueran asfixiadas.

Contando con litorales marítimos inmensos, la actividad turística se ha llevado a dos o tres puertos y los problemas de contaminación a -- que están dando lugar a tener playas en las que se podía ver anteriormente el fondo, ahora turbias y llenas de desechos fecales que en ocasiones llegan a flotar en su superficie, además de la espuma por el uso inmoderado de detergentes que estas aglomeraciones de gente utiliza en el aseo y lavado de su ropa y utensilios. Pudiéndose repartir en todo lo amplio de la costa o en más lugares turísticos, se daría tiempo a que la regeneración natural actuara y por lo menos no se tendrían lugares tan notablemente contaminados.

El desarrollo industrial sigue incrementándose cada vez más y las dependencias oficiales no han iniciado campañas tendientes a controlar el envenenamiento del aire que por esas "chimeneas de muerte" escapa todos los días; el desague de los desechos de procesos no controlados que eliminan toda posibilidad de vida en miles de kilómetros en los ríos, lagos y mares; el uso inmoderado de fertilizantes y pesticidas que han llevado a saturar las tierras agrícolas y las hacen improductivas por períodos de tiempo muy largos, o hasta que se lleven a cabo los vados que van a dar por consecuencia lógica a los ríos y lagos cercanos, llenando de asolve y plantas dichos lugares.

Los asentamientos humanos que usan el agua inmoderadamente y llenan los ríos de desechos fecales, detergentes y basura, problemas que juntos van a llevarnos pronto a un estado tal que será imposible o muy tardado para resolverlo.

La finalidad de este trabajo es el de dar una parte de la solución al problema específico del agua, poniendo en él, las técnicas que son --- factibles de aplicar en cualquier laboratorio de control que cuente -- con el instrumental mínimo indispensable para tal efecto. Pero el problema en definitiva no se va a solucionar si no se concientiza a todos y cada uno de los responsables, de que la tarea de control sólo sirve si todos participamos en él.

CAPITULO II

G E N E R A L I D A D E S

Los métodos analíticos cuantitativos se pueden clasificar en varios grupos principales, de acuerdo con el tipo de operaciones en que están basados, como sigue:

- 1.- Método gravimétrico
- 2.- Método volumétrico
- 3.- Método colorimétrico (absortimétricos)
- 4.- Método potenciométrico (electroquímicos)
- 5.- Método espectrográfico
- 6.- Método cromatográfico

De los métodos enumerados, para el caso que nos ocupa, discutiremos únicamente los tres primeros de una forma elemental, pero antes veremos el muestreo, que es una parte muy importante que hay que tomar en cuenta para poder obtener resultados satisfactorios, ya que si no se efectúa correctamente se cae en resultados poco representativos.

MUESTREO

Esta es la primera operación que hay que efectuar para un análisis, y su importancia salta a la vista si se considera que del muestreo del producto por analizar dependen los resultados que se han de obtener. Cuando el producto es muy voluminoso y heterogéneo deben tomarse diferentes porciones del mismo para tener una muestra representativa la cual por el procedimiento de cuarteo se debe reducir de tamaño hasta tener una cantidad apropiada para ser llevada al laboratorio para su análisis, el tamaño de la muestra y su preservación se muestran en las tablas 2 y 3 del capítulo IV.

METODO GRAVIMETRICO

La determinación gravimétrica está basada en la precipitación del componente que se busca, en forma de un compuesto poco soluble. Para esto es necesario agregar a la solución en que se tiene la muestra, un reactivo adecuado que forme un compuesto poco soluble. El reactivo que se agrega para la precipitación debe reunir ciertos requisitos a fin de que los resultados sean satisfactorios, a saber:

- 1.- El reactivo debe ser selectivo, es decir, que debe formar un precipitado exclusivamente con el componente que se desea determinar, y sin que precipiten simultáneamente otros compuestos.
- 2.- El reactivo precipitante debe formar un compuesto de composición perfectamente definida, o que por algún procedimiento sencillo puede ser transformado a otro compuesto definido.
- 3.- El reactivo precipitante conviene que pueda volatilizarse después, pues en esta forma será más fácil eliminar el exceso de reactivo que queda impregnado en el precipitado.
- 4.- El reactivo precipitante debe formar con el componente deseado un compuesto lo menos soluble posible. Naturalmente que entre menos soluble sea el compuesto que se precipita, mejor, pues entonces será más completa la precipitación y por tal motivo será más exacto el análisis. Queda entendido que si una parte del componente buscado queda en la solución debido a una precipitación incompleta, los resultados serán poco exactos.

METODO VOLUMETRICO

La titulación representa la operación en la volumetría por medio de la cual se determina el volumen de una solución valorada que se requiere para reaccionar con la sustancia que se desea cuantear. Por lo mismo, titular significa determinar experimentalmente dicho volumen.

Según las características de las reacciones que se utilizan en las determinaciones volumétricas, se pueden éstas clasificar en diferentes grupos, como sigue:

1.- Reacciones de neutralización

Estas se efectúan cuando se hacen reaccionar sustancias básicas con sustancias ácidas. Cuando la sustancia que se va a determinar es de carácter ácido, se agrega una solución valorada de una base, generalmente hidróxido de sodio. En caso de que se trate de determinar una sustancia de carácter básico, la solución valorada que se emplea para el análisis es de un ácido, generalmente el ácido clorhídrico. El punto en que la base y el ácido se hallan en cantidades equivalentes, o sea el punto de equivalencia, se reconoce por medio de indicadores cuyo color varía según el carácter ácido o básico de la solución en que se encuentran.

2.- Reacciones de oxidación-reducción

En este grupo se tienen aquellas reacciones que se efectúan entre una sustancia oxidante y una sustancia reductora. Cuando la sustancia problema tiene carácter redox, se puede hacer reaccionar por una solución valorada de un oxidante o un reductor con el cual sea factible de reaccionar cuantitativamente, existen algunas soluciones oxidantes que son de uso común y dan el nombre a la técnica, por ejemplo: Permanganometría, Yodometría, Yodatoretría, etc.

3.- Reacciones de precipitación

Muchas determinaciones volumétricas se basan en la formación de compuestos insolubles por precipitación con una solución valorada del reactivo precipitante y como en el caso anterior se tienen varias técnicas, a este grupo de reacciones se les conoce como argentométricas.

4.- Reacciones de formación de complejos

En este grupo se consideran las reacciones características de algunos iones metálicos con ciertas sustancias con las cuales forman complejos. Por medio de un indicador adecuado se manifiesta la presencia del metal que se considera, el cual va desapareciendo a medida que se agrega la solución valorada de la sustancia complejante, hasta que se llega al punto final en el que todo el metal se ha transformado en el correspondiente complejo.

METODO COLORIMETRICO

La colorimetría es la parte del Análisis Cuantitativo en que se determina la concentración de una sustancia en una solución, por medición de la cantidad de luz que se absorbe debido a la presencia de un soluto. El término colorimetría también se usa para designar el estudio de las características de color de los diferentes cuerpos, en relación con la colorimetría conviene definir los diversos términos técnicos que en ella se emplean, a fin de evitar confusiones.

1.- Luz incidente

Significa rayo de luz que incide sobre un objeto, y que puede ser parcialmente reflejada. La luz penetra a través de la solución, a su vez, puede ser absorbida, y entonces se designa como luz absorbida y el resto de la luz que pasa a través del cuerpo se designa como luz transmitida. Generalmente la intensidad de luz incidente, que se puede considerar como un valor fijo en un experimento, se representa con I_0 y la luz transmitida, que sólo será una fracción de la luz incidente, se representa con I . Para la mayoría de los casos la cantidad de luz reflejada se puede considerar como nula.

2.- Transmittancia

Es la relación que existe entre la cantidad de luz transmitida y la cantidad de luz incidente. Si se designa con T a la transmittancia, se tiene la relación:

$$T = I / I_0$$

Si la luz que pasa a través de un cuerpo es la mitad de la luz incidente, la transmittancia del cuerpo será igual a 0.5. Si sólo pasa la décima parte de la luz incidente, la transmittancia será 0.1 y así sucesivamente. Cuanto más claro sea un cuerpo mayor es su transmittancia, y cuanto más colorido, menor transmittancia. En colorimetría se emplea más frecuentemente el valor de la transmittancia expresado en por ciento de tal manera que un cuerpo que no absorbe nada de luz tiene una transmittancia de 100%. Si es completamente colorido, la transmittancia es 0%.

3.- Absorbancia, extinción o densidad óptica

Estos tres términos son sinónimos y representan la medida en que la luz incidente es absorbida al pasar a través del cuerpo de tal manera que si se designa con A a la absorbancia; existe la siguiente relación:

$$A = \log I_0 / I$$

De acuerdo con las definiciones de absorbancia y por ciento de transmittancia se obtiene:

$$A = \log I_0 / I = - \log I / I_0 = - \log T = - \log T' / 100$$

$$A = 2 - \log T' \quad T' = \text{antilog} (2 - A)$$

y por medio de la ecuación anterior es posible calcular el por ciento de transmittancia cuando se conoce la absorbancia y vice versa.

4.- Longitud óptica

Es la longitud del trayecto recorrido por el rayo de luz a través del cuerpo absorbente. La longitud óptica se presenta comúnmente con b, y se mide en centímetros.

5.- Concentración

Es el contenido de la sustancia absorbente que se halla en la solución a través del cual pasa el rayo luminoso. Esta concentración se mide en moles de sustancia absorbente por litro de solución y se representa por C.

6.- Índice de absorción o coeficiente específico de extinción.

Es la absorción que presenta una solución cuando la concentración de la sustancia absorbente es igual a 1 g/l y además la longitud óptica es igual a 1 cm. El índice de absorción se representa con A_s y de acuerdo con su definición, se tiene:

$$\text{Coeficiente de absorción } A = A_s \cdot b \cdot c$$

7.- Índice molar de absorción

Es la absorción que tienen una solución en que la concentración del soluto es igual a 1 g - mol/l.

8.- La ley de Lambert-Beer

Supóngase que se tiene un instrumento que permite medir la cantidad de radiación que recibe. La cantidad de energía recibida por el instrumento por unidad de superficie y en la unidad de tiempo, se designará por I.

Si se supone un cuerpo plano de espesor uniforme igual a δb , parte de la radiación será absorbida, con lo que la radiación recibida por el instrumento será $I - \delta I$, y el cambio relativo en el valor de I será $\delta I/I$. Si se considera que el espesor del cuerpo es infinitamente pequeño, o sea $\delta b = db$, entonces $I - \delta I = I$, y además $\delta I = dI$. En este caso el valor de la absorción relativa $-dI/I$ será constante y dependerá del número de centros absorbentes, a través de los cuales pasa la radiación, y que se designará con δN . Por consiguiente se tiene:

$$- \delta I / I = q \cdot \delta N$$

en donde q representa la constante de proporcionalidad. El signo negativo en el miembro izquierdo de la ecuación se debe a que I disminuye al aumentar el valor de δN . Si se emplean valores infinitesimales, la ecuación anterior quedará como sigue:

$$- dI/I = q \cdot dN$$

y al integrar esta ecuación se tendrá:

$$- \ln I = q \cdot N + \text{constante}$$

El valor de N en la ecuación anterior depende del número de centros absorbentes por unidad de área del cuerpo de espesor constante igual a b . Para encontrar el valor de la constante de integración de la ecuación anterior bastará con reconocer que cuando no se tienen centros absorbentes en el cuerpo considerado, o sea cuando $N = 0$, la cantidad de radiación recibida por el instrumento medidor será el total de la radiación incidente, o sea I_0 . De acuerdo con lo cual resulta:

$$- \ln I_0 = \text{constante}$$

$$- \ln I = q \cdot N - \ln I_0$$

$$\ln I_0 / I = q \cdot N$$

y esta última ecuación expresa la ley general de la absorción de radiación, que es válida en todas las zonas, desde los rayos X hasta las microondas, pasando por el ultravioleta, el visible y el infrarrojo. En la ecuación última, se pueden hacer algunas modificaciones muy útiles para la aplicación práctica. Se pueden usar logaritmos decimales en lugar de los logaritmos naturales. Además, el valor de N se puede poner en función del espesor b y de la concentración de la sustancia absorbente, como sigue:

$$N = c \cdot b \cdot k$$

en donde c es la concentración de la sustancia absorbente, en g/l , b es el espesor del cuerpo, en centímetros y k es una constante de proporcionalidad. Al sustituir en la ecuación anterior se obtiene:

$$2.3 \log I_0 / I = q \cdot c \cdot b \cdot k$$

$$\log I_0 / I = b \cdot c \cdot (q \cdot k) / 2.3$$

y si se observan las ecuaciones anteriores será fácil reconocer que el valor de $(q \cdot k / 2.3)$ es precisamente el índice de absorción ó coeficiente de absorptividad, o sea:

$$\log I_0 / I = A = A_s \cdot b \cdot c$$

La proporcionalidad que existe entre la absorbancia y la longitud de la capa absorbente, fué descubierta experimentalmente por Rouguer y Lambert.

Posteriormente Beer y Bernard establecieron experimentalmente la proporcionalidad entre la absorbancia y la concentración de la sustancia absorbente, por lo cual la relación expresada por la ecuación anterior se conoce como LEY DE LAMBERT-BEER.

La aplicación de la Ley de Lambert-Beer al análisis cuantitativo es obvia, ya que siempre que se conozcan los valores de A_s y de b , bastará con determinar experimentalmente A para poder calcular c , ya que:

$$c = A / A_s \cdot b$$

El valor de A_s a su vez puede ser determinado experimentalmente, ya que bastará con encontrar la absorbancia de soluciones de concentración conocida y para valores de b igualmente conocidos. Conviene hacer notar que para una sustancia absorbente determinada, el índice de absorbancia será constante sólo para una longitud de onda determinada, y naturalmente variará de una longitud de onda a otra, -- pues la capacidad de absorción de la sustancia variará de una longitud de onda a otra, pues la capacidad de absorción de la sustancia variará con el tipo de energía contenido en la radiación, o sea con la longitud de onda de ésta. Las variaciones del índice de absorbancia con la longitud de onda de la radiación, quedan expresadas por el espectro de absorción de la sustancia, que será completamente característico de la misma, de tal manera que no hay dos sustancias distintas que tengan el mismo espectro de absorción.

FUENTES DE CONTAMINACION DEL AGUA

Las principales fuentes de contaminación pueden ser clasificadas en cuatro grandes grupos:

- 1.- Urbanas
- 2.- Industriales
- 3.- Agrícolas
- 4.- Naturales

1.- Fuentes Urbanas

Las concentraciones urbanas de población, constituyen una de las mayores fuentes de contaminación, debido a los grandes volúmenes de aguas residuales domésticas producidas; las cuales en su mayor parte, son colectadas por los sistemas de alcantarillado.

Debido al rápido crecimiento de las ciudades, la mayoría de las áreas suburbanas no se encuentran conectadas a los sistemas de alcantarillado y disponen sus aguas residuales en fosas sépticas o directamente a los cuerpos de agua.

2.- Fuentes Industriales

La actividad industrial nacional está integrada por una variedad muy amplia de procesos, contándose los principales a los de la industria química, la petroquímica, la metalúrgica, la de la pulpa y el papel, la textil, la del azúcar y la de los alimentos.

Cada una de estas industrias descarga volúmenes considerables de aguas residuales, cuya naturaleza físico-química dependerá del tipo de proceso a que se refiera, pudiendo ser materia orgánica, nutrientes, metales pesados, ácidos, bases, sustancias inorgánicas, grasas, aceites, etc.

Actualmente muchas de estas factorías descargan sus aguas residuales sin tratamiento alguno a los cuerpos receptores.

3.- Fuentes agrícolas

Como consecuencia del uso en la actividad agrícola de herbicidas, plaguicidas y fertilizantes, para el control de plagas y aumento de la productividad, las aguas de retorno agrícola --- arrastran restos de estos compuestos hasta los cuerpos receptores ; esto, aunado a los arrastres de las excretas animales por los escurrimientos pluviales, produce una fuente considerable de contaminación, que altera los ecosistemas acuáticos.

4.- Fuentes naturales

Aunada a la contaminación producida por las aguas residuales de las diferentes actividades del hombre, está otro tipo de contaminación debida a causas naturales, tales como los arrastres de materia orgánica muerta por los escurrimientos del agua pluvial, así como los productos inorgánicos producidos por la erosión de los suelos. (Forstner y Wittman 1979)

TIPOS DE CONTAMINANTES

Después de ser descargadas las aguas residuales provenientes de fuentes urbanas industriales, agrícolas o naturales a un cuerpo de agua grande, los desechos pierden su identidad y se obtienen mezclas heterogéneas de contaminantes.

Los diferentes tipos de sustancias contaminantes que se encuentran en las aguas residuales, pueden ser clasificadas como sigue:

- 1.- Sustancias orgánicas
- 2.- Organismos microbianos
- 3.- Sustancias radioactivas
- 4.- Sustancias inorgánicas
- 5.- Contaminación térmica

CAPITULO III

TECNICAS DE ANALISIS

ANALISIS FISICOS

- 1.- Potencial de Hidrógeno
- 2.- Temperatura
- 3.- Conductancia Específica
- 4.- Turbiedad
- 5.- Color
- 6.- Sólidos (todas sus formas)

En esta parte se introducen las determinaciones físicas de una muestra, las que deben distinguirse de las de concentración química o de componentes biológicos. Muchas de las determinaciones incluidas aquí, tales como el color, conductividad y turbiedad, entran en esta categoría inequívocamente.

Por otra parte, las propiedades físicas pueden no estar divorciadas completamente de la composición química y algunas de las técnicas de esta sección miden colectivamente propiedades resultantes de la presencia de un gran número de constituyentes.

Otros constituyentes, por ejemplo, la saturación por carbonato de calcio y transferencia de oxígeno se relacionan o dependen de las pruebas químicas.

También se incluyen aquí las pruebas por aspecto, olor y sabor, las cuales han sido calificadas tradicionalmente como propiedades físicas, aunque esto puede discutirse.

Finalmente se incluyen ciertas pruebas para las cuales la descripción de "físicas" es discutible. Por lo pronto se incluyen aquí junto con las pruebas para sólidos, solamente por conveniencia.

Muchos de los métodos incluidos son los que más tradicionalmente se denominan como propiedades físicas, y los cuales están definidos de tal forma que no puedan entrar dentro de la clasificación de: químicos, radiológicos, biológicos o bacteriológicos de las otras secciones incluidas en este capítulo.

Estas determinaciones se aplican para aguas potables, aguas superficiales y aguas residuales.

1. POTENCIAL DE HIDROGENO (pH).

El pH es el logaritmo de la recíproca de la concentración del ion hidrógeno o más precisamente, de la actividad del ion hidrógeno, en moles por litro.

El pH interviene en el cálculo de carbonato, bicarbonato y bióxido de carbono, lo mismo que en el cálculo del índice de corrosión o estabilidad, y en el control de los procesos de tratamiento de agua. La escala práctica del pH comprende del 0, muy ácido, al 14, muy alcalino, con el valor medio de pH 7 que corresponde a la neutralidad exacta a 25°C. Mientras que los términos "alcalinidad" y "acidez" indican la reserva total o capacidad amortiguadora de una muestra, el valor del pH representa la actividad instantánea del ion hidrógeno.

El pH se puede medir bien sea colorimétrica o electrométicamente. El método colorimétrico requiere una menor inversión inicial, pero está sujeto a graves interferencias por el color, la turbiedad, un alto contenido salino, las materias coloidales, el cloro libre y por varios agentes oxidantes y reductores; los indicadores se pueden deteriorar, lo mismo que los patrones de color con los que se comparan, y más aún, ningún indicador abarca toda la gama de pH de interés en las aguas. En líquidos poco amortiguados, término que se puede aplicar a algunas aguas, los mismos indicadores alteran el pH de la muestra que van a comparar, a no ser que tales indicadores se preajusten a un pH muy próximo al de la muestra. Por estas razones, el método colorimétrico sólo es indicado para una estimación tosca y no se discutirá en esta práctica. Se considera como normal el método electrométrico.

METODO DEL ELECTRODO DE VIDRIO.

Se han sugerido varios tipos de electrodos para la determinación electrométrica del pH. Aunque se reconoce que el electrodo de hidrógeno gaseoso es el patrón primario, se usa más generalmente el electrodo de vidrio en combinación con el de referencia proporcionado por un electrodo de calomel saturado. El sistema del electrodo de vidrio se basa en el hecho de que un cambio de una unidad de pH produce un cambio eléctrico de 59.1 mv. a 25°C. El electrodo de vidrio es relativamente inmune a interferencias por color, turbiedad, substancias coloidales, cloro libre, oxidantes y reductores, lo mismo que a contenidos salinos elevados, excepto por el error del sodio a valores altos del pH. El error introducido por altas concentraciones del ion sodio a pH superiores a 10, se puede reducir con el empleo de electrodos especiales de bajo error de sodio; cuando se emplean los electrodos ordinarios de vidrio se pueden hacer correcciones aproximadas por el error del sodio, consultando las gráficas que pueden proporcionar los fabricantes para cada tipo particular de electrodo.

La temperatura tiene dos efectos importantes en las mediciones del pH; los mismos electrodos varían en potencial con la temperatura y la ionización -

de la muestra se modifica con la temperatura. Se compensa el primer efecto por un ajuste del que se dispone en los mejores aparatos comerciales. El segundo efecto es inherente de la muestra y se toma en consideración registrando tanto la temperatura como el pH de cada muestra.

A P A R A T O S .

Cuando no se dispone de electrodos del tipo de flujo, o cuando no es adecuada la agitación como en el caso de los electrodos ordinarios, del tipo de inmersión, el mejor procedimiento es lavar el electrodo 6 ó 8 veces con porciones de la muestra, en particular cuando, después de medir una solución no amortiguada, se mide una solución amortiguada. Se recomiendan los electrodos del tipo de flujo para la medición exacta de aguas relativamente no amortiguadas, como es el caso de condensados.

Las mediciones de aguas amortiguadas se pueden verificar en recipientes abiertos, debiendo establecerse el equilibrio entre la muestra y el sistema de electrodos, según se muestre por no haber desplazamiento de la aguja, antes de tomar la lectura final. Si se opera con agua caliente o a pH superiores a 10, se deben usar electrodos especiales de cristal y el sistema se debe normalizar en condiciones de temperatura y de concentración lo más cercanas posible a las de la muestra, tomando en cuenta las recomendaciones de los fabricantes del aparato. Se debe prestar siempre especial vigilancia a la posibilidad de resultados erráticos, provenientes de fallas mecánicas o eléctricas, como pilas agotadas, electrodos de cristal agrietados, taponamiento de la conexión líquida o electrodos sucios con materiales aceitosos o con precipitados.

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS.

Los sistemas de electrodos se calibran con soluciones amortiguadoras de un valor conocido del pH. Como estas soluciones amortiguadoras se pueden deteriorar por proliferaciones biológicas o por contaminación, es recomendable usarlas recién preparadas, disolviendo las sales amortiguadoras secas en agua destilada, pudiendo también usarse tabletas o polvos amortiguadores comerciales, de calidad reconocida. Es una buena práctica calibrar los electrodos con una solución amortiguadora cuyo pH se halle en la vecindad del de las muestras, pues en esta forma son mínimos los errores resultantes de ciertos desequilibrios de los electrodos.

Al preparar las soluciones amortiguadoras, partiendo de sales secas, es necesario que se proceda a una completa disolución, pues de otro modo, resulta incorrecto el valor del pH. Para el almacenamiento de las soluciones son preferibles los frascos de polietileno, aunque se pueden emplear los de cristal pyrex.

En el cuadro siguiente se indican los valores del pH de las 3 soluciones - amortiguadoras a las temperaturas indicadas; estos valores se obtuvieron de sales de la más alta pureza.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LOS VALORES DE pH DE LAS SOLUCIONES AMORTI--
GUADORAS.

Temperatura	Valor del pH de las soluciones amortiguadoras		
	de pH 4	de pH 7	de pH 9
0	4.01	7.08	9.46
5	4.01	7.05	9.38
10	4.00	7.02	9.33
15	4.00	7.00	9.27
20	4.00	6.98	9.22
25	4.01	6.96	9.18
30	4.01	6.95	9.14
35	4.02	6.94	9.10
40	4.03	6.94	9.07
45	4.04	6.93	9.04
50	4.06	6.93	9.01
55	4.08	6.94	8.98
60	4.10	5.94	8.96

1.- Solución amortiguadora de pH 4.

Se disuelven 10.21 g. de ortofosfato monopotásico anhidro $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, en agua destilada, diluyéndose a 1000 ml.

2.- Solución amortiguadora de pH 7.

Se disuelven 1.361 g. de ortofosfato monopotásico anhidro, KH_2PO_4 , y - 1.420 g. de ortofosfato disódico anhidro, Na_2HPO_4 , ambos secados por 2 horas a 100 130°C, usando agua destilada recién hervida por 15 minutos y enfriada a la temperatura ambiente, diluyéndose a 1000 ml.

3.- Solución amortiguadora de pH 9.

Se disuelven 3.81 g. de tetraborato de sodio decahidratado (Bórax), -- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada recién hervida por 15 minutos y diluyéndose a 1,000 ml.

PROCEDIMIENTO .

Por la diferencia entre las distintas marcas y modelos comerciales de medi-

dores de pH, es imposible proporcionar instrucciones detalladas para la operación correcta de cada instrumento, debiendo seguirse en cada caso las instrucciones de los fabricantes. El electrodo de vidrio y el electrodo de calomel se deben humedecer y preparar para su uso, de acuerdo con las instrucciones que se proporcionen. El instrumento se puede normalizar con una solución amortiguadora cuyo pH sea vecino al de la muestra, y cuando menos, se debe comprobar la respuesta lineal del electrodo, con otra solución -- amortiguadora de pH diferente. Las lecturas con las soluciones amortiguadoras adicionales dan una idea tosca de los límites de exactitud que se pueden esperar con el instrumento y con la técnica de operación.

2. TEMPERATURA .

Las lecturas de temperatura se aplican en los cálculos de las distintas formas de alcalinidad y en los estudios de la estabilidad y saturación con respecto al carbonato de calcio. En estudios limnológicos se necesita conocer la temperatura de las aguas a distintas profundidades, y en otro aspecto, es posible con frecuencia definir el origen de un abastecimiento, como pozos profundos, únicamente por mediciones de temperatura.

En las aplicaciones industriales de las aguas se requiere, a menudo, su temperatura para cálculos sobre la transmisión calorífica o para la aplicabilidad a distintos procesos.

Normalmente, las determinaciones de temperatura se practican con cualquier termómetro de mercurio, de escala centígrada, de buena clase, que se compruebe de cuando en cuando con un termómetro patrón. Los termómetros de campo deben estar provistos de un estuche metálico, para evitar roturas.

Para conocer la temperatura a profundidades, en estudios limnológicos, se pueden usar los termómetros de reversión, el termófono y el termistor, considerándose que éste último es el más conveniente y el capaz de mayor exactitud. Las lecturas se deben hacer con el termómetro sumergido en el agua, de preferencia en movimiento, después de un tiempo suficiente para lograr lecturas constantes.

La temperatura del agua en el punto de muestreo se debe expresar en grados centígrados, aproximando a grados enteros o fracciones, según la precisión requerida.

3. CONDUCTANCIA ESPECIFICA.

La conductancia específica es una medida de la capacidad de un agua para transmitir la corriente eléctrica y esta propiedad está relacionada con la concentración total de sustancias ionizadas en un agua y con la temperatura a la que se hace la medición. Afectan la conductancia específica la --

naturaleza de las distintas sustancias disueltas, sus concentraciones reales y relativas y la concentración iónica de la muestra.

Las mediciones de conductividad proporcionan una idea de las porciones alcuotas que se deben tomar para las determinaciones químicas comunes. También ofrecen un medio para comprobar los resultados de un análisis químico. Con frecuencia se puede estimar la cantidad de materia disuelta en una muestra multiplicando la conductancia específica por un factor empírico.

Este factor puede variar de 0.55 a 0.9, dependiendo de los componentes solubles de un agua particular y de la temperatura de la medición. Se pueden aplicar factores relativamente altos para aguas salinas o para aguas de calderas, mientras que se aplican los factores presentes hidróxidos o acidez libre. Aunque la evaporación de la muestra produzca un cambio del bicarbonato a carbonato, a menudo se puede lograr un factor empírico, para la calidad relativamente constante del agua de un abastecimiento, dividiendo el residuo disuelto por la conductancia específica. El residuo filtrable se puede determinar por evaporación. Puede ser posible obtener una aproximación del contenido, en me/l, bien sea por aniones o cationes, multiplicando los micromhos por 0.01.

La conductancia específica se define como la recíproca de la resistencia, que se mide entre dos electrodos separados 1 cm. y con área de 1 cm. cuadrado. Usando una celda de conductividad y balanceando con un puente de Wheatstone, se miden a la misma temperatura las resistencias eléctricas de la muestra y de una solución de cloruro de potasio, de conductancia específica conocida. Como el cambio en conductancia de la muestra y de la solución de KCl es el mismo con alteraciones en la temperatura (en el ámbito de 20 - 30°C), se puede calcular la conductancia específica de la muestra a 25°C aplicando el valor conocido de la conductancia específica a 25°C de la solución de KCl.

A P A R A T O S .

Se encuentran en el comercio y son adecuados para mediciones de la conductancia, diversas unidades completas, que satisfacen las especificaciones que se describen adelante.

- 1.- Puente de Wheatstone, con el que se pueden obtener lecturas con una exactitud de 1 por 100 o mayor.
- 2.- Fuente de corriente alterna.- De 1,000 a 3,000 ciclos si se emplea un micrófono telefónico como indicador de punto nulo, o de 25 a 60 ciclos si se emplea para el mismo propósito un tubo "ojo mágico" de rayos

de electrones o un galvanómetro de C.A.. Si se emplea corriente alterna de una línea principal, es muy recomendable usar un transformador que la independice, para evitar la posibilidad de cortos circuitos accidentales a tierra, lo cual podría producir un choque eléctrico, daños al equipo o llevar a resultados erráticos o erróneos.

3.- Celda de conductancia específica.- Bien sea del tipo de pipeta o del tipo de inmersión, que tenga electrodos de platino platinizado. La selección debe depender del ámbito probable de conductividades. Una constante de la celda de 0.1 es adecuada para soluciones de baja conductividad, de 100 micromhos / cm o menos: Una constante de la celda de 1, para soluciones de conductividad moderada y una constante de la celda de 10, para soluciones de alta conductividad, como salmueras. En todo caso, debe emplearse una celda que produzca una resistencia real dentro del ámbito de 500 a 10,000 ohmios. Las celdas nuevas se deben limpiar con la mezcla limpiadora crómica-sulfúrica y los electrodos se deben platinizar, en cualquier momento en que sus lecturas sean erráticas o cuando la inspección demuestre que se ha desprendido algo del negro de platino.

Para platinizar se prepara una solución de 1 g. de ácido cloroplatínico (cloruro de platino) y 0.012 g. de acetato de plomo en 100 ml. de agua.

Se sumergen los electrodos en esta solución y ambos se conectan a la terminal negativa de una pila seca de 1.5 voltios; la terminal positiva de la pila seca se conecta a un tramo de alambre de platino, que se sumerge en la solución. La cantidad de corriente sólo debe permitir el desprendimiento de pequeñas cantidades de gas. La electrólisis se debe continuar hasta que ambos electrodos queden revestidos con negro de platino. Se puede conservar la solución platinizadora para uso posterior. Los electrodos se enjuagan cuidadosamente y, cuando no se tienen en uso, se mantienen sumergidos en agua destilada.

4.- Baño maría, provisto de gradillas de materiales resistentes a la corrosión, como cobre, latón o acero inoxidable, en las que se pueden colocar los tubos de muestra. Para contener las muestras son convenientes los tubos de ensayo grandes.

REACTIVOS.

Solución patrón de cloruro de potasio, 0.0100N. Se seca KCl a 110°C durante la noche y se disuelven 0.7456 g. en agua bidestilada recién hervida, diluyéndose a 1000 ml. a 25°C. Esta es la solución patrón de referencia -- que, a 25°C. Tiene una conductancia específica de 1411.8 micromhos/cm, -- siendo satisfactoria para muchas aguas cuando se usan celdas con una constante de 1 a 2.

Para otras constantes de las celdas son preferibles soluciones más concen-

tradas o más diluidas. Se conserva en frascos pyrex de tapón esmerilado.

PROCEDIMIENTO.

La conductancia específica se registra en microrhos por centímetro a 25°C. Varía alrededor del 2% por cada grado centígrado. Es recomendable, aunque no estrictamente necesario, que el baño maría se mantenga exactamente a 25°C; sin embargo, cualquier temperatura entre 20 y 30°C es adecuada, porque, dentro de éste ámbito, la conductividad del patrón cloruro de potasio varía con la temperatura casi en el mismo grado que las muestras. Para que la temperatura no fluctúe rápidamente se debe procurar que el baño maría sea de capacidad suficiente y que se encuentra en un lugar apropiado. Se ponen en el baño maría cuatro tubos con la solución patrón de cloruro de potasio y, asimismo, se ponen en el baño dos tubos de cada una de las muestras en estudio, dejándose en el baño por 30 minutos para que alcancen su equilibrio térmico.

Se enjuaga la celda de conductividad en tres de los tubos de cloruro de potasio y se mide la resistencia de la cuarta solución, registrándose este valor como R_{KCl} . A continuación se enjuaga la celda con uno de los tubos de la primera muestra, asegurándose que el enjuagado es adecuado, y se mide la resistencia en el segundo tubo; se procede en la misma forma hasta que no se hayan medido todas las muestras. No es necesario medir de nuevo la resistencia de la solución de KCl, a no ser que la temperatura se haya desplazado, durante la medición, más de unos cuantos décimos de grado centígrado. Sin embargo, se debe hacer subsiguientemente la medición del KCl para cada serie de muestras que se examinen.

Si se encuentra que las muestras difieren en conductividad, con respecto a la del KCl, por un factor de 5 o más, para evitar arrastres de una muestra a otra es más seguro usar tres tubos de cada muestra; cuando se procede así, la celda se enjuaga con dos tubos y se hace la medición en el tercer tubo.

CALCULO.

La constante de la celda, C , es igual al producto de la resistencia medida, en ohmios, de la solución patrón de cloruro de potasio por la conductancia específica, en mhos por centímetro, de esta solución patrón; ---
 $C = R_{KCl} \times 0.0014118$, si la medición se hace a 25°C.

La conductancia específica (mho / cm) de la muestra de agua, a 25°C, es igual a la constante de la celda, C , dividida por la resistencia, en ohmios, de la muestra, R_s , medida a 25°C.

Conductancia específica = C / R .

Es tan baja la conductancia específica de la mayor parte de las aguas - que en la práctica normal es expresada en micromhos/cm (el valor numérico expresado en micromhos/cm es 1,000,000 de veces más grande que el valor - numérico expresado en mhos/cm).

Si la temperatura de medición no es exactamente de 25°C, es más convenien_ te calcular la conductancia específica a 25°C por la expresión:

Conductancia específica = $1411.8 \times R_{KCl} / R_s$ micromhos/cm.

En la cual R_{KCl} y R_s se miden a la misma temperatura, de preferencia cer- cana a la ambiente, entre 20°C y 30°C.

4. TURBIEDAD .

La turbiedad de las aguas se debe a la presencia de sólidos suspendidos - tales como arcilla, limo, materia orgánica finamente dividida, plancton y otros organismos microscópicos. Se debe entender claramente que la turbie_ dad es una expresión de la propiedad óptica de una muestra, que hace que los rayos luminosos se dispersen y se absorban, en lugar de que se trans- mitan en línea recta a través de ella. No son prácticos los intentos para relacionar la turbiedad con la concentración, en peso, de los sólidos en suspensión, pues el tamaño, forma e índice de refracción de las partícu- las son, ópticamente, de mayor importancia que la concentración y peso - específico de las materias suspendidas.

El método normal para la determinación de la turbiedad es el método de - bujía de Jackson; sin embargo, las suspensiones normalizadas por este mé- todo se pueden usar, con o sin dilución, en otros instrumentos. Por des- gracia, los resultados obtenidos con otros aparatos no siempre concuerdan con los obtenidos con el turbidímetro de bujía, y por diferencias funda- mentales en los sistemas ópticos, tampoco concuerdan, con suficiente apro- ximación, con las obtenidas en diversos tipos de instrumentos, aunque ca- da uno de ellos se haya precalibrado con el turbidímetro de Jackson.

La determinación de la turbiedad se basa en el paso de la luz a través de una suspensión, que justamente haga desaparecer la imagen de la flama de una bujía patrón, esto es, que la haga indistinguible contra el fondo de iluminación general, cuando se observa la flama a través de la suspensión. A mayor trayecto de luz es más bajo el valor de la turbiedad.

La determinación de la turbiedad es aplicable a cualquier muestra de agua que se encuentre libre de basuras o de sedimentos gruesos que se asienten rápidamente; se obtienen resultados falsos por cristalería sucia, por la -

presencia de burbujas y por los efectos de vibración, que pueden alterar la visibilidad en la superficie de la muestra de agua.

Es preferible que la turbiedad se determine el mismo día del muestreo, - pero si es inevitable almacenarla por mayor tiempo, las muestras se pueden conservar en la obscuridad hasta por 24 horas. Para almacenamientos más prolongados, la muestra se preserva por la adición de 1 g. de cloruro mercúrico por litro. En cualquier caso, la muestra se debe agitar vigorosamente antes de su examen.

A P A R A T O S .

- Turbidímetro de bujía de Jackson.

Este es el instrumento normal para las mediciones de turbiedad; consiste en un tubo de cristal graduado en la forma que se especifica en el cuadro # 1 del capítulo IV de una bujía patrón y de un soporte que mantiene el alineamiento de la bujía y el tubo. El tubo de cristal y la bujía se deben situar en posición vertical, coincidiendo sus ejes longitudinales. El soporte de la bujía consiste de un cilindro con un resorte interior, que obliga a que la bujía se mantenga a presión contra la corona del soporte, según se vaya consumiendo, debiendo encontrarse dicha corona a 7.6 cm. abajo del fondo del tubo de cristal.

El tubo de cristal debe presentar un fondo plano pulido de cristal óptico y debe satisfacer las especificaciones para tubos de Nessler, es necesario que se conserve limpio y libre de rayaduras y que se encuentre graduado para leer directamente en él las unidades de turbiedad. Al practicar las observaciones, la mayor parte del tubo de cristal se debe encontrar alojado dentro de un tubo metálico, tanto para protegerlo contra rupturas como para excluir la iluminación extraña.

La bujía, se debe fabricar de cera de abejas y esperma y debe estar calibrada para quemar 7.39 a 8.16 g. por hora. Para lograr uniformidad en los resultados, la flama se debe mantener, hasta donde sea posible, de un tamaño constante y a una distancia constante del fondo del tubo; esto obliga al despabilado frecuente de la bujía, para eliminar la porción calcinada, cerciorándose con frecuencia de que se mantiene adherida a la corona del soporte. Para evitar oscilaciones de la flama durante las observaciones, se deben eliminar las corrientes de aire. La bujía no se debe mantener encendida por mas de unos cuantos minutos en cada ocasión, - pues la flama tiene cierta tendencia a aumentar en tamaño; antes de encenderse la bujía, en cada ocasión se debe quitar la porción calcinada del pabalo, siendo fácil quebrarla con los dedos.

R E A C T I V O S .

- Suspensión patrón.

En la preparación de suspensiones patrón es mejor usar agua turbia natural, de la misma fuente que se está examinando; si no se dispone de ella, se pueden usar los sedimentos bentales o sólidos suspendidos de la misma masa de agua en examen, los que se hierven en HCl 1 + 1 para eliminar las sustancias hidrosolubles y se lavan repetidamente por centrifugación y decantación, antes de preparar las suspensiones. Si no se dispone de materiales naturales, o no son satisfactorios, se puede usar la tierra de fuller o la tierra molida de diatomeas; pero si la turbiedad se produce por substancias que se agregan al agua durante el tratamiento, sean éstas carbón, alumbre o algún otro reactivo, se deben usar las mismas substancias para las suspensiones.

Se agregan unos 5 g. de la substancia escogida, seca, a 1 litro de agua destilada, se agita bien y se deja reposar por 24 horas, al cabo de las cuales, se extrae el líquido sobrenadante sin alterar el sedimento del fondo; se determina la turbiedad con el turbidímetro de bujía y se diluyen porciones de esta suspensión a los valores de turbiedad deseados, comprobando los que sean mayores de 25 unidades con el mismo turbidímetro. Se pueden preservar las suspensiones patrones por la adición de 1 g. de cloruro mercuríco por litro; estas suspensiones se deben agitar perfectamente antes de cada lectura y se deben comprobar, cuando menos mensualmente, con el turbidímetro de Jackson de bujías. Las suspensiones con turbiedades menores de 25 unidades no se pueden comprobar directamente; estas suspensiones se deben preparar, mensualmente, por dilución de suspensiones más concentradas, recién comprobadas. Las suspensiones diluidas, para 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 0, etc. unidades de turbiedad, se deben preparar semanariamente, diluyendo suspensiones de 10 unidades. Es preferible conservar las suspensiones en frascos pyrex o de cristal resistente.

PROCEDIMIENTO.

- Para turbiedades entre 25 y 1,000 unidades: Se vierte la muestra en el tubo de cristal hasta que justamente desaparezca de la vista la imagen de la flama; en este instante se debe observar un campo uniformemente iluminado, sin manchas brillantes. Hacia el final, la muestra se debe ir agregando muy lentamente, y después de la desaparición de la imagen, con sólo retirar el 1/3 de la muestra, la imagen debe ser nuevamente visible. Es conveniente que, en la fase final, se emplee una pipeta para agregar o retirar pequeñas cantidades de la muestra. Se debe tener cuidado de conservar limpio el tubo de vidrio, tanto interior como exteriormente, y de evitar rayaduras.

La acumulación de hollín o de humedad en el fondo del tubo puede interferir con la exactitud de los resultados.

- Turbiedades mayores de 1,000 unidades.- La muestra se debe diluir con uno o más volúmenes de agua exenta de turbiedad, hasta que la turbiedad de la dilución sea menor de 1,000 unidades. La turbiedad de la muestra original se calcula a partir de la turbiedad de la muestra diluida y del factor de dilución. Por ejemplo, si se agregan 5 volúmenes de agua exenta de turbiedad a 1 volumen de muestra, y si la muestra diluida tiene una turbiedad de 500 unidades, la turbiedad de la muestra original resulta de 3,000 unidades.

- Turbiedades entre 5 y 100 unidades.- El límite inferior del turbidímetro Jackson de bujía es de 25 unidades. En el ámbito de 5 a 100 unidades, se pueden comparar las muestras, en juegos de frascos similares, con suspensiones patrón que se preparan por la dilución de suspensiones patrón más concentradas con agua exenta de turbiedad. La muestra y los patrones se deben verter a frascos de igual forma y tipo, dejando en cada caso un espacio vacío suficiente para una agitación adecuada antes de la comparación. La comparación se verifica observando lateralmente la muestra y los patrones, viendo a través de ellos hacia un mismo objeto y apreciando la claridad con que se puede percibir. La turbiedad de la muestra se registra como la del patrón que llega a producir un efecto visual más aproximado al de la muestra.

Para facilitar las observaciones, se puede ver hacia un papel impreso o hacia una serie de líneas negras trazadas sobre un papel blanco; es preferible usar luz artificial cenital, procurando que la luz directa no lleve al ojo del observador. Si se usan turbidímetros comerciales, se deben seguir las instrucciones del fabricante, siendo necesaria su calibración con el turbidímetro Jackson de bujía.

- Turbiedades menores de 5 unidades.- Cuando la turbiedad de la muestra es menor de 5 unidades, se mide la luz dispersada, en vez de la luz transmitida. Los turbidímetros Raylis y St. Louis operan bajo este principio. Algunos instrumentos fotoeléctricos, incluyendo los nefelómetros, se pueden conseguir en el mercado. Los tubos que se usan con estos aparatos deben ser de cristal incoloro y transparente y se deben conservar escrupulosamente limpios, tanto interior como exteriormente, desechándose cuando se encuentren rayados o manchados: dichos tubos deben tener cubiertas protectoras para que la luz sólo los ilumine en la porción adecuada.

Los tubos se llenan con las muestras y los patrones y se dejan reposar por un tiempo suficiente, para que escapen las burbujas. En instrumentos visuales, se considera como la turbiedad de la muestra la correspondiente al patrón que más se le asemeja: con instrumentos comerciales se deben seguir las instrucciones de los fabricantes para su manejo, pero es necesario que se calibren con el turbidímetro Jackson de bujía.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Las lecturas de turbiedad se registran con las aproximaciones señaladas a continuación.

Ambitos de turbiedad		Definírese aproximando a:
unidades.		unidades.
0.0	1.0	0.1
1	10	1
10	100	5
100	400	10
400	700	50
700	6 más	100

5. COLOR.

La expresión "color" se debe considerar que define el concepto de "verdadero color", esto es, el color del agua de la cual se ha eliminado la turbiedad. El término "color aparente" no incluye únicamente el debido a las sustancias en solución, sino también el atribuible a sustancias en suspensión. El color aparente se determina en la muestra original, sin filtración o centrifugación.

El método siguiente, para la determinación del color, es aplicable a casi todas las muestras de agua potable. La contaminación con algunos desechos industriales llega a producir colores desusados, que no se pueden parear debidamente; el color se determina por comparación visual de la muestra con soluciones coloridas de concentraciones conocidas, también se puede dedeterminar por comparación con discos de cristal de color especial, si se han calibrado propiamente.

El método normal para la medición del color, es el de platino-cobalto y la unidad de color es la producida por 1 mg/l de platino, en la forma del ión cloroplatinato. La relación de cobalto/platino se puede variar para dar determinados tonos en casos especiales, la proporción que se señala más adelante, es por lo general satisfactoria para parear el color de las aguas naturales.

Aún una muy ligera turbiedad produce un color aparente más alto que el verdadero color, por ende es necesario eliminar la turbiedad antes de que se determine el verdadero color por los procedimientos que se describen. Se puede llegar a una verdadera aproximación del color por lecturas diferenciales con filtros de diferente color, o con mediciones diferenciales

de dispersión de la luz, pero ninguna de estas técnicas se ha llegado a perfeccionar para que se pueda incluir como método normal. La centrifugación es el método recomendable para la eliminación de la turbiedad, no pudiendo usarse la filtración porque se puede eliminar con la turbiedad algo de color.

Como el método normal de platino-cobalto no es conveniente para trabajos de campo, el color del agua se puede comparar con el de discos de cristal colocados en el extremo de tubos metálicos que contienen los tubos de cristal de la muestra y los tubos de agua destilada incolora, el color de la muestra se compara con el tubo de agua clara más el cristal coloreado cuando se observa en una superficie blanca, se debe calibrar cada disco individual para que corresponda a los colores de la escala de platino-cobalto.

El uso de discos de cristal o de otros líquidos como patrones para trabajos de laboratorios, sólo se puede permitir cuando han sido calibrados contra los patrones de platino cobalto. Las aguas con colores muy desusados, como las que se pueden presentar al mezclarse con ciertos desechos industriales pueden llegar a dar tonos tan distintos de aquellos de los patrones de platino-cobalto, que resulta difícil o imposible la comparación con el método normal.

Las muestras para la determinación de color deben de ser representativas y deben tomarse en recipientes limpios. La determinación del color debe de practicarse dentro de un periodo de tiempo razonable, pues los cambios biológicos que se presentan durante el almacenamiento, pueden afectar el color.

A P A R A T O S .

- Tubos de Nessler pareados de 50 ml de forma alta.

PREPARACION DE LOS PATRONES.

Si no se tiene un abastecimiento de confianza de cloroplatinato de potasio se puede substituir por el ácido cloroplatínico que el analizador puede preparar a partir del platino metálico. No se debe emplear el ácido cloroplatínico comercial, porque es muy higroscópico y por lo tanto, tiene un contenido variable de platino. El cloroplatinato de potasio no es higroscópico.

Se disuelven 1.246 g. de cloroplatinato de potasio K_2PtCl_6 (equivale a 0.500 g. de platino metálico) y un gramo de cloruro cobaltoso cristalizado $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (equivalente a 0.25 g. de cobalto metálico), en agua destilada con 100 ml. de ácido clorhídrico concentrado, dilúyase a 1 litro -

con agua destilada. Esta solución madre tiene un color de 500 unidades.

Si no se dispone de cloroplatinato de potasio, se disuelven 0.500 g. de platino metálico puro en agua regia, con el auxilio de calor, se elimina el ácido nítrico con repetidas evaporaciones con proporciones de ácido clorhídrico concentrado, se disuelve este producto junto con un gramo de cloruro cobalto so cristalizado como se indicó antes.

Se preparan patrones que tengan colores de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70 unidades, diluyendo con agua destilada hasta el aforo 0.5, 1.0, -- 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0 y 7.0 ml. de la solución madre -- contenidos en tubos de Nessler de 50 ml, estos patrones se deben proteger de la evaporación y de la contaminación cuando no se usen.

PROCEDIMIENTO .

El color de la muestra se debe observar llenando hasta el aforo con el agua en examen un tubo de Nessler pareado de 50 ml. y comparándolo con los patrones, la observación se debe verificar mirando verticalmente hacia abajo a través de los tubos contra una superficie blanca o contra un espejo, colocado en un ángulo tal que la luz se refleje hacia arriba a través de las columnas del líquido.

Si se tiene turbiedad y no se ha eliminado por el procedimiento indicado, el color se reporta como "color aparente", si el color excede de 70 unidades se diluye la muestra con agua destilada en proporciones conocidas hasta que el color caiga dentro del ámbito de los patrones, multiplicándose los resultados por el factor de dilución adecuado.

En presencia de turbiedad, se determina el verdadero color después de eliminar la turbiedad por centrifugación, se coloca la muestra en uno o varios tubos adecuados de centrifuga, y se centrifuga hasta que el líquido sobrenadante resulte claro, el tiempo necesario depende de la naturaleza de la muestra de la velocidad del motor, lo mismo que del radio de la centrifuga pero muy rara vez puede necesitarse más de una hora. La muestra centrifugada se debe comparar en un tubo de Nessler con agua destilada para cerciorarse que sea -- eliminada toda la turbiedad, si está clara la muestra se compara con los patrones.

Los resultados de las determinaciones de color se deben de expresar en números enteros aproximando en la forma siguiente:

Unidades de color		Aproxímese a:
1	50	1
51	100	5
101	250	10
251	500	20

6. SÓLIDOS .

Se aplica el término de "sólidos totales" al material que queda en un recipiente después de la evaporación de una muestra de agua y de su secado subsecuente en estufa, a una temperatura definida. El residuo total incluye el "residuo no filtrable", esto es, aquella porción del residuo que se retiene por un filtro, así como el "residuo filtrable" aquella porción del residuo total que pasa a través del filtro.

Se usaron en el pasado los términos "suspendido" y "disuelto" que correspondían, respectivamente, al residuo no filtrable. Sin embargo, estas últimas designaciones son más precisas, puesto que los residuos son aún entidades no muy bien definidas, cuya separación depende de diversas variables, algunas de las cuales se pueden controlar sólo con dificultad. Los principales factores que se involucran en este aspecto son la naturaleza química y física del material en suspensión, el tamaño o diámetro del poro del filtro, el área y espesor de la capa filtrante y la cantidad y estado físico de los materiales que se depositan sobre tal capa.

RESIDUO TOTAL

La muestra se evapora en una cápsula tarada sobre baño de vapor y se seca a peso constante, bien sea a 103°C - 105°C o a 179 - 181°C. el aumento en peso sobre el de la cápsula vacía representa el residuo total.

A P A R A T O S

- Cápsula de porcelana de 150 - 200 ml.
 - a).- Platino.
 - b).- Níquel.
 - c).- Porcelana, sílice ó pyrex.
- Baño de vapor.
- Estufa de secado.
- Desecador.

PROCEDIMIENTO

Preparación de la cápsula de evaporación.

La cápsula que se destine a la determinación del residuo total debe someterse a un secado preliminar en estufa, a la misma temperatura que se intenta aplicar al residuo. Si se va a calcinar el residuo, para la determinación del residuo total fijo, se necesita que la cápsula se calcine previamente en rufla, a 600°C por 30 minutos.

Se selecciona un volumen de muestra que rinda entre 25 y 250 mg de residuo, y de preferencia entre 100 y 250 mg. Por lo general, basta un cálculo preliminar tosco, a partir del valor de la conductancia específica, para estimar el volumen a evaporar.

Se vierte una porción medida de la muestra en una cápsula de evaporación tarada, colocada sobre un baño de vapor. Después de que se ha terminado la evaporación del agua, se pasa la cápsula a una estufa mantenida a --- 103 - 105°C ó a 179 - 181°C, secándose hasta peso constante. El secado por un período prolongado puede eliminar la necesidad de comprobar el peso constante para lo cual el analizador puede optar entre secar la cápsula durante la noche o determinar, por tanteos, cuál es el tiempo mínimo requerido para lograr un peso constante con un tipo determinado de muestra, cuando se trabaja con un cierto número de muestras de la misma clase, se permite que la cápsula se enfríe brevemente en el aire antes de ponerla en el desecador para completar el enfriamiento en una atmósfera seca. No se debe sobrecargar el desecador, pues se debe disponer de suficiente espacio para que todas las cápsulas reposen individualmente sobre la placa del desecador y para que ninguna parte de una cápsula quede en contacto con otra o con las paredes del desecador.

Se pesa la cápsula tan pronto como se enfríe completamente. Los residuos no deben permanecer largo tiempo en el desecador, pues muchos de ellos, en especial los que se secan a 180°C, son muy higroscópicos y pueden absorber agua de un desecante que no esté completamente seco. El aumento en peso sobre el de la cápsula vacía se reporta como "residuo total secado a _____ °C, en términos de mg/l y aproximando al número entero más cercano. Para aquellos resultados que exceden de 1000 mg/l sólo se reportan tres cifras significativas.

mg/l de residuo total = $\frac{\text{mg de residuo total} \times 1000}{\text{ml de muestra}}$

RESIDUO FILTRABLE

La muestra se filtra y el filtrado se evapora en una cápsula tarada, en baño de vapor. El residuo remanente de la evaporación se seca en estufa, bien sea a 103 - 105°C ó a 179 - 181°C. El aumento en peso sobre el de la cápsula vacía representa el residuo filtrable e incluye materiales líquidos o sólidos que, en solución o en otra forma, pasan a través del filtro y no se volatilizan durante el proceso de secado.

APARATOS

- Se necesitan todos los aparatos del método anterior además de los siguientes:

- Filtro:

- a).- Crisol de Gooch
- b).- Papel
- c).- Crisol de fondo poroso
- d).- Membrana de filtración
- e).- Rujas - filtros de diatomeas

- Aparato de filtración.

PROCEDIMIENTO

Se filtra una porción de la muestra a través de uno de los tipos de filtros enumerados anteriormente y sobre una porción apropiada del filtrado como se describe en el método anterior. El aumento en peso sobre el de la cápsula vacía se registra como "residuo filtrable por secado a _____°C", en términos de mg/l y aproximando al número entero más cercano. Para aquellos resultados que exceden de 1000 mg/l sólo se reportan tres cifras significativas.

$\text{mg/l de residuo filtrable} = \text{mg de residuo filtrable} \times 1000 / \text{ml de muestra}$

RESIDUO NO FILTRABLE

Se filtra la muestra y el residuo no filtrable se determina bien sea directamente o por diferencia entre el residuo total y el residuo filtrable. En determinación directa, una porción apropiada de la muestra se pasa a través del filtro tarado, el que se seca en estufa con su contenido bien sea a -- 103 - 105°C ó a 179 - 181°C. El aumento en peso sobre el filtro vacío representa el residuo no filtrable.

APARATOS

- Filtros:

- a).- Crisol Gooch
- b).- Crisol de fondo poroso

- Aparato de filtración

- Estufa de secado

- Desecador

- Balanza analítica

PROCEDIMIENTO

Si la determinación se hace directamente por la pesada del residuo, el filtro debe recibir un secado preliminar en estufa, a la misma temperatura que se intenta aplicar a la muestra. Si posteriormente se va a determinar el residuo no filtrable fijo, el filtro se debe calcinar en mufla a 600°C cuando menos - por 30 minutos; como los crisoles de acero inoxidable y de vidrio no se pueden someter a las temperaturas de calcinación, se necesitan crisoles de porcelana, sflíce 6 alundum.

Como generalmente es muy pequeña la cantidad de residuo no filtrable en aguas potables, para obtener un residuo ponderable se debe pasar a través del filtro un volumen relativamente grande; la cantidad mínima de residuo que se puede - considerar como de significación en una pesada directa es de 25 mg. Se puede - tener un criterio razonable del volumen necesario de muestra si se atiende al valor de la turbiedad; si la muestra tiene una turbiedad de 50 unidades o menos, se filtra un litro para obtener el residuo no filtrable; si la turbiedad es superior a 50 unidades, se filtra un volumen suficiente de muestra para obtener de 50 a 100 mg. de residuo no filtrable. Cuando la cantidad de residuo - que se retiene en el filtro es mayor de 100 mg, se recomienda la estimación -- del residuo no filtrable por diferencia entre el residuo total y el residuo - filtrable.

Después de la filtración se pasa el filtro con su contenido a una estufa mantenida a una temperatura de 103-105°C o de 179-181°C según se seleccione, y se - seca hasta lograr peso constante.

Cuando se trabaja con un cierto número de muestras de la misma clase, el secado por un período prolongado elimina la necesidad de comprobar el peso constante, para lo cual el operador puede optar entre secar la cápsula durante la noche o determinar, por tanteos, cuál es el tiempo mínimo requerido para lograr un peso constante con un tipo determinado de muestra. Se enfría brevemente al aire y se pasa al desecador para terminar su enfriamiento en una atmósfera seca. Se registra el aumento en peso sobre el del filtro vacío como "residuo no filtrable por secado a -----°C" en términos de mg/l y aproximando al número entero más cercano.

mg/l de residuo no filtrable = mg de residuo no filtrable x 1000 / ml de muestra.

RESIDUO FIJO (TOTAL, FILTRABLE, NO FILTRABLE).

Las cápsulas con el residuo que contienen a la terminación de las pruebas de - residuo total y de residuo filtrable, lo mismo que los filtros con el residuo que retienen al terminar la prueba del residuo no filtrable, se someten a calcinación por una hora en una mufla mantenida a 600°C. El aumento en peso sobre aquel que presentó el recipiente vacío calcinado representa, en cada caso, el residuo fijo.

PROCEDIMIENTO .

Se calcina el residuo en la cápsula o filtro, en una mufla o una temperatura de 600°C. Para proceder de modo uniforme, es preferible que se tenga la mufla a esa temperatura y que la calcinación se haga por una hora. Después de la calcinación, se permite que los recipientes se enfríen parcialmente en el aire, hasta que se haya disipado la mayor parte del calor y - se pasan, a continuación, al desecador para su enfriamiento final en una atmósfera seca. No se debe sobrecargar el desecador. El recipiente se pesa tan pronto como se haya enfriado completamente. Se registra el aumento en peso sobre el recipiente vacío calcinado como "Residuo total fijo", - "Residuo filtrable fijo", o "Residuo no filtrable fijo", según sea apropiado para la muestra, en términos de mg/l y aproximando al número entero más cercano. Para resultados que excedan de 1000 mg/l, solamente se registran tres cifras significativas, que son las únicas de significación analítica, por la precisión del método.

$\text{mg/l de residuo fijo} = \text{mg de residuo fijo} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$

DETERMINACION DE METALES Y CONSTITUYENTES INORGANICOS NO METALICOS

- 1.- Alcalinidad
- 2.- Acidez
- 3.- Dureza
- 4.- Cloruros
- 5.- Cloro residual
- 6.- Hierro y Manganeso
- 7.- Silice
- 8.- Cinc
- 9.- Bióxido de carbono
- 10.- Magnesio
- 11.- Sodio
- 12.- Calcio
- 13.- Fluoruros
- 14.- Sulfatos
- 15.- Oxígeno Disuelto

La presencia de metales en agua potable, aguas superficiales, desechos industriales y aguas residuales, tienen un significado muy importante por la toxicidad de estos materiales.

Su presencia puede afectar gravemente a los consumidores, los sistemas de tratamiento de aguas residuales o los sistemas biológicos de los cuerpos de agua.

Los metales pueden ser determinados satisfactoriamente por espectroscopia de absorción atómica, polarografía, o por métodos colorimétricos.

Los métodos instrumentales son preferibles por su rapidez y porque no requieren separaciones muy extensas. Muchos de los métodos colorimétricos para la determinación individual de los metales incluyen procedimientos para la eliminación de interferencias de otros metales presentes.

El tratamiento preliminar de las muestras en algunos casos es necesario y los métodos apropiados se describen para cada tipo de análisis.

Las determinaciones de constituyentes inorgánicos no metálicos incluidas en esta parte del capítulo van desde acidez y alcalinidad, así como análisis de componentes individuales tales como cloruros, nitrógeno y fosfatos.

Dichas determinaciones se hacen para aguas potables, aguas superficiales y para determinar la eficiencia en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Cada prueba tiene en su introducción referencias para el muestreo adecuado, los recipientes apropiados para tal efecto y los métodos para preservación y almacenamiento.

1.- ALCALINIDAD

La alcalinidad tiene importancia en muchos usos y tratamiento de agua natural y de desecho. Porque la alcalinidad de muchas aguas superficiales es una función del contenido de carbonato, bicarbonato e hidróxido; la alcalinidad es tomada como una indicación de la concentración de esos constituyentes. Las mediciones pueden incluir contribuciones por boratos, fosfatos, y silicatos si están presentes. La concentración de alcalinidad en exceso en una tierra alcalina es determinante para el uso de un agua de irrigación. Las mediciones de alcalinidad son usadas en la interpretación y control del tratamiento de aguas.

Los iones oxhidrilos presentes en la muestra como resultado de la disociación de solutos son neutralizados por titulación con un ácido.

La alcalinidad depende entonces en el punto final del pH usado. Se pueden usar métodos de determinación de los puntos de inflexión a partir de curvas de titulación.

Para muestras con baja alcalinidad (menos de 20 mg/l de CaCO_3) use la técnica de extrapolación, la cantidad de un ácido tipo necesario para un pH bajo exactamente 0.30 debe ser medido cuidadosamente. -- Porque este cambio en pH corresponde exactamente a la doble concentración de iones hidrógeno, se puede hacer una extrapolación a partir del punto de equivalencia.

Cuando la alcalinidad de un agua está definida por el contenido de hidróxidos, carbonatos ó bicarbonatos, el pH en el punto equivalente de la titulación está determinado por la concentración de CO_2 -- presente en ese momento. La concentración de CO_2 depende del carbonato total que inicialmente se encontraba en la muestra y las pérdidas que pudieran haber sucedido durante la titulación.

Los siguientes valores de pH se sugieren para los puntos de equivalencia en las correspondientes concentraciones de alcalinidad como carbonato de calcio.

Alcalinidad en mg/l	pH en el punto final	
	Total	Fenolftaleína.
30	5.1	8.3
150	4.8	8.3
500	4.5	8.3
Silicatos, fosfatos presencia o sospecha	4.5	8.3
Desechos industriales ó sistema complejo	3.7	8.3

Las interferencias más comunes encontradas en un agua son los jabones, grasas, sólidos en suspensión o precipitados, que pueden depositarse en los electrodos y causar resultados erróneos. También puede interferir el tiempo que se tarde entre las adiciones de titulante y la espera para que el electrodo alcance el equilibrio. No se debe filtrar, diluir, concentrar o alterar la muestra de ninguna manera.

El método para determinar la alcalinidad de una muestra así como el volumen del ácido que se va a utilizar, dependen de los datos de la tabla anterior para un pH determinado. Se debe titular a temperatura ambiente con un potenciómetro calibrado o un titulador automático, o con indicadores coloridos.

Se informan alcalinidades menores de 20 mg/l de CaCO_3 solamente si se han determinado por los métodos para alcalinidades bajas.

Se construye una curva de titulación para la estandarización de los reactivos.

Los indicadores coloridos pueden usarse para pruebas de rutina y titulaciones de control cuando no hay presencia de coloración o turbidez y para titulaciones preliminares para seleccionar el tamaño de la muestra y la concentración del titulante.

El tamaño de la muestra, el muestreo y el almacenamiento, se escogen como en el caso de la determinación de acidez.

A P A R A T O S

Los utilizados para la determinación de acidez

R E A C T I V O S

- Solución de carbonato de sodio aproximadamente 0.05N
Seque entre 3 y 5 gramos de Na_2CO_3 a 250°C por cuatro horas y ---
deje enfriar en un desecador; pese 2.5 ± 0.2 g, pase a un matraz
aforado de un litro, y llene hasta la -marca con agua destilada.
- Solución tipo de ácido sulfúrico ó ácido clorhídrico 0.1N
Diluya 3.0 ml de ácido sulfúrico concentrado ó 8.3 ml de ácido --
clorhídrico concentrado a 1 litro con agua destilada, estandarice
40 ml de carbonato de sodio 0.05N con cerca de 60 ml de agua, en -
un vaso por titulación potenciométrica a pH de cerca de 5, saque -
los electrodos, lávelos dentro del mismo vaso, y póngalo a ebulli-
ción por 3 ó 5 minutos, poniendo al vaso un vidrio de reloj como -
tapa, y termine la titulación hasta el pH en el punto de inflexión
Calcule la normalidad como sigue:

$$\text{Normalidad } N = A \times B / 53 \times C$$

donde:

- A = g de carbonato de sodio pesados y diluidos a un litro
- B = ml de solución de carbonato de sodio usados en la titulación
- C = ml de ácido usados

Use la normalidad encontrada o ajuste exactamente a 0.1N

Una solución 0.1N = 5 mg de CaCO_3 / ml

- Acido sulfúrico ó ácido clorhídrico 0.02N
Diluir 200 ml de ácido 0.1N a 1,000 ml con agua destilada, estandarice por titulación potenciométrica de 15 ml de carbonato de sodio 0.05N de acuerdo con el procedimiento del paso anterior. Una solución 0.02N = 1 mg de CaCO_3 / ml.
- Solución mezcla de bromocresol, indicador verde-rojo de metilo
Pueden usarse en solución acuosa o alcohólica
- 1.- Disuelva 20 mg de la sal de sodio de rojo de metilo y 100 mg de la sal de sodio de verde de bromocresol en 100 ml de agua destilada.
- 2.- Disuelva 20 mg de rojo de metilo y 100 mg de verde de bromocresol en 100 ml de alcohol etílico al 95% o alcohol isopropílico.
- Solución de anaranjado de metilo
- Solución de fenolftaleína
- Tiosulfato de sodio 0.1N (preparado para determinación de acidez)

PROCEDIMIENTO

- Cambio de coloración; como en el caso de la acidez
Los colores desarrollados con la mezcla de bromocresol son aproximadamente cerca de pH 5.2, azul grisáceo, a pH 5.0, ligeramente azul lavanda gris, a pH 4.8, ligeramente rosa (palo de rosa), a pH 4.6, ligeramente rosa. Es necesario comprobar los colores desarrollados al mismo tiempo que la lectura del pH bajo las condiciones de la titulación.
- Curva de titulación potenciométrica
Se sigue el mismo procedimiento que para la determinación de la acidez, sustituyendo la normalidad apropiada de la solución tino de ácido por la de la sosa y se continúa la titulación a pH 3.7 ó menor. No se debe filtrar, diluir, concentrar o alterar la muestra de ninguna manera.
- Titulación potenciométrica a un pH determinado

Se determina el punto final apropiado de acuerdo con el pH como en la determinación de acidez. Se prepara la muestra y equipo de titulación de la misma manera. Se titula hasta el punto final al pH adecuado sin tomar en cuenta los valores intermedios de pH. Cuando el punto final esté cercano, se hacen adiciones más pequeñas de ácido asegurándose que se alcance el pH de equilibrio antes de seguir agregando más titulante.

- Titulación potenciométrica para alcalinidad baja

Para alcalinidad menor de 20 mg/l, se titulan 100 ó 200 ml, de acuerdo al procedimiento anterior, usando una microbureta de 10-ml y solución tipo de ácido 0.02N. Se para la titulación a un rango de pH entre 4.3 y 4.7 y se mide el volumen y el pH exactamente. Muy cuidadosamente se agrega titulante para bajar el pH hasta 0.3 exacto y se mide el volumen usado.

En la titulación potenciométrica al punto final de pH

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

donde:

A = ml de ácido tipo usado

N = normalidad del ácido tipo

$$\text{Alcalinidad en mg/l de CaCO}_3 = A \times T \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

donde:

T = título del ácido tipo en mg de CaCO₃ / ml

Reporte el pH del punto final usado como sigue:

La alcalinidad a pH _____ = _____ mg/l de CaCO₃

e indique si este pH corresponde al punto de inflexión en la curva de titulación.

Titulación potenciométrica para baja alcalinidad

$$\text{Alcalinidad total en mg/l de CaCO}_3 = (2B - C) \times N \times 50,000/\text{ml de muestra}$$

donde:

B = ml de titulante en la primera medición de pH

C = ml totales de titulante hasta alcanzar el pH 0.3 o menor

N = normalidad del ácido

CALCULO DE LAS RELACIONES DE ALCALINIDAD

Los resultados obtenidos de las determinaciones a la fenolftaleína y de la alcalinidad total ofrecen resultados para la clasificación es tequiométrica de las tres principales formas de alcalinidad presentes en muchas de las muestras de agua. La clasificación asigna la completa alcalinidad para bicarbonato, carbonato e hidróxido y supone la ausencia de otros ácidos débiles de composición orgánica o inorgánica, así como la sílice, los ácidos fosfórico y bórico. También presupone la incompatibilidad de la alcalinidad por hidróxido y bicarbonato. Los cálculos pueden ser hechos sobre bases estequiométricas, la concentración de iones en estricto sentido no son representados en los resultados, de acuerdo con este esquema:

- 1.- La alcalinidad por carbonatos está presente cuando la alcalinidad a la fenolftaleína no es cero pero es menor que la alcalinidad total.
 - 2.- La alcalinidad por hidróxidos está presente si la alcalinidad a la fenolftaleína es mayor que $1/2$ de la alcalinidad total.
 - 3.- La alcalinidad por bicarbonatos está presente si la alcalinidad a la fenolftaleína es menor que $1/2$ de la alcalinidad total.
- Estas relaciones pueden calcularse del siguiente esquema, donde F es la acidez a la fenolftaleína, y T es la alcalinidad total.

Seleccione el valor más pequeño para F ó (T - F)

Entonces, la alcalinidad por carbonatos es igual a dos veces ese va lor pequeño.

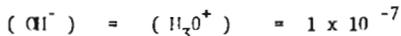
Quando el valor más pequeño es F, el balance (T - $\tilde{2}F$) es el co rrespondiente al bicarbonato.

Quando el valor más pequeño es (T - F) el balance (2F - T) es - el correspondiente a los hidróxidos.

Todos los resultados están expresados como CaCO_3 . La conversión ma temática se expresa en la tabla No. 11 del capítulo IV.

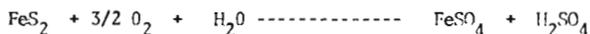
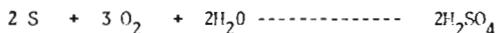
2.- ACIDEZ

La acidez en el agua depende de la concentración de iones hidronio en ella, tal que rebasa la producida por su autoionización:



La acidez del agua se puede deber a la presencia de dióxido de carbono no combinado, de ácidos minerales o de sales de ácidos fuertes y bases débiles. En esta última categoría caen las sales de hierro y aluminio provenientes de minas o de origen industrial.

En algunos desechos industriales la acidez se debe a la presencia de ácidos minerales, principalmente en la industria metalúrgica y en algunos por la producción de materiales orgánicos sintéticos. En los drenajes de minas abandonadas con residuos minerales, existen cantidades apreciables de ácido sulfúrico o sales de ácido sulfúrico, así como azufre, sulfuros y piritas de hierro. La conversión de estas sustancias en ácido sulfúrico y sulfatos se lleva a cabo por sulfo-oxidación bacteriana en condiciones aerobias, dando lugar a las siguientes reacciones:



También las sales de metales pesados, particularmente los iones metálicos trivalentes como el Fe^{3+} y Al^{3+} , hidrolizados en el agua aumentan la acidez mineral. Su presencia es indicada por la formación de un precipitado que hace que el pH de las soluciones aumente durante la neutralización.



Las aguas ácidas poseen propiedades corrosivas atacando cualquier tipo de tubería utilizado, alteran el pH provocando reacciones secundarias y rompen el ciclo ecológico del cuerpo de agua.

Los iones hidrógeno presentes en una muestra de agua resultan de la ionización o hidrólisis de solutos que pueden ser neutralizados por titulación con un álcali común. La acidez entonces, depende del pH en el punto final. La construcción de una curva de titulación construida con valores de pH obtenidos al agregar pequeñas cantidades de titulante permiten la identificación del punto de inflexión de la curva y por consiguiente, es posible conocer la acidez con respecto a cualquier pH de interés.

El punto de inflexión es el punto en el cual la pendiente de una curva (cambio de pH por mililitro de reactivo agregado) cambia de signo. En la titulación de un ácido, como en la estandarización de reactivos, el punto final es obtenido del punto de inflexión de una curva de titulación.

Para titulaciones rutinarias o de control o para determinaciones rápidas de acidez, el cambio de color de un indicador puede usarse para determinar el punto final. Las muestras de aguas industriales, drenajes ácidos de minas, u otras fuentes que contienen apreciables cantidades de iones metálicos hidrolizables tales como el fierro, aluminio o manganeso, se tratan con peróxido de hidrógeno para asegurar la total oxidación de cualquier forma reducida o cationes polivalentes, y se hierve para asegurar la reacción de hidrólisis.

Idealmente, el punto final de la titulación del ácido en la muestra, puede corresponder al punto estequiométrico equivalente para la neutralización de dicho ácido. El pH en el punto de equivalencia depende de la naturaleza de la muestra.

El dióxido de carbono disuelto es usualmente el mayor componente ácido de un agua superficial; las muestras que lo contienen deben manejarse cuidadosamente para evitar la pérdida del gas disuelto. En una muestra que contiene solamente dióxido de carbono, bicarbonatos y carbonatos, la titulación a pH 8.3 a 25°C corresponde a la neutralización estequiométrica de ácido carbónico a bicarbonato. Además el cambio de color del indicador de fenolftaleína es a pH 8.3, este valor es aceptado generalmente como tipo para el punto final de la titulación de la acidez total, incluyendo dióxido de carbono y los demás ácidos débiles.

Para mezclas más complejas o soluciones reguladoras, la selección de un punto de inflexión puede ser subjetivo. Consecuentemente, son usados puntos finales fijos a pH 3.7 y 8.3 para determinaciones de acidez en aguas de desecho y aguas naturales. Las titulaciones resultantes pueden ser identificadas como " acidez al anaranjado de metilo " (pH 3.7) y " acidez a la fenolftaleína " (pH 8.3) se hayan usado o no indicadores coloridos para su determinación.

Además del dióxido de carbono, otros gases disueltos contribuyen a la acidez o a la alcalinidad, tales como el sulfuro de hidrógeno o el amoníaco, los cuales pueden ser eliminados o incluidos durante el muestreo almacenamiento o titulación de la muestra. Tales efectos pueden ser minimizados titulando inmediatamente después de tomada la muestra, por medio de la agitación vigorosa o mezclando y protegiendo la muestra de la contaminación atmosférica durante la titulación.

En la titulación potenciométrica, la materia grasosa, los sólidos suspendidos, los precipitados, o la materia orgánica de desechos, puede adherirse a los electrodos y dar resultados equivocados.

En muestras que contienen iones oxidables o hidrolizables tales como fierro ferroso y férrico, aluminio y manganeso, las velocidades de reacción pueden ser lentas a temperatura ambiente y dar puntos finales variables. No deben usarse indicadores coloridos con muestras turbias ya que pueden oscurecer el cambio de color en el punto final. El cloro residual libre puede cambiar la acción del indicador. El cloro residual se elimina de la muestra si se agrega una gota de solución de tiosulfato de sodio 0.1N.

Determine la acidez de una muestra a partir de un volumen de álcali -- estandar necesario para titular una porción de la muestra a pH 8.3 -- (acidez a la fenolftalefina) ó pH 3.7 (acidez al anaranjado de metilo) de aguas naturales, aguas de desecho ó aguas contaminadas. Titule a temperatura ambiente usando un potenciómetro calibrado, un titulador automático ó por medio de indicadores. Use el procedimiento del peróxido en caliente para pretratamiento de muestras conocidas o que se sospeche que contienen iones metálicos hidrolizables o formas reducidas de cationes polivalentes tales como licores con pequeñas cantidades de fierro, drenajes ácidos de minas, y otras aguas de desecho industrial. Enfríe a temperatura ambiente antes de la titulación. Los indicadores de color pueden ser usados para titulaciones de rutina si no hay interferencias por color y turbidez y para titulaciones preliminares para seleccionar el tamaño de la muestra y la concentración del titulante.

El rango de acidez encontrado en las aguas de desecho es tan amplio -- que no se puede especificar, el tamaño de la muestra y la concentración del titulante.

Se debe usar una cantidad adecuada (20 ml ó hasta 50 ml) para obtener relativamente un buen resultado volumétrico, y conservar el volumen -- lo suficientemente pequeño que permite construir gráficas y determinar el punto final. Para muestras que contengan cerca de 1000 mg/l como CaCO_3 seleccione un volumen tal, que menos de 50 mg de acidez equivalente estén presentes y titule con NaOH 0.02N. Para muestras ácidas -- que contengan más de 1000 mg/l, use una porción que contenga acidez -- equivalente menor de 250 mg y titule con solución de NaOH 0.1N. Si es necesario haga una primera titulación para determinar el tamaño de muestra óptimo y/o la normalidad del titulante.

Las muestras deben ser recolectadas en botellas de polietileno o borosilicato (pyrex ó equivalente) y guardar a bajas temperaturas. Las botellas se deben llenar completamente y taparlas cuidadosamente, porque las aguas de desecho pueden estar sujetas a la acción microbiana y liberar gases como el dióxido de carbono cuando se exponen al aire. Las muestras deben ser analizadas el mismo día que fueron tomadas.

APARATOS

- Titulador electrométrico
Use un potenciómetro comercial, estandarize y calibre el instrumento de acuerdo a las instrucciones del fabricante. Ponga especial atención en el cuidado del electrodo y en el botón de compensación por temperatura.
- Recipiente de titulación
El tamaño y forma dependerán de los electrodos y del tamaño de la muestra.
- Agitador magnético
- Pipetas volumétricas
- Matraz volumétrico
- Buretas
- Botellas de poliolefina

REACTIVOS

- Agua libre de dióxido de carbono
Prepare todos los reactivos tipo con agua destilada que se ha hervido por lo menos durante 15 minutos y dejado enfriar a temperatura ambiente.
- Solución de biftalato de potasio aproximadamente 0.05N
Tome 15 a 20 g de biftalato de potasio $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, reduzca a un tamaño aproximado de 100 mallas y seque a 120°C por dos horas. Deje enfriar en un desecador; pese 10 g, pase a un matraz aforado de un litro y lleve hasta la marca con agua libre de CO_2 .
- Solución tipo de titulante de hidróxido de sodio 0.1N
Disuelva 11 g de NaOH en 10 ml de agua destilada, enfríe, filtre, diluya 5.45 ml del filtrado claro a un litro con agua libre de CO_2 y guárdese en una botella de poliolefina protegida del CO_2 atmosférico con un tubo de cloruro de calcio o perfectamente bien tapada. Estándarice por titulación de 40 ml de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ usando una bureta de 25 ml y titule hasta el punto final de inflexión, el cual puede estar cerca de pH 8.7. Calcule la normalidad de la sosa de la siguiente manera:

$$\text{Normalidad} = A \times B / 204.2 \times C$$

donde:

A = g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ pesados para diluir a un litro

B = ml de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ usados en la titulación

C = ml de solución de sosa usados.

Use la normalidad calculada en los cálculos ó ajuste exactamente a ---
0.1N.

Una solución 0.1N = 5.00 mg de CaCO_3 / ml

- Solución tipo de titulante de hidróxido de sodio 0.02N

Diluya 200 ml de la solución 0.1 N de hidróxido de sodio y diluya a -
un litro, proteja el embase del CO_2 atmosférico como en el caso ante-
rior usando 15 ml de solución de biftalato de potasio y una bureta -
de 50 ml para la sosa y calcule la normalidad como en el caso ante-
rior.

Una solución 0.02N = 1.00 mg de CaCO_3 / ml

- Peróxido de hidrógeno al 30%

- Solución indicadora de anaranjado de metilo

- Solución indicadora de fenolftalefina

- Tiosulfato de sodio 0.1N

Disuelva 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y diluya a un litro con agua destilada

PROCEDIMIENTO

- Cambio de color

Seleccione el tamaño de la muestra y la normalidad del titulante de --
acuerdo con el criterio establecido anteriormente. Ajuste la muestra-
a la temperatura ambiente, si es necesario, y con una pipeta ponga la-
muestra en un matraz erlenmeyer, si hay cloro residual libre agregue -
1 gota de solución de tiosulfato de sodio 0.1N. Agregue dos gotas de-
indicador y titule sobre una superficie blanca hasta persistencia del-
cambio de coloración característico del punto de equivalencia.

- Curva de titulación potenciométrica

Lave cuidadosamente los electrodos y el vaso para la titulación con --
agua destilada y seque. Seleccione el tamaño de la muestra y la norma-
lidad del titulante de acuerdo al criterio establecido. Ajuste la --
muestra a la temperatura ambiente si es necesario y con una pipeta pon-
ga la cantidad de muestra seleccionada.

Mida el pH de la muestra; agregue la solución de titulante en porciones de 0.5 ml o menos; después de cada adición, mezcle fuertemente con un agitador magnético, evitando que salpique. Tome el valor del pH cuando se haya estabilizado. Continúe agregando titulante y mida el pH hasta pH 9. Construya la curva de titulación con los valores de pH obtenidos contra los ml de titulante agregados; determine la acidez relativa para un pH particular a partir de la curva.

- Titulación potenciométrica a pH 3.7 ó 8.3

Prepare la muestra y titule como se indicó para la curva de titulación potenciométrica, a un pH seleccionado anteriormente. Sin tomar en cuenta valores intermedios de pH, cuando se acerque al valor del punto final, agregue pequeñas cantidades de álcali y asegúrese de que el pH de equilibrio sea tomado antes de que la siguiente adición se haga.

- Tratamiento con peróxido de hidrógeno

Tome una muestra adecuada con una pipeta, póngala en el recipiente, mida el pH; si está arriba de 4, agregue incrementos de 5 ml de H_2SO_4 0.02N, para bajar el pH a 4 ó menos de 4. Quite los electrodos, agregue 5 gotas de H_2O_2 al 30% y hierva por 2 a 5 minutos. Enfríe a temperatura ambiente y titule con solución tipo de álcali a pH 8.3 de acuerdo a los procedimientos establecidos.

Acidez como mg/l de $CaCO_3$ = $(A \times B - C \times D) \times 50000 / \text{ml de muestra}$

donde:

A = ml de sosa usados como titulante

B = normalidad de la sosa

C = ml de H_2SO_4 usados

D = normalidad del H_2SO_4

Reporte el valor del pH en el punto final usado como sigue:

La acidez a pH _____ = _____ mg/l de $CaCO_3$

Un valor negativo significa alcalinidad.

3. - PUREZA

Originalmente, la dureza de un agua se entendía como la medida de la capacidad que ésta tenía de precipitar el jabón. El jabón es precipitado por los iones calcio y magnesio comúnmente presentes en el agua. pero también puede ser precipitado por iones de metales multivalentes, tales como el aluminio, el fierro, el manganeso, estroncio, cinc, y - por los iones hidrógeno. Pero solamente los dos primeros son encontrados comúnmente en las aguas naturales en concentraciones significativas, la dureza está definida como una característica del agua que - representa la concentración de los iones calcio y magnesio expresados como carbonato de calcio. Por lo tanto, si se presenta en cantidades significativas, se pueden incluir otros iones metálicos que producen - dureza. Cuando la dureza es numéricamente mayor que la suma de la - alcalinidad por carbonatos y bicarbonatos, la cantidad de dureza que - es equivalente a la alcalinidad total es conocida como "Dureza carbonatada": la cantidad de dureza en exceso de ésta es conocida como --- "Dureza no carbonatada". Cuando la dureza es numéricamente igual o menor que la suma de la alcalinidad por bicarbonatos y carbonatos, toda la dureza es " Dureza carbonatada", y no hay presente "Dureza no - carbonatada". La dureza puede encontrarse en un rango de cero a miles de miligramos por litro en términos de carbonato de calcio, dependiendo de la fuente y del tratamiento a que se haya sometido el agua. Existen dos métodos para la determinación de dureza. La dureza por - cálculo es aplicable a todos los tipos de agua y se considera un método de alta seguridad en cuanto a resultados. Si se ha hecho un análisis mineral completo, la dureza puede ser informada por cálculo. El método de titulación con EDTA, el cual determina los iones calcio y - magnesio presentes, puede ser aplicado con modificaciones a cualquier tipo de agua.

DUREZA POR CALCULO

La seguridad del método para determinar dureza es computando a partir de los resultados de las determinaciones de calcio y magnesio. Solamente se incluyen los resultados de otros cationes que producen dureza si están presentes en cantidades significativas.

PROCEDIMIENTO

Se computa la dureza por multiplicación de la concentración de cada - catión que produce dureza por el factor propio de cada especie para-

convertir todas las especies a carbonato de calcio, y después se suman todas las concentraciones ya expresadas como carbonato de calcio. Para obtener los equivalentes (en mg/l) de CaCO_3 de los siguientes cationes, multiplique la concentración encontrada por el factor mostrado en la siguiente tabla:

CATION	FACTOR	CATION	FACTOR
Ca	2.497	Al	5.564
Mg	4.116	Zn	1.531
Sr	1.142	Mn	1.822
Fe	1.792		

METODO VOLUMETRICO DEL EDTA

El ácido etilen diaminotetracético y sus sales de sodio (EDTA), forman un complejo quelato soluble cuando se agrega a una solución de ciertos cationes metálicos. Si se ha agregado una pequeña cantidad de un colorante tal como el eriocromo negro T (ENT) a una solución acuosa conteniendo iones calcio y magnesio a un pH de 10.0 ± 0.1 , la solución acuosa tomará un color rojo vino. Si entonces se agrega EDTA como titulante, el calcio y el magnesio se acomplejarán. Después que ha sido agregado suficiente EDTA para acomplejar todo el calcio y magnesio, la solución cambiará de rojo vino a azul. Este es el punto final de la titulación. El ion magnesio puede estar presente en tal cantidad que dé un punto final satisfactorio en la titulación. El rango del punto final se incrementa con el incremento del pH. Entonces, el pH no puede incrementarse indefinidamente por el peligro que existe de precipitar carbonato de calcio ó hidróxido de magnesio y por los cambios de coloración a valores altos de pH. El pH de 10.0 ± 0.1 es recomendado en este procedimiento como una variable a controlar. El tiempo de la titulación no debe exceder a 5 minutos para reducir la tendencia a precipitar del carbonato de calcio.

Algunos iones metálicos interfieren en este procedimiento porque causan un punto final no bien identificable. Estas interferencias se pueden reducir por la adición de ciertos inhibidores a la muestra de agua antes de la titulación con EDTA. La máxima concentración de sustancias interferentes que pueden estar presentes en la muestra original y que permiten la titulación con EDTA se muestran en la tabla No. 12 del capítulo IV.

La materia orgánica suspendida o coloidal en la muestra puede también interferir con el punto final pero puede eliminarse por evaporación de la muestra hasta sequedad en un baño de vapor y calentando en una mufla a 550°C hasta que la materia orgánica sea completamente oxidada. Se disuelve el residuo en 20 ml de ácido clorhídrico 1N neutralizado a pH 7 con hidróxido de sodio 1N y se lleva a 50 ml con agua destilada; se enfria a temperatura ambiente y se continúa de acuerdo al procedimiento general. Las titulaciones deben hacerse a temperatura ambiente. El cambio de color no se dá a bajas temperaturas. La descomposición del indicador presenta un problema en agua caliente. El pH especificado en el procedimiento puede conducir a la precipitación del carbonato de calcio. También el titulante puede redissolver tal precipitado lentamente, un punto final equivocado puede dar bajos resultados. Un tiempo límite de 5 minutos para todo el proceso minimiza la tendencia del carbonato de calcio a precipitar.

Los siguientes tres métodos también combaten la precipitación:

- 1.- Se diluye la muestra con agua destilada para reducir la concentración de carbonato de calcio. La simple dilución de 25 a 50 ml ha sido incorporada en los procedimientos. Si la precipitación ocurre a esta dilución se usa la modificación 2 ó 3. Si se tiene un pequeño valor en la muestra, también contribuye a un error sistemático por la lectura en la bureta.
- 2.- Si se conoce la dureza aproximada de la muestra ó ha sido determinada por una primera titulación, se agrega el 90% ó más del titulante a la muestra antes de ajustar el pH con la solución reguladora.
- 3.- Se acidifica la muestra y se agita por 2 minutos para eliminar el CO_2 antes de ajustar el pH con la solución reguladora. Una determinación previa de alcalinidad puede indicar la cantidad de ácido que debe ser agregada a la muestra para este propósito.

REACTIVOS

- Solución reguladora

- 1.- Se disuelven 16.9 g de cloruro de amonio en 143 ml de hidróxido de amonio concentrado; se agregan 1.25 g de sal de magnesio de EDTA y se diluye a 250 ml con agua destilada
- 2.- Si la sal de magnesio del EDTA no se pudo conseguir, se disuelven 1.179 g de sal disódica de EDTA dihidratado y 780 mg de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ó 644 mg de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua destilada. Se agrega esta solución a 16.9 g de cloruro de amonio y 143 ml de hidróxido de amonio concentrado, se mezcla y diluye a 250 ml con agua destilada.

Se guarda la solución 1 ó 2 en recipientes de plástico ó de vidrio pyrex. Se tapa perfectamente para prevenir la pérdida -- de amoníaco o entrada de CO_2 . No se guardan estas soluciones -- por más de un mes sobre todo si el frasco fué abierto constan-- terente. Se usa la solución solamente con perilla para manejo de líquidos peligrosos y pipeta perfectamente limpia. Se tira la solución cuando 1 ó 2 ml agregados a la muestra fallan para -- producir un pH de 10.0 ± 0.1 en el punto final de la titulación.

- 3.- Una alternativa satisfactoria pueden ser los reguladores oloro-- sos. También contienen la sal de magnesio de EDTA y tienen la ventaja de producir olores y ser mucho más estables que la solu-- ción reguladora $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$. Uno de estos reguladores puede -- ser preparado por mezcla de 55 ml de HCl conc con 400 ml de --- agua destilada y después, lentamente y con agitación se agregan 310 ml de 2-aminoetanol. Se agregan 5.0 g de sal de magnesio-- del EDTA y se diluye a un litro con agua destilada.

- Inhibidores

Para la mayoría de las aguas no es necesario el uso de los inhibido -- res, pero cuando ocasionalmente contienen iones que interfieren, se re-- quiere la adición de un inhibidor apropiado para dar un cambio claro -- en el cambio de color en el punto final. Los siguientes reactivos -- inhibidores se han encontrado que son satisfactorios.

Inhibidor I

Se agregan 250 ml de NaCN en polvo a la solución que va a ser titulada, se agrega suficiente regulador para ajustar el pH a 10.0 ± 0.1 para -- contrarrestar la alcalinidad adicional resultante de la hidrólisis del-- cianuro de sodio.

PRECAUCION; el cianuro de sodio es extremadamente venenoso. Tome las-- precauciones necesarias para su uso. Cuando deseche estas soluciones por el drenaje, deje abierta la llave por cierto tiempo, cuidando que -- el agua no lleve ácidos, ya que la solución desprenderá HCN que es vo-- látil y muy venenoso.

INHIBIDOR II

Se disuelven 5.0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ó 3.7 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada. Se tapa cuidadosamente el envase con un tapón de hule.

Este inhibidor se descompone por la oxidación del aire. El inhibidor dá un precipitado de sulfuro que oscurece el punto final cuando hay pre-- sentes concentraciones apreciables de metales pesados. Se usa un ml-- de este inhibidor en el pretratamiento de la muestra.

INHIBIDOR III

Se disuelven 4.5 g de cloruro de hidroxilamina en 100 ml de alcohol -- etílico o isopropílico al 95%. Este inhibidor se agrega a la solución colorida de eriocromo.

La mezcla de inhibidores y reguladores suelen mantener un pH de -----
10.0 \pm 0.1 durante la titulación dando un punto final claro cuando se
han agregado a la muestra.

- Indicador.

El indicador eriocromo negro T, es la sal de sodio del ácido-1-(1-hi
droxi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sulfónico. La principal difi-
cultad con las soluciones del indicador es su tendencia a deteriorarse
con el tiempo, lo cual dá mediciones indistintas en los puntos finales
con el EDTA. Por ejemplo, en soluciones alcalinas el indicador es --
susceptible a los oxidantes y las soluciones alcohólicas son estables-
solamente por una semana. Las mezclas sólidas y secas del indicador--
con cloruro de sodio son estables.

Las siguientes formulaciones han sido usadas con resultados satisfacto
rios:

- 1.- Se mezclan 0.5 g de polvo con 4.5 g de cloruro de hidroxilamina.--
Se disuelve esta mezcla en 100 ml de alcohol etílico o isopropfli-
co al 95%
- 2.- Se mezclan 0.5 á 1.0 g de polvo colorante en 100 g de un solvente-
apropiado tal como el 2,2',2'' - nitrilotrietanol (también conoci
do como trietanolamina) ó 2-metoxietanol (también conocido como -
eter metílico del etilen glicol).
- 3.- Se mezclan juntos 0.5 g del polvo colorante y 100 g de NaCl para --
preparar la mezcla de polvo seco.

Todas las formulaciones de las soluciones propuestas del colorante tien
den a deteriorarse, especialmente cuando se exponen al aire. Si el -
punto final no cambia el color claramente y es impreciso, esto indica
que el indicador no es el adecuado o que ya está deteriorado lo que se
nota agregando el indicador de cianuro de sodio que facilitará la de--
terminación del punto final si el indicador está todavía en buenas con
diciones.

- Solución tipo de EDTA 0.01M

Se pesan 3.723 g de sal disódica dihidratada de EDTA, se disuelven en
agua destilada y se diluyen a 1000 ml. Se comprueba el título por -
estandarización posterior con la solución tipo de calcio.

Se guarda en recipiente de polietileno o en frascos nyrex. Para ---
compensar la degradación gradual se estandariza la solución periódica-
mente y se obtiene el factor apropiado.

- Solución tipo de calcio

Se pesa 1 g de carbonato de calcio anhidro en polvo; en un matraz -
erlenmeyer de 500 ml se agrega por medio de un embudo de cola larga
poco a poco HCl 1 + 1 hasta que se haya disuelto todo el carbonato-
de calcio.

Se agregan 200 ml de agua destilada y se hierve por algunos minutos para eliminar el CO_2 . Se enfría y se agregan unas gotas de indicador de rojo de metilo, y se ajusta a un color intermedio entre el rojo y el anaranjado de metilo, se agrega el NH_4OH 3N ó HCl 1 + 1 que se requiera. Se pasa cuantitativamente a un matraz volumétrico de 1 litro y se llena hasta la marca con agua destilada. Esta solución tipo es equivalente 1.00 mg de CaCO_3 /ml.

PROCEDIMIENTO

- Pretratamiento de agua contaminada o muestras de agua de desecho.
- Titulación de la muestra

Se selecciona un volumen de muestra de tal forma que se usen menos -- de 15 ml de titulante EDTA; no se debe tardar en titular más de 5 minutos medidos a partir de la adición de la solución reguladora.

Se diluyen 25 ml de muestra hasta cerca de 50 ml con agua destilada en una cápsula de porcelana o otro recipiente adecuado. Se agregan 1 ó 2 ml de solución reguladora. Usualmente 1 ml será suficiente para dar un pH de 10.0 ± 0.1 . La ausencia de un punto final definido señala que el inhibidor deberá ser usado ó que el indicador se ha deteriorado.

Se agregan 1 ó 2 gotas de solución de indicador ó una cantidad apropiada de polvo si éste se está usando. Se agrega lentamente el titulador estandar de EDTA con agitación continua, hasta desaparición-completa de la coloración rojiza, se agregan las últimas gotas de -- titulante en intervalos de 3 a 5 segundos. En el punto final la solución será normalmente azul. Si hay suficiente muestra y las interferencias fueron eliminadas, debe asegurarse de los resultados obtenidos aumentando el tamaño de la muestra.

- Muestra de baja dureza

Para un efluente procedente de un sistema de intercambio iónico ó -- otros medios de tratamiento ó para aguas superficiales de baja dureza (menor de 5 mg/l), se toma una muestra mayor de 100 a 1000 ml para su titulación y se agregan cantidades proporcionales de solución reguladora, inhibidor e indicador. Se agrega el titulante estandar de EDTA lentamente por medio de una microbureta y se hace una prueba testigo usando agua redestilada, destilada ó agua desionizada del -- mismo volumen de la muestra y se trata de la misma manera que la muestra.

Dureza (EDTA) como mg/l de CaCO_3 = $A \times R \times 1000 / \text{ml de muestra}$

donde:
A = ml de titulante usados para la muestra

R = mg de CaCO_3 equivalentes a 1.00 ml de titulante EDTA.

4. - C L O R O

El cloro, en la forma de ion cloruro, es uno de los aniones inorgánicos más frecuentemente encontrados en el agua y en las aguas de desecho. En el agua potable el sabor producido por la concentración de cloro es variable y depende de la composición química del agua. Algunas aguas que contienen 250 mg/l de cloruro puede detectarse un sabor salado si el catión es sodio. Por otro lado, el sabor típico salado puede no presentarse en concentraciones de 1000 mg/l cuando los cationes predominantes son calcio y magnesio.

La concentración de cloro es alta en aguas de desecho así como en agua natural ya que el cloro es un artículo común en la dieta y pasa sin cambio a través del sistema digestivo. A lo largo de las costas marinas, el cloro está en grandes concentraciones y puede ser incrementado por procesos industriales. Existen cuatro métodos para la determinación de cloruros, los primeros dos son similares en muchos aspectos, la selección de ellos es de acuerdo a la preferencia que se tenga. El método argentométrico es usado en aguas relativamente claras cuando hay concentraciones de cloruro de 0.15 a 10 mg en la porción de muestra tomada. El método del nitrato de mercurio da un punto final fácil, El método potenciométrico es adecuado para muestras coloreadas o turbias en las cuales el punto final indicado por colorantes son difíciles de observar. El método potenciométrico puede ser usado sin pretratamiento para muestras que contienen iones férricos si éstos no están presentes en concentraciones mayores a las del ión cloruro, así como el fosfato crómico, el ión ferroso y otros metales no pesados.

El método del ferricianuro es una modificación automática la cual es usada rutinariamente por muchos laboratorios como un método tentativo.

METODO ARGENTOMETRICO

En una solución neutra ligeramente alcalina, el cromato de potasio puede indicar el punto final de el nitrato de plata como titulante de los cloruros. El cloruro de plata es precipitado cuantitativamente después de que se ha formado el cromato de plata rojo.

Las sustancias normalmente encontradas en agua potable no interfieren, el bromuro, ioduro y cianuro se registran como equivalentes de concentraciones de cloruro. El sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren pero pueden ser eliminados por tratamiento con peróxido de hidrógeno. El ortofosfato en exceso de 25 mg/l interfiere por precipitación como fosfato de plata. El fierro en exceso de 10 mg/l interfiere en ensucando el punto final.

REACTIVOS

- Agua libre de cloruros

Si es necesario use agua destilada o desmineralizada.

- Solución indicador de cromato de potasio
Disuelva 50 g de K_2CrO_4 en un poco de agua destilada. Agregue solución de nitrato de plata hasta formación de un precipitado rojo. Deje reposar 12 horas, filtre y diluya a un litro con agua destilada.
- Titulante estandar de nitrato de plata 0.0141N
Disuelva 2.395 g de $AgNO_3$ en agua destilada y diluya a 1000 ml. Titule después con solución de cloruro de sodio 0.0141N. Guárdese en botella ambar. Una solución estandar de nitrato de plata 0.0141N es = a 500 μ g de Cl/ml.
- Solución tipo de cloruro de sodio 0.0141N
Disuelva 824.1 mg de NaCl (secado a 140°C) en agua libre de cloruro y diluya a 1000 ml; 1.00 ml = 500 μ g de Cl.
- Reactivos especiales para eliminación de interferencias
 - 1.- Suspensión de hidróxido de aluminio
Disuelva 125 g de sulfato de aluminio y potasio ó sulfato de aluminio y amonio $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ó $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, en un litro de agua destilada. Caliente a 60°C y agregue 55 ml de NH_4OH conc lentamente y con agitación. Deje reposar por una hora, pase la mezcla a una botella y lave el precipitado por adiciones sucesivas, con mezclado fuerte y decantaciones de agua destilada hasta que esté libre de cloruro. Cuando está recién preparada la solución ocupa un volumen de aproximadamente un litro.
 - 2.- Solución indicadora de fenolftaleína
 - 3.- Hidróxido de sodio 1N
 - 4.- Acido sulfúrico 1N
 - 5.- Peróxido de hidrógeno al 30%

PROCEDIMIENTO

Preparación de la muestra

Use una muestra de 100 ml ó una porción diluida de 100 ml.

Si la muestra está muy colorida, agregue 3 ml de suspensión de $Al(OH)_3$ mezcle, deje reposar, filtre, lave, y combine el filtrado y lavados.

Si están presentes los iones sulfuro, sulfito o tiosulfato, agregue 1 ml de H_2O_2 y agite por un minuto.

Titule las muestras en un rango de pH de 7 a 10 directamente. Las muestras que no se encuentren en este rango se ajustan con solución de H_2SO_4 ó NaOH. Agregue 1 ml de solución indicadora de K_2CrO_4 . Titule con solución tipo de nitrato de plata hasta un desarrollo de color amarillo rosado como punto final que debe ser constante. Corra un blanco no mayor de 0.2 a 0.3 ml lo cual es adecuado para este método.

$$\text{mg/l de Cl} = (A - B) \times N \times 35,450 / \text{ml de muestra}$$

donde:

A = ml de titulante para la muestra

B = ml de titulante para el blanco

N = normalidad del nitrato de plata

$$\text{mg/l de NaCl} = \text{mg/l de Cl} \times 1.65$$

METODO DEL NITRATO MERCURICO

El cloruro puede ser titulado con nitrato mercúrico por la formación de cloruro de mercurio ligeramente soluble y poco disociable. En el rango de pH de 2.3 a 2.8 la difenilcarbazona indica el punto final de la titulación por formación de un complejo púrpura con el exceso de iones-mercúrico. El error en la titulación es de cerca de 1% de el volumen de titulante usado por cambio de unidades de pH de 0.1 en el rango de pH de 2.1 a 2.8. El ajuste de pH no es posible lo cual se elimina --- usando un potenciómetro. En este método una mezcla específica de ácido nítrico y difenilcarbazona se agrega a la muestra de agua ajustando el pH de la muestra a 2.5 ± 0.1 . Una tercera sustancia es una mezcla alcohólica de xileno, que es usada como un indicador de pH y facilita la determinación del color en el punto final. La adición de 10 mg de bicarbonato de sodio al blanco y a la muestra dan un pH de 2.5 ± 0.1 , --- cuando se ha agregado el indicador que acidifica.

El bromuro y el ioduro son titulados con el nitrato mercúrico de la misma manera que el cloruro. Los iones cromato, férrico y sulfito interfieren cuando están presentes en exceso de 10 mg/l.

REACTIVOS

- Solución tipo de cloruro de sodio 0.0141N
- Acido nítrico 0.1N
- Hidróxido de sodio 0.1 N
- Reactivos para la titulación de concentraciones pequeñas de cloruro.

1.- Reactivo indicador que acidifica

La concentración de ácido nítrico de este reactivo es un factor importante.

El reactivo a).- contiene suficiente ácido nítrico para neutralizar una alcalinidad total de 150 mg/l como CaCO_3 al pH adecuado en una muestra de 100 ml.

- a).- Disuelta en el orden siguiente: 250 mg de s-difenilcarbazona, 4.0 ml de HNO_3 conc y 30 mg de xileno de cianol FF en 100 ml de alcohol etílico ó isopropílico al 95%. Guarde en una botella -

ambar y en el refrigerador. Este reactivo no es estable indefinidamente. La deterioración del mismo causa un lento punto final y resultados altos.

b).- El pH es crítico en este método, ajuste el pH de muestras altamente alcalinas ó ácidas a $\text{pH } 2.5 \pm 0.1$ con HNO_3 ó NaOH , nó con Na_2CO_3 .

Use un potenciómetro con un electrodo de referencia que no contenga --- cloruro para el ajuste del pH. Si solamente existe este tipo de potenciómetro, determine la cantidad de ácido ó álcali necesaria para dar un pH de 2.5 ± 0.1 y deseche esta porción de muestra. Trate una muestra por separado con la cantidad de ácido o de álcali determinado anteriormente y continúe el análisis hasta el punto final.

Bajo estas circunstancias, omita el ácido nítrico del indicador para -- mantener el pH propio de la muestra. Alternativamente, varíe la concentración de ácido nítrico del reactivo indicador que acidifica para -- acomodar las condiciones a muestras de aguas con muy alta ó muy baja alcalinidad.

2.- Titulante tipo de nitrato de mercurio 0.0141N

Disuelva 2.3 g de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ó 2.5 g de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de -- agua destilada que contenga 0.25 ml de HNO_3 conc y diluya a 1 litro. Haga una titulación como se indica posteriormente. Use ahora contenidos de 5 ml de solución tipo de NaCl y 10 mg de NaHCO_3 diluidas a 100 ml con agua destilada. Ajuste el titulante de nitrato mercúrico hasta exactamente 0.0141N y haga una titulación final. Guarde en botella ambar y lejos de la luz solar. El titulante tipo de nitrato mercúrico exactamente 0.0141N es equivalente a 500 μg de -- Cl/ml.

Reactivos para la titulación de altas concentraciones de cloruros.

1.- Mezcla indicadora

Disuelva 5 g de difenilcarbazona y 0.5 g de azul de bromofenol en -- 750 ml de alcohol etílico al 95% ó isopropílico y diluya a un litro con alcohol etílico o isopropílico.

2.- Titulante estandar de nitrato mercúrico 0.141N

Disuelva 25 g de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 900 ml de agua destilada conteniendo 5 ml de HNO_3 conc. Diluya o ajuste a un litro, y haga una primera titulación como se indica posteriormente. Use réplicas conteniendo 25 ml de solución tipo de NaCl y 25 ml de agua destilada. -- Ajuste el titulante a 0.141N y haga una titulación final. La equivalencia de cloruro del titulante es 5.00 mg/ml .

PROCEDIMIENTO

Titulación de concentraciones bajas de cloruros.

Use una muestra de 100 ml ó una porción menor cuidando que la concentración de cloruros no exceda de 10 mg.

Agregue 1 ml del indicador que acidifica a la muestra (el color de la solución suele ser azul verde en este punto. Un verde ligero indica un pH menor de 2.0; un azul puro indica un pH mayor de 3.8. Para agua potable el pH después de esta adición suele ser 2.5 ± 0.1 . Para aguas altamente alcalinas ó ácidas ajuste el pH a 8.0 antes de agregar el indicador que acidifica).

Titule la muestra así tratala con el titulante de nitrato mercúrico 0.0141N a un punto final púrpura claramente definido. La solución puede cambiar de azul verde a azul cuando faltan pocas adiciones para el punto final.

Prepare un blanco por titulación de 100 ml de agua destilada conteniendo 10 mg de NaHCO_3 .

Titulación de concentraciones altas de cloruros.

Ponga 50 ml de la muestra en un recipiente de 150 ml (5 ml de muestra puede ser usada cuando se utiliza más de 5 ml de titulante). Agregue aproximadamente 0.5 ml de la mezcla indicadora y mezcle cuidadosamente. El color suele ser púrpura. Agregue gotas de HNO_3 0.1N hasta que el color se tome amarillo. Titule con titulante de nitrato mercúrico 0.141N hasta aparición del primer color púrpura. Titule un blanco como se indicó en el procedimiento anterior.

$\text{mg/l de Cl} = (A - B) \times N \times 35,450 / \text{ml de muestra}$

donde:

A = ml de titulante para la muestra

B = ml de titulante para el blanco

N = normalidad del nitrato mercúrico

$\text{mg/l de NaCl} = \text{mg/l de Cl} \times 1.65$

METODO POTENCIOMETRICO

El cloruro es determinado por titulación potenciométrica con una solución de nitrato de plata y un sistema de electrodos de plata/cloruro de plata. Durante la titulación un voltímetro electrónico es usado para determinar el cambio en el potencial entre los dos electrodos. El punto final de la titulación es la lectura que el instrumento dé cuando el mayor cambio en voltaje suceda con una pequeña y constante adición de nitrato de plata.

El yoduro y bromuro interfieren ya que son titulados como cloruro. El ferricianuro causa altos resultados pero puede ser eliminado. El cromo y dicromato interfieren y suelen ser reducidos a su estado crómico o eliminados. El hierro férrico interfiere si está presente en una concentración mayor que la del cloruro. Los iones crómico, ferroso y fosfato no interfieren. Las muestras muy contaminadas generalmente requieren pretratamiento. Cuando la contaminación es menor, algunos contaminantes pueden ser destruidos simplemente por adición de ácido nítrico.

APARATOS

- Electrodo de vidrio de plata/cloruro de plata
- Voltmetro electrónico para medir la diferencia de potencial entre los electrodos. Un potenciómetro puede ser convertido para este uso por la sustitución del electrodo apropiado.
- Apitador mecánico

REACTIVOS

- Solución tipo de cloruro de sodio 0.0141N
Disuelva 8.243 g de NaCl, secado a 105°C en agua destilada y diluya exactamente a 500 ml. Diluya 50 ml de esta solución a 1000 ml.
1 ml = 0.500 mg de Cl.
- Acido nítrico conc.
- Solución tipo de nitrato de plata 0.0141N
Disuelva 2.40 g de $AgNO_3$ en agua destilada y diluya a 1000 ml. Titule esta solución con 10 ml de solución tipo de NaCl como se indicará posteriormente. Ajuste el titulante de nitrato de plata a la misma normalidad de la solución de cloruro de sodio; 1 ml = 0.5 mg de Cl.

$$\text{Normalidad del } AgNO_3 = 10 \times 0.0141 / \text{ml de } AgNO_3$$

- reactivos especiales para el pretratamiento
 - 1.- Acido sulfúrico 1 + 1
 - 2.- Peróxido de hidrógeno al 30%
 - 3.- Hidróxido de sodio 1N

PROCEDIMIENTO DE ESTANDARIZACION

Los instrumentos que se pueden usar para esta determinación son variados y su manejo depende de las normas del fabricante. Si se usa un potenciómetro la lectura del aparato debe ser pH 7.0.

Ponga 10 ml de solución tipo de NaCl en un recipiente de 250 ml, diluya hasta 100 ml, y agregue 2.0 ml de HNO_3 conc. Ponga los electrodos y el agitador magnético.

Seleccione en el instrumento el rango deseado de milivolts ó unidades de pH. Inicie la agitación.

Agregue titulante tipo de AgNO_3 , leyendo las lecturas en la escala después de cada adición. En el principio, pueden ser agregados incrementos grandes de titulante; después, cuando se va acercando al punto final, de 0.1 ó 0.2 ml a intervalos mayores hasta determinación del punto final. Determine el volumen de AgNO_3 usado al punto en el cual hay el mayor cambio en el instrumento por adición de AgNO_3 .

Haga una curva de titulación diferencial si el punto final no puede ser determinado. Ponga el cambio de la lectura en el instrumento por incrementos iguales de titulante usando las lecturas en la bureta antes y después de cada adición. La forma de hacerlo se muestra en la figura presentada en la tabla No. 13 del capítulo IV.

PROCEDIMIENTO PARA ANALISIS DE MUESTRAS

Ponga por medio de una pipeta exactamente 100 ml de muestra ó una porción que contenga no más de 10 mg de cloruro en un recipiente de 250 ml. Si no hay interferencias proceda inmediatamente.

Si hay presente compuestos orgánicos ó sulfito ó otras interferencias (tales como grandes cantidades de fierro férrico, cianuro ó sulfuro), acidifique la muestra con H_2SO_4 usando papel tornasol. Caliente por 5 minutos para eliminar los compuestos volátiles. Agregue más ácido-sulfúrico si es necesario para conservar la solución ácida. Agregue 3 ml de peróxido de hidrógeno y hierva por 15 minutos, agregando agua destilada libre de cloruros para conservar el volumen de 50 ml. Diluya a 100 ml, agregue solución de NaOH gota a gota hasta alcalinidad al papel de tornasol, agregue 10 gotas en exceso. Hierva por 5 minutos, filtre en un vaso de 250 ml y lave el precipitado y el papel varias veces con agua destilada caliente. Agregue gota a gota HNO_3 conc hasta acidez al papel de tornasol, agregue 2 ml en exceso. Enfrié y diluya a 100 ml si es necesario. Ponga un agitador magnético y los electrodos en la muestra e inicie la agitación. Haga los ajustes necesarios al instrumento de acuerdo a las normas del fabricante y ponga los selectores-ade cuados para las mediciones de diferencia de potencial entre los dos electrodos.

Complete la determinación como en el caso anterior. Para una seguridad mayor corra un blanco con agua destilada libre de cloro a través de todos los pasos anteriores.

$$\text{mg/l de Cl} = (A - B) \times N \times 35,450 / D$$

donde:

- A = ml de nitrato de plata para la muestra
- B = ml de nitrato de plata para el blanco
- N = normalidad del nitrato de plata
- D = ml de muestra

5.- CLORO RESIDUAL

El cloro puede estar presente en las aguas (bajo la forma de ácido --- hipocloroso o ión hipoclorito, o ambos), como cloro libre disponible, o de cloro combinado disponible (en cloraminas u otros derivados de cloro), pudiendo estar presentes, simultáneamente, tanto el cloro libre como el combinado. Algunos agentes oxidantes, que incluyen otros halógenos libres distintos del cloro, aparecen cuantitativamente como cloro libre y lo mismo sucede con el bióxido de cloro. Una pequeña porción de tricloruro de nitrógeno (tricloramina) se titula, asimismo, como cloro libre. Sin embargo estas sustancias rara vez se hallan en suficiente concentración para que puedan introducir un error de importancia, pero, a pesar de ello, su acción debe ser familiar al analizador, pues afecta a todos los métodos que se describen para la dosificación del cloro.

El método yodométrico se usa como patrón, siendo la base para la titulación del agua de cloro empleada en la preparación de los patrones temporales. También es adecuado para la determinación de altas concentraciones de cloro residual, que ahora son más frecuentes que antes. El método yodométrico es más preciso que el método de la ortotolidina cuando la concentración de cloro residual es mayor de 1 mg/l.

Los métodos de la ortotolidina se usan ampliamente para determinaciones rutinarias del cloro residual, en los trabajos de control y de campo. Ambos procedimientos se completan rápidamente con aparatos visuales --- simples o con técnicas fotométricas. Cuando se observan las precauciones adecuadas, se puede esperar una exactitud razonable con los procedimientos de la ortotolidina.

El método instantáneo de la ortotolidina es una técnica cualitativa para el cloro libre disponible y se afecta muy poco por los agentes interferentes de acción lenta, generalmente nitritos o fierro férrico, pero sí se altera por el bióxido de manganeso coloidal.

El método de la ortotolidina-arsenito es una técnica para diferenciar el cloro libre disponible del cloro combinado disponible y del color debido a las sustancias interferentes.

Para trabajos de campo se incluye el método de dilución a gotas para la prueba de la ortotolidina. No es exacto ni puede substituir a los métodos de titulación.

El método de titulación amperométrica parece ser uno de los métodos más exactos para la determinación del cloro libre disponible y del cloro combinado disponible. Por lo general, este método no se afecta por la presencia de diversos agentes oxidantes, lo mismo que por las variaciones de temperatura, turbiedad y color que interfieren con la exactitud de otros métodos.

La determinación del bióxido de cloro es bastante simple, cuando es la única sustancia en solución, y cualquiera de las técnicas para el cloro puede adaptarse para su determinación. Cuando el bióxido de cloro se encuentra presente en solución mixta, con ácido hipocloroso resulta difícil su cuantificación. En concentraciones suficientemente altas, el bióxido de cloro se puede determinar específicamente con la tirosina, aunque este método colorimétrico no es suficientemente sensible para el control de la mayoría de las plantas de tratamiento de agua, porque esta técnica no puede identificar menos de 0.2 mg/l. En presencia del cloro, se puede verificar la cuantificación del bióxido de cloro por las técnicas usuales para el cloro, después de reducir preferentemente el cloro con los ácidos oxálico o maléico.

El cloro en solución acuosa no es estable y disminuye rápidamente el contenido de cloro de las muestras o soluciones, en particular en las soluciones débiles. La exposición a la luz solar u otras de gran intensidad, lo mismo que la agitación, aceleran la disminución del cloro presente en tales soluciones. Por lo tanto se recomienda que las determinaciones de cloro se inicien inmediatamente después del muestreo, evitando luz y agitación excesivas. No se pueden almacenar las muestras que se van a analizar por cloro.

METODO YODOMETRICO I

El cloro libera yodo libre de las soluciones de yoduro de potasio que tengan un pH de 8 o menor.

El yodo liberado se titula con una solución valorada de tiosulfato de sodio, usando como indicador la solución de almidón. De preferencia, la reacción se debe verificar a valores de pH entre 3 y 4.

Aunque la titulación neutra disminuye el mínimo los efectos de interferencias por nitrito y sales mangánicas y férricas, se prefiere la titulación ácida, por ser más exacta para la determinación del total de cloro residual disponible. Debe usarse el ácido acético para la titulación ácida; el ácido sulfúrico sólo se puede usar cuando el analista se ha convencido por sí mismo, que no contiene sustancias interferentes; debe advertirse que jamás se debe emplear el ácido clorhídrico.

Si se usa tiosulfato de sodio 0.01N, con 500 ml de muestra, la concentración mínima identificable es aproximadamente de 0.04 mg/l de Cl.

REACTIVOS

- Acido acético conc (glacial)
- Ioduro de potasio en cristales
- Solución tipo de tiosulfato de sodio 0.1N

Disuelva 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada recientemente hervida y titule la solución con dicromato de potasio después de haberse almacenado por lo menos dos semanas. Use agua destilada y agregue unos mililitros de cloroformo (CHCl_3) para minimizar la acción bacteriana y descomposición de la solución de tiosulfato de sodio.

Titule la solución de tiosulfato de sodio 0.1N por uno de los siguientes procedimientos:

1.- Método del dicromato

A 80 ml de agua destilada se agregan con agitación constantes, 1 ml de H_2SO_4 conc. 10 ml de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1N y 1 g de KI. Se deja reposar seis minutos en la oscuridad y se titula con la solución de tiosulfato, agregando almidón cerca del vire final. Se debe usar dicromato de potasio R.A. Se pulverizan los cristales se secan a 105°C durante la noche y se enfrían en desecador. Se pesan 4.904 g de la sal seca y se llevan a un litro con agua destilada; el título de esta solución es 0.1N y se debe conservar en frascos de tapón esmerilado.

2.- Método del biyodato

Se procede de la misma manera que el método del dicromato, pero se emplean 10 ml de biyodato de potasio 0.1N. Con el biyodato no es necesario esperar seis minutos, pues la mezcla se debe titular inmediatamente con la solución de tiosulfato. Se debe usar biyodato de potasio, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ P.A. Se seca durante la noche a 105°C y se enfría en desecador. Para preparar la solución 0.1N se pesan 0.3249 g y se lleva a un litro con agua destilada y se conserva en frasco de tapón esmerilado.

Normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 1000/ ml de tiosulfato gastados

- Solución de tiosulfato de sodio 0.01N ó 0.025N

Se mejora la estabilidad del tiosulfato 0.01N ó 0.025N si se preparan por dilución de una solución 0.1N añeja, hecha, como se indicó antes, con agua destilada recién hervida. Pueden evitarse descomposiciones si se agregan unos cuantos mililitros de cloroformo, aunque también se sugiere que la solución se preserve agregándole, por litro, 4 g de borato de sodio y 10 mg de yoduro mercuríco. Para trabajos exactos, esta solución se debe retitular cada que se use como se indicó anteriormente. Es recomendable que se maneje esta solución con una bureta automática, para el caso en que se titulen muchas muestras. Las soluciones valoradas de sodio exactamente 0.01N y 0.025N equivalen respectivamente a 0.3546 mg y 0.8864 mg de cloro disponible por 1 ml.

- Solución indicadora de almidón.

Se pesan 5 g de almidón soluble, se pone en un litro de agua destilada en ebullición, se agita y se deja reposar durante la noche. Se usa el líquido claro sobrenadante y la solución se puede preservar agregándole 1.25 g de ácido salicílico, 4 g de cloruro de cinc o una combinación de 4 g de propionato de sodio y 2 g de nitrato de sodio por litro de la solución de almidón.

- Solución valorada de yodo, 0.1N como la empleada en el método amperométrico.

- Solución diluida de yodo 0.0282N como la empleada en el método amperométrico.

PROCEDIMIENTO

El volumen de la muestra que se tome para la titulación depende de la concentración del cloro. Se sugiere que, para concentraciones de cloro residual de 1 mg/l ó menos, se titule 1 litro; para concentraciones de cloro residual entre 1 y 10 mg/l, 500 ml; para concentraciones de cloro residual superiores a 10 mg/l, cantidades proporcionales menores. Esta adecuada preferencia es para evitar que se consuman más de 20 ml de tiosulfato 0.01N.

En un matraz o en una cápsula de porcelana blanca se vierten 5 ml de ácido acético, o una cantidad suficiente para abatir el pH hasta que quede entre 3.0 y 4.0; se agrega con una espátula aproximadamente 1 g de yoduro de potasio, se vierte la muestra, mezclándola con agitador. A discreción del analizador se agrega agua destilada, si se prefiere un volumen mayor para la titulación, la que no se debe practicar a la luz solar directa.

Se agrega el tiosulfato 0.025N ó 0.01N, contenido en una bureta, hasta que casi desaparezca el color amarillo del yodo liberado. Se agrega 1 ml de la solución de almidón y se continúa la titulación hasta la desaparición del color azul.

Si se verifica la titulación con tiosulfato 0.025N, en lugar de usar 0.01N empleando 1 litro de muestra, entonces 1 gota equivale aproximadamente a 0.05 mg/l, no siendo posible discernir el vire con una mayor precisión. Si se titula una muestra de 500 ml, una gota corresponde aproximadamente a 0.1 mg/l, lo que se encuentra dentro del límite de sensibilidad. Por lo tanto, se debe considerar como aceptable el uso de la solución 0.025N.

Titulación del testigo

Se corrijen los resultados de la titulación de la muestra, determinando el gasto de la solución valorada que se debe atribuir a las impurezas de los reactivos, tales como:

- a).- El yodo libre o yodato del yoduro de potasio, que se ha liberado adicionalmente como yodo libre
- b).- Las huellas de agentes reductores que puedan reducir cierta parte del yodo liberado.

Se toma un volumen de agua destilada que corresponda al de la muestra usada para la titulación en los pasos anteriores, se agregan 5 ml de ácido acético, 1 g de KI y 1 ml de solución de almidón, y se verifica la titulación del testigo como se indica a continuación.

- a).- Si se presenta el color azul, se titula con tiosulfato de sodio 0.01N ó 0.025N, hasta la desaparición del color azul, anotándose el resultado.
- b).- Si no se presenta el color azul, se titula con solución de yodo 0.0282N hasta la aparición del color azul y se titula por retroceso con tiosulfato de sodio 0.01N ó 0.025N, registrándose la diferencia. Antes de calcular el contenido de cloro, se deduce la titulación testigo (a) de la titulación de la muestra o, si fuera necesario, se agrega el valor equivalente neto de la titulación testigo (b).

Para titular la solución de cloro para patrones temporales:

$$\text{mg/ml de Cl} = \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.01N} \times 0.3546 / \text{ml de muestra titulada}$$

Para cuantificación del cloro en una muestra de agua:

$$\text{mg/l de Cl} = \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.01N} \times 354.6 / \text{ml de muestra.}$$

METODO YODOMETRICO II

En éste método usado para la determinación en aguas de desecho, la señal del punto final es por retroceso porque el agente oxidante usado permanece en la muestra y es titulado con la solución estandar de iodo o iodato, más rápidamente que si se titulara directamente con el iodo. Este procedimiento es necesariamente tomado en cuenta para la determinación del punto final y no tomar en cuenta cualquier contacto entre la alta concentración del iodo liberado y el agua de desecho. Las interferencias por manganeso, fierro y nitrito pueden minimizarse por el uso de un buffer de pH 4.0 antes de la adición de KI. Un contenido no usual de materia orgánica puede causar algunas diferencias en la determinación del punto final. Cuando el manganeso, el fierro y el nitrito están definitivamente ausentes, la incertidumbre se reduce y la precisión aumenta por acidificación a pH 1.0.

APARATOS

Los mismos que se usan en la determinación por el método amperométrico.

REACTIVOS

- Solución tipo de óxido de fenilarsina 0.00564N.

Disuelva aproximadamente 0.8 g de polvo de óxido de fenilarsina en 150 ml de solución de NaOH 0.5N. Antes de dejar reposar decante 110 ml en 800 ml de agua destilada y mezcle muy bien. Lleve a pH 6.67 con HCl 6N y diluya a 950 ml con agua destilada.

Para una estandarización segura, tome entre 5 y 10 ml de solución recién titulada de iodo 0.0282N en un recipiente y agregue 1 ml de solución de KI. Titule con la solución de óxido de fenilarsina, usando solución de almidón como indicador. Ajuste a 0.00564N y cheque de nuevo la solución tipo de iodo; 1.00 ml = 200 ug de cloro libre.

- Solución estandar de tiosulfato de sodio 0.1N

Disuelva 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada recién hervida. Para prevenir la descomposición bacteriana agregue 5 ml de cloroformo ó 1 g de NaOH/l. Guarde por lo menos dos semanas antes de titular.

Para titular, tome 80 ml de agua destilada y agregue con agitación constante 1 ml de H_2SO_4 conc, 10 ml de solución 0.1N de biyodato de potasio con 3.250 g/l de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ó solución de dicromato de potasio con 4.904 g/l de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y 15 ml de solución de KI. Deje reposar 6 minutos en la obscuridad y diluya a 400 ml si se usó dicromato de potasio ó a 200 ml si se usó biyodato de potasio. Titule el iodo liberado con la solución de tiosulfato que va a ser titulada, agregue solución de almidón cerca del punto final de la titulación. Exactamente 10 ml de tiosulfato suele usarse si las soluciones para la determinación son del mismo tamaño.

Se agrega el tiosulfato 0.025N ó 0.01N, contenido en una bureta, hasta que casi desaparezca el color amarillo del yodo liberado. Se agrega 1 ml de la solución de almidón y se continúa la titulación hasta la desaparición del color azul.

Si se verifica la titulación con tiosulfato 0.025N, en lugar de usar 0.01N empleando 1 litro de muestra, entonces 1 gota equivale aproximadamente a 0.05 mg/l, no siendo posible discernir el virre con una mayor precisión. Si se titula una muestra de 500 ml, una gota corresponde a 0.1 mg/l, lo que se encuentra dentro del límite de sensibilidad. Por lo tanto, se debe considerar como aceptable el uso de la solución 0.025N.

Titulación del testigo

Se corrigen los resultados de la titulación de la muestra, determinando el gasto de la solución valorada que se debe atribuir a las impurezas de los reactivos, tales como:

- a).- El yodo libre o yodato del yoduro de potasio, que se ha liberado adicionalmente como yodo libre
- b).- Las huellas de agentes reductores que puedan reducir cierta parte del yodo liberado.

Se toma un volumen de agua destilada que corresponda al de la muestra usada para la titulación en los pasos anteriores, se agregan 5 ml de ácido acético, 1 g de KI y 1 ml de solución de almidón, y se verifica la titulación del testigo como se indica a continuación.

- a).- Si se presenta el color azul, se titula con tiosulfato de sodio 0.01N ó 0.025N, hasta la desaparición del color azul, anotándose el resultado.
- b).- Si no se presenta el color azul, se titula con solución de yodo 0.0282N hasta la aparición del color azul y se titula por retroceso con tiosulfato de sodio 0.01N ó 0.025N, registrándose la diferencia. Antes de calcular el contenido de cloro, se deduce la titulación testigo (a) de la titulación de la muestra o, si fuera necesario, se agrega el valor equivalente neto de la titulación testigo (b).

Para titular la solución de cloro para patrones temporales:

$$\text{mg/ml de Cl} = \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.01N} \times 0.3546 / \text{ml de muestra titulada}$$

Para cuantificación del cloro en una muestra de agua:

$$\text{mg/l de Cl} = \text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.01N} \times 354.6 / \text{ml de muestra.}$$

MÉTODO YODOMÉTRICO II

En éste método usado para la determinación en aguas de desecho, la señal del punto final es por retroceso porque el agente oxidante usado permanece en la muestra y es titulado con la solución estandar de iodo o iodato, más rápidamente que si se titulara directamente con el iodo. Este procedimiento es necesariamente tomado en cuenta para la determinación del punto final y no tomar en cuenta cualquier contacto entre la alta concentración del iodo liberado y el agua de desecho. Las interferencias por manganeso, fierro y nitrito pueden minimizarse por el uso de un buffer de pH 4.0 antes de la adición de KI. Un contenido no usual de materia orgánica puede causar algunas diferencias en la determinación del punto final. Cuando el manganeso, el fierro y el nitrito están definitivamente ausentes, la incertidumbre se reduce y la precisión aumenta por acidificación a pH 1.0.

APARATOS

Los mismos que se usan en la determinación por el método amperométrico.

REACTIVOS

- Solución tipo de óxido de fenilarsina 0.00564N.

Disuelva aproximadamente 0.8 g de polvo de óxido de fenilarsina en 150 ml de solución de NaOH 0.3N. Antes de dejar reposar decante 110 ml en 800 ml de agua destilada y mezcle muy bien. Lleve a pH 6.67 con HCl 6N y diluya a 950 ml con agua destilada.

Para una estandarización segura, tome entre 5 y 10 ml de solución recién titulada de iodo 0.0282N en un recipiente y agregue 1 ml de solución de KI. Titule con la solución de óxido de fenilarsina, usando solución de almidón como indicador. Ajuste a 0.00564N y cheque de nuevo la solución tipo de iodo; 1.00 ml = 200 ug de cloro libre.

- Solución estandar de tiosulfato de sodio 0.1N

Disuelva 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada recién hervida. Para prevenir la descomposición bacteriana agregue 5 ml de cloroformo ó 1 g de NaOH/l. Guarde por lo menos dos semanas antes de titular.

Para titular, tome 80 ml de agua destilada y agregue con agitación constante 1 ml de H_2SO_4 conc, 10 ml de solución 0.1N de biyodato de potasio con 3.250 g/l de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ó solución de dicromato de potasio con 4.004 g/l de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y 15 ml de solución de KI. Deje reposar 6 minutos en la obscuridad y diluya a 400 ml si se usó dicromato de potasio ó a 200 ml si se usó biyodato de potasio. Titule el iodo liberado con la solución de tiosulfato que va a ser titulada, agregue solución de almidón cerca del punto final de la titulación. Exactamente 10 ml de tiosulfato suele usarse si las soluciones para la determinación son del mismo tamaño.

- Solución estándar de tiosulfato de sodio 0.00564N

Se prepara por dilución de tiosulfato de sodio 0.1N. Para una estabilidad máxima de la solución diluida, prepárese a partir de la solución 0.1N el día que se va a usar con agua destilada recién hervida para eliminar la acción bacteriana y agregue 10 mg de HgI_2 y 4 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estandarize esta solución de tiosulfato cuando se vaya a usar. Use una bureta automática si se trabajan muchas muestras diariamente.
1.00 ml = 200 ug de cloro libre.

- Ioduro de potasio en cristales

- Solución buffer de acetato pH 4.0

Disuelva 146 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ anhidro ó 243 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 400 ml de agua destilada, agregue 480 g de ácido acético conc y diluya a 1 l. con agua destilada.

- Solución tipo de arsenito 0.1N

En un pesafiltros tarado y con tapadera, pese 4.95 g de trióxido de arsénico, transfiera el contenido a un matraz aforado de un litro, pese de nuevo el pesafiltros, no cepille el interior. Disuelva el As_2O_3 con agua y agregue 15 g de NaOH y 100 ml de agua destilada. Agite el contenido del recipiente hasta disolución del trióxido de arsénico. Diluya a 250 ml con agua destilada y sature la solución con CO_2 , convirtiendo así todo el NaOH a bicarbonato de sodio. Diluya a la marca, tape el matraz y mezcle fuertemente. Una solución preparada de esta manera puede conservar su título indefinidamente.

Normalidad = g de As_2O_3 / 49.455

- Solución tipo de iodo 0.1N

Disuelva 40 g de KI en 25 ml de agua destilada, agregue 13 g de iodo resublimado y agite hasta disolución. Pase a un matraz volumétrico de un litro y diluya hasta la marca.

Para estandarizar, mida 40 a 50 ml de solución de arsenito 0.1N y titule con la solución de iodo 0.1N usando solución de almidón como indicador. Para obtener resultados precisos, es absolutamente necesario que la solución esté saturada con CO_2 al final de la titulación. Una corriente de CO_2 puede pasarse a través de la solución por unos minutos antes de la determinación del punto final ó se pueden agregar unas cuantas gotas de HCl para liberar suficiente CO_2 y saturar la solución.

- Solución tipo de iodo 0.0282N

Disuelva 25 g de KI en una pequeña porción de agua destilada y póngala en un matraz de un litro, agregue la cantidad exacta de solución 0.1N de iodo para dar una solución 0.0282N y diluya a un litro. Para mayor precisión estandarize diariamente esta solución, usando 5 a 10 ml de solución de arsenito. Guárdese en frasco ambar ó en la obscuridad y no use tapa de hule.

- Indicador de almidón

Ponga 5 g de almidón soluble en un mortero, agregue una porción de -- agua fría hasta hacer una pasta, ponga en un litro de agua destilada -- hervida, agite y deje reposar durante la noche. Use la solución sobre nadante. Preserve con 1.25 g de ácido salicílico o con 4 g de cloruro de zinc por litro.

- Solución estandar de iodato 0.00564N

Disuelva 201.2 mg de KIO_3 P.A. el cual ha sido previamente secado durante una hora a $103^\circ C$ en un litro de agua y diluya a un litro.

- Solución de ácido fosfórico 1 + 9.

PROCEDIMIENTO

Punto final amperométrico

1.- Volumen de la muestra para concentraciones de cloro residual de 10 mg/l ó menor, titule 200 ml para concentraciones de cloro mayores, use cantidades proporcionales.

Use la muestra de tal tamaño, que el volumen de fenilarsina necesario no exceda de 10 ml.

2.- Preparación para la titulación

En un recipiente adecuado para el uso con el aparato, agregue 5 ml - de solución de fenilarsina 0.00564N ó solución de tiosulfato 0.00564N y KI (aproximadamente 1 g) y 4 ml de solución buffer de acetato ó lo necesario para conservar el pH entre 3.5 y 4.2. Agregue 200 ml de muestra y mezcle fuertemente. Ya que 1 ml de óxido de fenilarsina consumida por 200 ml de muestra representa 1 mg/l de cloro libre, use 5 ml de reactivo para concentraciones de cloro residual -- arriba de 5 mg/l y 10 ml de solución para concentraciones de 5 a 10 mg/l. Se sugiere el siguiente método de dilución:

Agregue 10 ml de solución de reactivo, exceso de KI (aproximadamente 1g). y 4 ml de solución buffer de acetato ó lo necesario para mantener el pH entre 3.5 y 4.2 al matraz. Diluya a 100 ml con agua destilada y después agregue 100 ml de muestra.

3.- Titulación

Agregue solución titulante de iodo 0.0282N en pequeñas porciones por medio de una pipeta de 1 ml ó una bureta de 1 ml. Observe la respuesta de la aguja del aparato cuando la solución de iodo es agregada a la muestra: El marcador permanece prácticamente estable hasta que el punto final se acerca, cada adición de iodo causa una deflexión en la aguja. Pare la titulación cuando un incremento pequeño de iodo dé una deflexión máxima en la aguja y ésta no retorna rápidamente al punto original. Tome el volumen de iodo necesario para alcanzar el punto final.

Punto final almidón-iodo

1.- Volumen de la muestra

Para concentraciones de cloro residual de 10 mg/l ó menor tome 200 ml de muestra, para mayores concentraciones use una muestra proporcional.

2.- Titulación con solución tipo de iodo

Ponga 5 ml de solución de óxido de fenilarsina 0.00564N ó solución de tiosulfato 0.00564N en un matraz ó en un recipiente de porcelana. --- Agregue KI en exceso (aproximadamente 1 g) y 4 ml de solución buffer de acetato o lo necesario para reducir el pH entre 3.5 y 4.2. Ponga en la muestra y mezcle con un agitador magnético. Antes de titular con solución de iodo 0.0282N, agregue 1 ml de solución de almidón por cada 200 ml de muestra. Titule hasta la aparición de un color azul-persistente hasta que se ha mezclado completamente. Ya que 1 ml de solución de reactivo 0.00564N consumido por 200 ml de muestra representa 1 mg/l de cloro libre, use 5 ml de reactivo para aguas con concentración de cloro libre mayores de 5 mg/l, 10 ml de reactivo para concentraciones de cloro de 5 a 10 mg/l, y proporcionalmente para altas concentraciones.

Titulación con iodato estandar

A 200 ml de agua destilada, agregue con agitación, 5 ml de solución de tiosulfato 0.00564N, un exceso de KI (aproximadamente 0.5 g), 2 ml de solución de ácido fosfórico al 10% y un ml de solución de almidón en el orden dado, y titule inmediatamente con solución de iodato 0.00564N hasta la aparición de un color azul que persiste después de haber mezclado perfectamente bien. Designe el volumen usado de iodato como (A). Repita el procedimiento, substituyendo 200 ml de muestra por 200 ml de agua destilada. Si la muestra es colorida o turbia, titule hasta el primer cambio en coloración, usando para comparación otra porción de muestra con ácido fosfórico. Designe el volumen de iodato usado en la titulación de la muestra como (B). Ya que 1 ml de solución 0.00564N consumida por 200 ml de muestra representa 1 mg/l de cloro libre, use 5 ml de solución de tiosulfato para concentraciones de cloro residual arriba de 5 mg/l, -- 10 ml de solución de tiosulfato para concentraciones de cloro entre 5 y 10 mg/l y proporcionalmente para altas concentraciones.

Titulación con iodo estandar

$$\text{mg/l de Cl} = (A - 5B) \times 200 / C$$

donde: A = ml de reactivo 0.00564N

B = ml de solución de iodo 0.0282N

C = ml de muestra

Titulación con iodato estandar

$$\text{mg/l de Cl} = (A - B) \times 200 / C$$

METODO DE DILUCION A GOTAS PARA TRABAJOS DE CAMPO

Esta prueba, estrictamente para trabajos de campo, tiene como propósito -- la determinación del cloro libre residual, en aquellos casos en que las -- concentraciones son mayores de 10 mg/l y en los que es de importancia la -- rapidez de la determinación, siendo particularmente útil en conexión con -- las operaciones de desinfección de acueductos y tanques, cuando se carece de equipo de laboratorio.

Con esta prueba no se trata de desplazar a los métodos de titulación y no se debe aplicar cuando se necesite precisión. La prueba no se debe verificar a la luz solar directa.

APARATOS

Equipo de comparación de color; se necesita uno de los siguientes, tomando en cuenta el volumen de solución que se tome para el análisis.

- Comparador
- Tubos de Nessler de 100 ml
- Gotero

REACTIVOS

- Reactivo de ortotolidina

Se disuelven 1.35 g de diclorhidrato de ortotolidina en 500 ml de agua destilada. Se agrega esta solución, con agitación constante, a una -- mezcla de 350 ml de agua destilada y 150 ml de HCl conc. No se recomienda la utilización de ortotolidina básica para la preparación de es te reactivo.

- Patrones permanentes de cloro

Se debe insistir particularmente, en la necesidad de proceder con toda precisión en la preparación de las soluciones amortiguadoras, por lo -- que deben seguirse fielmente las instrucciones.

- 1.- Solución amortiguadora concentrada de fosfato 0.5N

Se seca ortofosfato disódico anhidro Na_2HPO_4 a 110°C por una noche y se conserva en desecador. Se disuelven 22.86 g de ortofosfato -- con 46.16 g de ortofosfato monopotásico anhidro, $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, en un litro de agua destilada. Esta solución se deja reposar por varios días para dar tiempo a que se forme cualquier precipitado, filtrándose -- antes de usarla.

- 2.- Solución amortiguadora de fosfato 0.1N

Esta es la solución amortiguadora patrón de pH 6.45. De la solución concentrada y filtrada del párrafo anterior se diluyen 200 ml a un litro con agua destilada.

3.- Solución madre de cromato-dicromato

Se disuelven 1.55 g de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ y 4.65 g de cromato de potasio K_2CrO_4 en solución amortiguadora 0.1M y se diluye a un litro con la misma solución amortiguadora 0.1M. Esta solución corresponde al color producido por 10 mg/l de cloro cuando se observa a través de un espesor de 24 a 30 cm.

4.- Solución patrón de cromato-dicromato

Se disuelven 0.155 g de dicromato de potasio y 0.465 g de cromato de potasio en solución amortiguadora 0.1M y se diluye a un litro con la misma solución amortiguadora 0.1M. Esta solución corresponde al color producido por 1 mg/l de cloro. Esta solución también se puede preparar por dilución de 100 ml de la solución madre de cromato - dicromato a un litro con solución amortiguadora 0.1M.

5.- Patrones permanentes de cloro, fórmula modificada de Scott, 0.1 a 1.0 mg/l.

Los volúmenes de solución patrón de cromato-dicromato, indicados en el cuadro presentado en la tabla No. 14 del capítulo IV, se pipetean a tubos de 100 ml, de longitud y diámetro uniforme, o a matraces aforados de 100 ml y se diluyen al aforo de 100 ml con solución amortiguadora 0.1M. Estos patrones se pueden comparar en celdas de cualquier espesor hasta de 30 cm.

6.- Patrones permanentes de cloro, fórmula modificada de Scott, 1.0 a 10 mg/l.

Los volúmenes de solución madre de cromato-dicromato, indicados en la tabla No. 15 del capítulo IV, para celdas de diversos espesores, se pipetean en tubos de 100 ml, de longitud y diámetro uniforme, o en matraces aforados de 100 ml y se diluyen hasta el aforo de 100 ml con la solución amortiguadora de fosfato 0.1M. Estos patrones se pueden comparar en celdas del espesor especificado.

7.- Especificaciones para los tubos de comparación

En cualquier juego de tubos, celdas o frascos de comparación de color, las variaciones en el espesor de observación no deben exceder de 3%.

8.- Protección de los patrones

Los tubos deben de protegerse del polvo y de la evaporación sellándolos con cubreobjetos.

PROCEDIMIENTO

Para celdas de comparador de 10 ó 15 ml se vierten 0.5 ml del reactivo de ortotolidina. Si se usan tubos de Nessler de 100 ml se vierten 5 ml del reactivo. Se llena la celda o tubo, hasta el aforo, con agua destilada y se mezcla bien. Se agrega a la celda o tubo una gota del agua - en ensaye mezclándose bien.

Con concentraciones de cloro, como las que son indicadas para este método, las muestras de agua sólo contienen cloro libre disponible, aunque -- ocasionalmente puedan encontrarse huellas de cloro combinado disponible. Por esta razón, el desarrollo del color es muy rápido y la comparación - se puede verificar casi de inmediato. Las comparaciones de color contra los patrones de cromato-dicromato se deben verificar en celdas del mismo espesor.

Si por la adición de una gota no se produce color, se descarta el contenido de la celda. Se rellena con ortotolidina y agua destilada como antes, y se le agregan dos gotas del agua en examen. Se continúa este -- procedimiento aumentando el número de gotas de la muestra de agua, hasta que se logre un color fácilmente identificable ó comparable no menor de 0.1 mg/l.

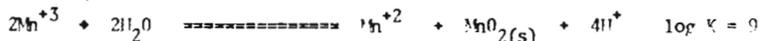
Cloro residual libre:

mg/l de Cl = vol. de la celda en ml x lectura x 20 / gotas de muestra.

6.- FIERRO Y MANGANESO

Estos elementos pertenecen al subgrupo VIIb en la tabla periódica, junto - con otros elementos de transición, sus estados de oxidación son varios. - La química del hierro acuoso involucra los estados de oxidación II y III. En el caso del manganeso los estados de oxidación II y IV son los de mayor importancia en las aguas naturales. El MnO_4^- es termodinámicamente inestable y reducido por el agua a estados de oxidación más bajos.

El ión Mn^{+3} es inestable en solución acuosa ya que su constante de equilibrio es a 25°C



por lo que, agentes complejantes fuertes pueden estabilizar el Mn en estado de oxidación III.

La mineralogía de los óxidos, hidróxidos y sulfuros de hierro y manganeso es variada y compleja. La identificación por rayos X ha revelado un-

gran grupo de especies minerales. En la tabla No. 16 se enlistan los compuestos más comúnmente encontrados. Dicha tabla se encuentra localizada en el capítulo IV.

Además de los óxidos e hidróxidos de hierro, se necesita considerar el $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 (magnetita), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo y alfa- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (goetita) que es usualmente llamada hidróxido férrico. Los datos para la solubilidad y energía libre de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ posiblemente fueron obtenidos con preparaciones activas de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Los óxidos e hidróxidos de manganeso que pueden ser preparados a partir de solución acuosa de Mn^{+2} y los carbonatos que siguen se presentan en la tabla No. 17 del capítulo IV.

Las técnicas preparativas que involucran precipitación y oxidación fueron presentadas por Pricker, quien obtuvo en la mayoría de los casos compuestos cristalinos que pudieron ser identificados por difracción de rayos X y por microscopía electrónica.

Pero los productos obtenidos inicialmente cuando el $\text{Mn}(\text{II})$ es oxidado bajo diversas condiciones de pH en la naturaleza o en el laboratorio, no son caracterizables fácilmente por simple estequiometría.

Los diagramas mostrados en la tabla No. 18 del capítulo IV, representan la solubilidad del $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$ en aguas carbonatadas. También se da el diagrama de solubilidad para el hidróxido férrico o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo en la figura de la tabla No. 19c. Esta figura ilustra el hierro férrico, primeramente se presenta como $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, el cual no excede concentraciones de 1 μg por litro⁻¹. La solubilidad de los óxidos de Mn de alta valencia (MnO_x) es tan lenta que no se puede determinar analíticamente el Mn soluble, pero algunos óxidos de Mn contienen Mn^{+2} intercambiable y se equilibra en solución para dar Mn^{+2} .

El hierro existe en el suelo, principalmente como óxido férrico que es insoluble. Bajo condiciones reductoras, el hierro es relativamente soluble y existe en el estado ferroso; por la exposición al aire, o por la adición de cloro, el hierro se oxida al estado férrico y se puede hidrolizar para formar el óxido férrico hidratado insoluble. Esta es la forma en que se encuentra el hierro en la mayor parte de las muestras de agua, a no ser que las muestras se tomen bajo condiciones específicas para evitar la oxidación. En las partes donde se encuentra como carbonato ferroso, es ligeramente soluble. Como las aguas subterráneas frecuentemente contienen cantidades considerables de dióxido de carbono, pueden disolver cantidades apreciables de carbonato ferroso, conforme a la siguiente reacción:



De la misma manera que se disuelven los carbonatos de calcio y magnesio. El estado de oxidación del hierro también se puede alterar como resultado de la proliferación de bacterias ferruginosas en la muestra, durante su transporte o almacenamiento.

Siempre que se tenga oxígeno disuelto, no sucederá la disolución de cantidades apreciables de hierro, aún en presencia de dióxido de carbono. En cambio, bajo condiciones anaerobias, se reduce el hierro férrico a ferroso y la disolución se lleva a cabo fácilmente.

El manganeso existe en el suelo principalmente como dióxido de manganeso, que es muy insoluble en el agua que contiene dióxido de carbono. Bajo condiciones anaerobias, se reduce el dióxido de manganeso de estado de oxidación 4+ a 2+ y entra en solución.



En las aguas superficiales, una parte del hierro y manganeso se encuentra en forma de suspensión. En la capa superficial de la mayoría de las aguas naturales, debido a su pH y concentración de oxígeno disuelto, el hierro y manganeso introducido es rápidamente oxidado y convertido a su forma insoluble. Cuando entra en contacto con materia orgánica, se abate el oxígeno disuelto creándose condiciones adecuadas para la reducción de Fe^{+3} y Mn^{+4} , solubilizándose nuevamente.

El recipiente donde se recolecta la muestra debe estar perfectamente bien lavado con HCl y enjuagarse con agua destilada. La validez de la determinación depende de si la muestra es representativa o no.

Antes de tomar una alícuota de la muestra para la determinación, se recomienda agitar vigorosamente el recipiente, con el fin de obtener una suspensión uniforme. Se debe tener especial cuidado con la adsorción del hierro coloidal y del manganeso en las paredes del recipiente, lo cual se agudiza si éste es de plástico, por lo que es recomendable el uso de envases de vidrio.

FIERRO

Existen muchos métodos para su determinación, los más comunes son los de precipitación si la concentración es muy alta, como sucede en los desechos industriales. En agua potable la concentración es tan pequeña, que un método colorimétrico da resultados satisfactorios, además de ser altamente específicos para el ión hierro y requieren poco pretratamiento.

Los métodos más comúnmente usados son:

- a).- El método de la fenantrolina
- b).- El método de la tripiridina
- c).- El método del tiocianato de amonio

MÉTODO DE LA FENANTROLINA



El método se basa en que se combina 1,10-fenantrolina con Fe^{++} para formar un ión complejo de color anaranjado - rojizo. El fierro reacciona con 1,10-fenantrolina en solución acuosa para formar un complejo rojo-anaranjado que presenta la absorción máxima de luz a una longitud de onda de 508 m μ . La absorbancia de la solución colorida es proporcional a la concentración del fierro y la intensidad del color es independiente del pH, entre 3 y 9, siendo indefinidamente estable el color.

Es necesario asegurarse que todo el fierro esté en forma soluble, lo cual se logra por medio de una digestión con H_2SO_4 ó $HClO_4$ también con el propósito de destruir la materia orgánica y eliminar los iones interferentes, tales como cianuro y nitrito procurando la completa disolución del fierro.



Cuando existen materiales interferentes tales como fosfatos o metales pesados se debe acidificar la muestra con HCl y extraer el fierro en forma de $FeCl_3$ con éter isopropílico.

Como el reactivo 1,10-fenantrolina es específico para Fe^{++} se reduce el Fe^{+++} a Fe^{++} con hidroxilamina como reductor, y se forma el complejo en una solución amortiguadora con acetato agregando solución de fenantrolina, la absorbancia de la solución colorida resultante se mide a 510 m μ en un espectrofotómetro.



tres moléculas de 1,10-fenantrolina se requieren para formar el complejo con el Fe^{++} .

En la determinación del fierro pueden interferir con la fenantrolina numerosos iones metálicos tales como el Cr, Cu, Zn, Co, Ni, Cd y Hg; los aniones que forman complejo con el fierro, como fosfato o polifosfato, fluoruro, citrato, tartrato y oxalato, pueden retardar o impedir el desarrollo del color. Todas estas interferencias se eliminan por medio del procedimiento de extracción.

APARATOS

-Equipo colorimétrico

a).- Espectrofotómetro para 510 m μ con celda de 1 cm

b).- Fotómetro de filtro, con celda de 1 cm y filtro verde, con transmitancia máxima a 510 m μ .

- Embudos de separación de 125 ml

REACTIVOS

- Solución madre de hierro
Se emplea alambre de hierro electrolítico o alambre de hierro para normalización. Pese 0.200 g del alambre previamente pulido y se coloca en un matraz aforado de 1 litro. Se agregan 20 ml de ácido sulfúrico 1 + 5 hasta disolución completa del alambre de hierro. Se afora a 1 litro con agua destilada: 1 ml = 0.200 mg de hierro.
- Solución patrón de hierro
Se prepara el día que se va a usar. Se pipetea 25 ml de la solución madre de hierro y se afora a 500 ml con agua destilada exenta de Fe: 1 ml = 0.010 mg de hierro.
- Clorhidrato de hidroxilamina
Se disuelven 50 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 450 ml de agua, solución poco estable.
- Solución de acetato de sodio
Se disuelven 200 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 800 ml de agua destilada.
- Solución de fenantrolina
Se disuelven 0.5 g de 1,10-fenantrolina, en 500 ml de agua destilada, se calienta a 80 - 90°C para ayudar a la disolución del reactivo, agregar unas cuantas gotas de HCl conc.
- Acido clorhídrico conc.
- Eter diisopropílico ó isopropílico
- Acido sulfúrico 1 + 5

Preparación de la curva de calibración.

- Ambito de 0 - 0.10 mg de Fe por 100 ml de la solución final.
En matraces aforados de 100 ml se pipetea 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 y 10.0 ml de la solución patrón de Fe. A cada matraz se agrega 10 ml de solución de hidroxilamina y 1 ml de la solución de acetato de sodio. Se diluye cada uno hasta unos 75 ml con agua destilada, se agregan 10 ml de la solución de fenantrolina, se diluye hasta el aforo, se mezcla cuidadosamente y se deja reposar por 10 minutos. A continuación se mide la absorbancia de cada solución en una celda de 5 cm a 508 m μ o con un filtro verde en la vecindad de 510 m μ , contra un testigo de referencia que se haya preparado tratando agua destilada con las cantidades especificadas para todos los reactivos, con la excepción de la solución patrón de Fe. De los datos obtenidos se traza la curva de calibración para absorbancia en función de mg de hierro.
- Ambito de 0.05 - 0.5 mg de hierro por 100 ml de la solución final.
Se sigue el mismo procedimiento anterior, pero se usan 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, y 50.0 ml de la solución patrón de hierro y se determinan los valores de la absorbancia en celdas de 1 cm.

PROCEDIMIENTO

Digestión de la muestra

Agitar la muestra para obtener una suspensión homogénea. Medir un volumen apropiado, conforme a la siguiente tabla:

Conc en mg/l	Volumen en ml.
1	1000
1 - 10	100
10 - 100	10
100 - 1000	1

y transferir a un crisol o cápsula de porcelana, añadir anaranjado de metilo y acidificar con ácido sulfúrico conc añadiendo 5 ml de ácido nítrico conc y 2 ml de agua oxigenada al 30% para reducir el cromo, evaporar en baño maría o parrilla eléctrica hasta obtener un volumen de 15 - 20 ml si es necesario cubrir el recipiente con un vidrio de reloj.

Transferir la solución evaporada junto con los sólidos remanentes a un matraz de 125 ml, añadir 5 ml de HNO_3 , 10 ml de ácido sulfúrico y unas perlas de vidrio para controlar la ebullición, evaporar hasta aparición de vapores blancos de SO_3 .

Si la solución no está clara añadir 10 ml de ácido nítrico y repetir la evaporación hasta la aparición nuevamente de los vapores de SO_3 . Enfríar la solución a temperatura ambiente y diluir cuidadosamente hasta 50 ml con agua redestilada. Calentar a 80°C para disolver lentamente las sales solubles, filtrar a través de un crisol Gooch, enjuagar el recipiente con porciones de 5 ml de agua redestilada, pasar el filtrado a un matraz volumétrico de 100 ml y aforarlo cuidadosamente con agua redestilada.

De la muestra digerida se toman 10 ml u otra porción alícuota adecuada, que contenga 0.02 a 0.5 mg de hierro, en un embudo de separación de 125 ml. Si el volumen tomado es menor de 10 ml, se agrega agua destilada para ajustar un volumen de 10 ml. Al embudo de separación se agregan 15 ml de HCl conc por un volumen acuoso de 10 ml ó, si la porción alícuota es mayor de 10 ml, se agregan 1.5 ml de HCl conc, por cada ml de muestra. Se mezcla y enfría. Se extrae el hierro de la solución de HCl en un embudo de separación, por agitación durante 30 segundos con 25 ml de éter isopropílico. Se pasa la capa ácida inferior a un segundo embudo de separación y se extrae de nuevo la solución ácida con 25 ml de éter isopropílico. se pasa la capa ácida a un recipiente adecuado limpio y se combina la segunda porción del éter con la primera.

Se vierte de nuevo la porción ácida en el segundo embudo de separación-- con 25 ml de éter isonopílico. Se descarga y se desecha la capa ácida y la porción etérea se junta con las anteriores. No se debe tomar como evidencia de una separación incompleta del fierro, la persistencia del color amarillo en la solución de HCl; puesto que el cobre, que no se extrae, produce un color similar.

Se apitan los extractos etéreos combinados con 25 ml de agua destilada para regresar el fierro a la fase acuosa y se pasa la capa inferior a un matraz aforado de 100 ml; se repite la extracción con una segunda porción de 25 ml de agua destilada, se juntan y se desecha la capa etérea.

Al matraz aforado que contiene los extractos acuosos, se agrega 1 ml de solución de hidroxilamina, 10 ml de solución de fenantrolina y 10 ml de solución de acetato de sodio. Se diluye al aforo de 100 ml con agua destilada, se mezcla bien y se deja reposar por 10 minutos.

Se mide la absorbancia a 510 mμ usando una celda de absorción de 5 cm para cantidades de fierro inferiores a 0.1 mg o en una celda de 1 cm para cantidades de 0.1 a 0.5 mg.

Se puede usar como referencia agua destilada o un testigo de muestra que se haya preparado con las cantidades utilizadas de ácidos, a través del proceso analítico. Se determinan los mg de fierro en la muestra, a partir de la absorbancia corregida en caso necesario por medio de la curva de calibración.

$$\text{mg/l de Fe} = \text{lectura mg de Fe} \times 1000/\text{ml de muestra original} \times 100 / \text{ml de alcuota.}$$

MANGANESO

La concentración de manganeso pocas veces sobrepasa unos cuantos miligramos por litro; por consiguiente se prefieren métodos colorimétricos para su determinación. Los dos métodos recomendables se basan en la oxidación del manganeso de estados de valencia bajos a su valencia de +7, donde produce ión permanganato de color intenso. La cantidad de color conocido es proporcional a la concentración de manganeso a través de un ámbito muy amplio de concentraciones de acuerdo con la ley de Beer y puede ser medido fácilmente visual o fotométricamente. Los cloruros interfieren debido a su acción reductora en medio ácido y por eso deben tomarse las medidas necesarias para su eliminación, otros agentes reductores son eliminados por los agentes oxidantes que se usan para formar el ión permanganato.

Los métodos más usados son:

- a).- El método del persulfato
- b).- El método del peryodato

El del persulfato es muy conveniente para el análisis rutinario de manganeso ya que no se requiere pretratamiento de la muestra para eliminación

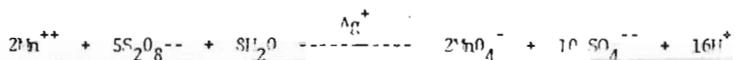
de cloruros. El agente oxidante es el persulfato de amonio por lo general. Como un almacenamiento prolongado de este reactivo puede deteriorarlo, se deben incluir patrones para verificar su vigencia.

La interferencia por cloruros se elimina agregando Hg^{++} para producir $HgCl_2$. Como la constante de ionización del $HgCl_2$ es de 2.6×10^{-15} , la concentración de ión cloruro se reduce a un nivel tan bajo que no puede reducir los iones permanganato.

METODO DEL PERSULFATO

Se basa en la oxidación, en solución ácida, del manganeso de estado de valencia bajo a ión permanganato de intensa coloración, para medir la absorbancia de la solución resultante a una longitud de onda de 525 mμ.

La muestra se digiere para oxidar la materia orgánica y volatilizar el ión cloruro como HCl , se agrega ácido fosfórico para formar un complejo incoloro con el ión férrico. La oxidación con el ión persulfato se verifica en solución ácida en caliente, en presencia de plata como catalizador de la siguiente manera:



Las interferencias más importantes son la materia orgánica, el ión cloruro y otras sustancias reductoras, que pueden orillar a colores inestables al reducir el permanganato. El ión cloruro al formar $AgCl$, también interfiere con la acción catalítica de la plata y produce turbiedad. Las interferencias potenciales de todas estas sustancias se eliminan por la verificación adecuada de la digestión ácida y de la oxidación. Otros iones coloridos, en particular el férrico, cobre, níquel y dicromato, interfieren al contribuir a la absorción de la luz a 525 mμ: la interferencia del Fe^{+++} se evita por la adición de ácido fosfórico y la de los otros iones se compensa al usar como testigo fotométrico, una porción de la muestra en la que se ha decolorado por reducción al permanganato.

La valoración se efectúa con oxalato de sodio como sigue:

Se pesan varias muestras de oxalato de sodio en vasos de precipitado de 400 ml, las muestras deben ser de 0.2 a 0.4 g con aproximación de 0.1 mg. A cada uno de los vasos se le agregan 100 ml de agua destilada y se agita hasta disolución completa, se agregan 10 ml de H_2SO_4 1 + 1 y se calienta rápidamente hasta 90 - 95 °C. Se titula con solución de $KMnO_4$ a valorar, con agitación: el virre final es una ligera coloración rosa que persiste cuando menos por 1 minuto.

La temperatura no debe descender a menos de 85°C, si se desea se puede -- mantener el calentamiento durante la titulación: 0.1 g de oxalato de sodio ha de consumir alrededor de 30 ml de solución de K_2MnO_4 , se sigue un testigo por todos los pasos anteriores.

$$\text{Normalidad del } K_2MnO_4 = \frac{\text{g de oxalato}}{(A - B) \times 0.06701}$$

donde: A = ml de titulante para la muestra

B = ml de titulante para el blanco

El índice de absorbancia del permanganato, por átomo-gramo de Mn a 525 m μ es alrededor de 2300. La concentración mínima determinable es 0.25 mg de Mn, cuando se usa una celda de 1 cm para la comparación fotométrica, ó 0.005 mg de Mn cuando se usa celda de 5 cm. Si es de 100 ml el volumen de la muestra usada, esas cantidades corresponden respectivamente a 0.3 y 0.05 mg/l.

APARATOS

- Equipo fotométrico ó colorimétrico
 - a).- Espectrofotómetro para usarse a 525 m μ con celda de 1 cm.
 - b).- Fotómetro de filtro con celda de 1 cm y filtro verde con transmitancia cerca de 525 m μ .

REACTIVOS

- Solución madre de manganeso
 - Se disuelve 1.8 g de K_2MnO_4 en unos 450 ml de agua destilada, contenida en un matraz cónico de 1 litro, y se calienta por 4 - 5 horas a 70 - 80°C, protegiendo la boca del matraz de la entrada de polvo. Se filtra en caliente a través de vidrio poroso ó lana de vidrio ó fibra de asbesto, se recibe en un recipiente limpio, se pasa el filtrado a un matraz aforado de 500 ml, se agregan 2 ml de ácido sulfúrico se enfría a temperatura ambiente y se afora con agua destilada. La valoración se debe realizar con prontitukl, antes de que cualquier cantidad de permanganato se descomponga o se reduzca, y que correspondan al contenido total de manganeso y al valor oxidimétrico. Como la descomposición, con posterioridad a la valoración, no cambia el contenido de Mn de la solución acidulada, los patrones diluidos se pueden preparar en cualquier tiempo, tomando como base el valor oxidimétrico inicial, pero no los que pudieran hacerse posteriormente.

- Solución patrón

El volumen de la solución madre de manganeso que se necesita para preparar 1 litro de una solución que contenga 50 mg/l de Mn, es igual a --- 4.55 dividido por la normalidad de KMnO_4 . Se pasa exactamente este volumen medido con aproximación de 0.1 ml por medio de una bureta, a un vaso cónico de 250 ml. Se agregan 5 ml de ácido sulfúrico conc y a continuación a potas, con agitación constante, solución de NaHSO_3 hasta que desaparezca el color rojo del permanganato. Se calienta la solución y se hierve suavemente unos minutos para eliminar el exceso de SO_2 . Se enfría y se pasa la solución, cuantitativamente, a un matraz aforado de 1 litro, lavando el vaso o matraz varias veces con agua destilada, se diluye a 100 ml con agua destilada; 1.00 ml = 0.0500 mg de Mn.

- Acido sulfúrico conc
- Acido nítrico conc
- Acido fosfórico, 6M. Se diluyen 400 ml de H_3PO_4 al 85% con 600 ml de agua destilada
- Solución de AgNO_3 0.1N
Se disuelven 1.7 g de AgNO_3 en 100 ml de agua destilada
- Persulfato de amonio sólido
- Acido perclórico al 60%
- Solución de NaNO_2
Se disuelven 5 g de NaNO_2 en 95 ml de agua destilada.

Reactivos especiales para la preparación de la solución patrón de manganeso.

- Solución de bisulfito de sodio
Se disuelven 10 g de bisulfito de sodio (NaHSO_3), en un volumen de 90 ml de agua destilada.
- Oxalato de sodio P.A.

CURVA DE CALIBRACION

- Para un ámbito de 0 - 0.5 mg de Mn en 100 ml de la solución final.
En matraces cónicos de 250 ml se pipetea 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 y 10.0 ml de la solución patrón de Mn. A cada matraz se agregan 25 ml de agua destilada, 1 ml de ácido sulfúrico conc, 0.5 ml de ácido nítrico conc, 20 ml de ácido fosfórico 6M, 1 ml de solución de nitrato de plata y 1 g de persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Calentar a ebullición sobre una parrilla con suavidad por 1 minuto, retirar de la parrilla, agregar 0.2 g de persulfato de amonio, dejar reposar por un minuto y enfriar con una corriente de agua. Transferir cuantitativamente cada solución a un ma-

traz aforado de 100 ml, diluir hasta el aforo con agua destilada y mezclar cuidadosamente. Se mide la absorbancia de cada solución en un colorímetro, utilizando una celda de 5 cm, a una longitud de onda de 525 m μ o con un filtro verde para longitudes de onda cercanas a este valor, usando como referencia un testigo del reactivo preparado con 25 ml de agua destilada que se ha sometido a todo el procedimiento analítico. De los datos obtenidos se traza la curva de calibración, localizando la absorbancia en función de los mg de Mn.

- Para un ámbito de 0.2 - 2.0 mg de Mn por 100 ml de la solución final.

Se sigue todo el procedimiento que se especificó anteriormente, pero se usan 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, y 40.0 ml de la solución patrón de Mn y se miden los valores de absorbancia con celdas de 1 centímetro.

PROCEDIMIENTO

La muestra debe estar digerida según las instrucciones indicadas en el procedimiento para la determinación de fierro.

Una vez efectuada, se pipetea a un matraz cónico de 250 ml una porción de 10 ml u otra alícuota adecuada que contenga 0.05 - 2.0 mg de Mn, se agregan 25 ml de agua destilada, si la porción alícuota es menor de 50 ml, se procede como sigue:

- a).- A la porción alícuota menor de 50 ml se le agregan 20 ml de ácido fosfórico, 1 ml de solución de nitrato de plata y 1 g de persulfato de amonio y se lleva a ebullición hasta tener un volumen de 90 ml o diluir hasta éste volumen, la solución se debe clarificar durante la ebullición, si no es así, se agrega a gotas NaHSO_3 , para reducir el MnO_2 y el MnO_4 y se repite la oxidación con persulfato.
- b).- Se retira la solución oxidada de la parrilla, agregar una cantidad adicional de 0.2 g de persulfato de amonio, dejar reposar por un minuto y enfriar con agua corriente a la temperatura ambiente. Se pasa cuantitativamente la solución a un matraz aforado de 100 ml, diluir hasta el aforo con agua destilada y mezclar cuidadosamente.
- c).- Se pipetean 50 ml de la solución ya preparada, a un segundo matraz aforado de 100 ml, para preparar la solución de referencia. A esta porción se agrega solución de NaNO_2 , a gotas, mezclando con cuidado después de cada adición, hasta que desaparezca el color del permanganato. No deben necesitarse más de 2 gotas.

Pasar porciones adecuadas de la solución de muestra y de la solución decolorada a celdas de absorción de un trayecto óptico adecuado y determinar la absorbancia debida al permanganato en una de las dos formas siguientes:

- a).- Se mide la absorbancia de la solución de muestra, contra la de la solución decolorada que se usa como referencia, a una longitud de onda de 523 mμ o con un filtro verde con transmitancia cerca de --- 525 mμ.
- b).- Se miden las absorbancias de ambas soluciones; la solución de muestra y la solución decolorada, contra agua destilada a una longitud de onda establecida y se resta la absorbancia de la solución decolorada a la absorbancia de la muestra.

La medición de la absorbancia de la solución sirve para determinar los miligramos de manganeso por medio de la curva de calibración apropiada preparada como se indicó.

$$\text{mg/l de Mn} = \text{lectura en } \mu\mu \text{ de Mn} \times 1000 / \text{ml de muestra original} \times \text{x } 100 / \text{ml de alícuota.}$$

7.- SILICE

En aguas naturales, la sílice se presenta en las formas soluble y coloidal. Las aguas de origen volcánico contienen, con frecuencia, una cierta abundancia de sílice. Se presenta un ciclo de sílice en muchas masas de agua que contienen organismos, como las diatomeas, que utilizan la sílice en la estructura de sus esqueletos; la sílice que se extrae del agua puede volver lentamente a la misma, por la redisolución de los organismos muertos.

Se presentan tres métodos aplicables a aguas naturales, cada uno de los cuales tiene sus limitaciones, que se discuten en lugar oportuno, siendo ellos el método gravimétrico, el método colorimétrico con la formación del amarillo del silicomolibdato y el método colorimétrico con la formación de un azul de los heteropoliácidos. Para los dos últimos métodos, se incluye además, un paso opcional de tratamiento con álcali.

El método gravimétrico se debe usar para titular las soluciones de silicato de sodio que se emplean como patrones para los otros dos métodos y también se prefiere para aguas que contengan, cuando menos, 20 mg/l de sílice, pero no se recomienda para concentraciones menores. El método colorimétrico con formación del amarillo de silicomolibdato se recomienda para aguas relativamente puras, que contengan de 0.4 a 25 mg/l de sílice; como en muchos de los métodos colorimétricos, se puede ampliar su ámbito de aplicación, si es necesario, bien sea tomando porciones alícuotas, con centrando o variando el trayecto de luz. Las interferencias producidas por el tanino, el color y la turbiedad son más graves en este método que en el otro método colorimétrico, y más aún, el color amarillo que se produce por este método presenta una estabilidad limitada y se debe prestar cierta atención a los tiempos de operación.

Cuando es aplicable, tiene ventajas de rapidez y simplicidad que no posee el método colorimétrico con la formación del azul de los heteronucleosidos; se necesita un reactivo menos, se evita un paso analítico, y finalmente, se pueden analizar sin dilución muchas aguas naturales, lo que no sucede con el método del azul. Se recomienda el método del azul, para bajas concentraciones de sílice, de 0.04 a 2 mg/l, aunque se puede ampliar este ámbito, si es necesario, ampliación que puede ser obligada si se sospechan interferencias por tanino, color o turbiedad. Por una combinación de factores el método del azul resulta menos susceptible que el método del amarillo, a esas interferencias, con la circunstancia de que el color del método del azul, es más estable que el color del método del amarillo, aunque una buena proporción de muestras se tengan que diluir por su alta sensibilidad.

No se dispone de patrones permanentes de comparación para el color del método del azul.

Las muestras se deben recolectar en frasco de polietileno, de otros plásticos o de hule duro, especialmente si es inevitable una demora entre la recolección y el análisis. Los envases de cristal pyrex no son recomendables.

METODO GRAVIMETRICO

El ácido clorhídrico descompone a los silicatos y a la sílice disuelta, formando ácidos silícicos que se precipitan, como sílice parcialmente hidratada, durante la evaporación y secado. La deshidratación de la sílice se completa por calcinación, se pesa la sílice y se volatiliza como tetrafluoruro de silicio, para obtener separadas las impurezas en el residuo no volátil. Se pesa el residuo y se determina la sílice por diferencia, como pérdida por volatilización. Se puede usar el ácido perclórico en vez del HCl, para deshidratar la sílice; una evaporación aislada con ácido perclórico permite recuperar más sílice que una con ácido clorhídrico, aunque, en cualquier caso, son necesarias dos evaporaciones para completar la deshidratación. El uso del ácido perclórico disminuye la tendencia a la crepitación y produce un precipitado de sílice de filtración más fácil, abreviando el tiempo para la determinación. Como el ácido perclórico es explosivo, se debe usar una pantalla protectora.

La cristalería puede contribuir con sílice y se debe evitar su uso, hasta donde sea posible. Asimismo, los reactivos y el agua destilada deben tener un bajo contenido de sílice; se debe verificar una determinación testigo para aplicar una corrección por la sílice que introduzcan los reactivos y los aparatos.

APARATOS

- Crisoles de platino con tapas
- Cápsulas de evaporación de platino, de 200 ml. En las fases de evaporación se pueden usar, en lugar de las de platino, cápsulas de porcelana vidriada, lavados con ácido y libres de raspaduras.

REACTIVOS

Para máxima exactitud, se deben separar para este método aquellos reactivos con un bajo contenido de sílice, siendo recomendable conservarlos en frascos de plástico y verificar pruebas testigos.

- Acido clorhídrico 1 + 1 y 1 + 50
- Acido sulfúrico 1 + 1
- Acido fluorhídrico al 48%
- Acido perclórico al 72%

PROCEDIMIENTO

Antes de verificar la determinación de la sílice, se deben ensayar los ácidos sulfúrico y fluorhídrico, según se indica más adelante, por la presencia de sustancias no volátiles interferentes; se emplea un crisol limpio de platino, y si se observa algún aumento en su peso, se debe aplicar una corrección en la determinación de la sílice.

- Deshidratación con ácido clorhídrico

A una muestra clara, que contenga cuando menos 10 mg de sílice, se agregan 5 ml de HCl 1 + 1 y se evapora a sequedad en una cápsula de platino de 200 ml, en varias porciones si es necesario, en baño maría o en anillos de asbesto sobre una parrilla.

El contenido se debe proteger de la contaminación por el polvo del ambiente. En el curso de la evaporación se agrega, en varias porciones, un total de 15 ml de HCl 1 + 1. Al lograr la sequedad se pone la cápsula, por media hora, bien sea en una estufa a 110°C o sobre una parrilla.

- Al residuo contenido en la cápsula se agregan 5 ml de HCl 1 + 1, se calienta y se agregan 50 ml de agua destilada caliente. Mientras se encuentra caliente se filtra la suspensión a través de papel filtro sin cenizas, de textura media, decantando todo lo que sea posible del líquido. Se lava la cápsula y el residuo con HCl 1 + 50 caliente, y a continuación, con el mínimo posible de agua destilada, hasta que los lavados se encuentran libres de cloruro. Se recuperan todos los filtrados y se mantiene aparte el papel filtro con el residuo.

- Se evapora a sequedad, de nuevo, los filtrados y lavados de la operación anterior, secándose en igual forma a 110°C por media hora, en estufa o en parrilla, repitiéndose los pasos anteriores. La filtración se practica en otro papel filtro y se emplea un vendaje de hule para ayudar en el paso de los residuos de la cápsula al filtro.
- Se pasan los dos filtros, con sus residuos, a un crisol de platino con tapa; se seca a 110°C y se calcina a 1200°C hasta peso constante. Se debe tener cuidado de evitar pérdidas mecánicas durante la combustión del papel. Se enfría el crisol en desecador, se pesa y se repite la calcinación y la pesada hasta lograr peso constante, registrándose el peso del crisol y de su contenido.
- Se humedece bien el residuo del crisol con agua destilada, se agregan 4 gotas de H_2SO_4 1 + 1 y 10 ml de HF. Se evapora la mezcla lentamente a sequedad en baño de aire o en una parrilla, bajo campana de extracción, tomando precauciones para evitar pérdidas por crepitación. Se calcina el crisol a peso constante a 1200°C registrándose el peso del crisol y su contenido.
- Deshidratación con ácido perclórico.

Se sigue el procedimiento indicado en la primera parte hasta que la muestra se ha concentrado a unos 50 ml. Se agregan 5 ml de ácido perclórico al 72% y se evapora hasta la aparición de humos densos (Precaución: **E X P L O S I V O**. Por el peligro de explosión se debe colocar una pantalla protectora entre el laboratorista y la cápsula).

Se continúa la deshidratación por 10 minutos, se enfría, se agregan 5 ml de HCl 1 + 1 y 50 ml de agua destilada caliente. Se lleva a ebullición y se filtra a través de un papel filtro cuantitativo sin cenizas. Se lava por 10 veces con agua destilada caliente y se continúa como se indica en los dos últimos pasos, trabajando con un solo papel filtro. Para trabajos de rutina, el precipitado de sílice es, con frecuencia, suficientemente puro para el propósito del análisis y puede pesarse directamente, omitiendo la volatilización con HF. Sin embargo, se debe hacer una comprobación inicial con la secuela completa, para cerciorarse que los resultados quedan dentro de los límites necesarios de exactitud.

Se deduce el peso del crisol y de su contenido, después de la volatilización con HF, del peso del crisol y de su contenido antes del tratamiento con HF; la diferencia es la "pérdida por volatilización" y representa a la sílice.

$$\text{mg/l de SiO}_2 = \text{mg de pérdida por volatilización} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL SILICOMOLIBDATO

A un pH aproximado de 1.2, el molibdato de amonio reacciona con la sílice y también con cualquier fosfato presente para formar heteromolibdácidos. Se agrega ácido oxálico que no afecta al ácido silicomolibdico, para destruir el ácido fosfomolibdico, aunque se tenga la certeza de que no se tienen fosfatos, es muy recomendable la adición del ácido oxálico, siendo un paso obligado tanto de este método como del siguiente. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de la sílice que reacciona con el molibdato. Cuando menos en una de sus formas, la sílice no reacciona con el molibdato, aunque es capaz de pasar a través del papel filtro y no producir una turbiedad apreciable: se desconoce hasta qué punto se encuentra en las aguas esta forma de sílice pasiva, siendo contradictoria la literatura al respecto. En épocas pasadas se han empleado los términos de "coloidal" y "cristaloïdal" y "iónica" para distinguir las diversas formas de sílice contenidas en las aguas, pero tal terminología no está debidamente fundamentada. Se incluye en el procedimiento un paso opcional para convertir a la sílice "pasiva" en la forma "reactiva" al molibdato, pero se debe entender claramente que estos términos no implican reactividad o pasividad de la sílice con otros reactivos o procesos.

Como los aparatos y reactivos pueden contribuir con sílice, se debe tener la precaución de evitar, en lo posible, el empleo de cristalería, procurando, además, usar reactivos de bajo contenido de sílice. Se debe verificar una prueba testigo para introducir la corrección debida por sílice. Tanto en este método como en el método del azul, son fuentes potenciales de interferencia el tanino, el hierro en grandes cantidades, el color, la turbiedad, el sulfuro y el fosfato; el tratamiento con ácido oxálico elimina la interferencia del tanino. Si es necesario, se puede aplicar la compensación fotométrica para anular la interferencia por el color o la turbiedad de la muestra. La concentración mínima determinable en tubos de Nessler de 50 ml es de aproximadamente 1 $\mu\text{g/l}$ de SiO_2 .

APARATOS

- Cápsulas de platino de 100 ml
- Equipo colorimétrico
 - a).- Espectrofotómetro, para usarse a 410 m μ , con un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
 - b).- Fotómetro de filtro con trayecto de luz de 1 cm y transmitancia de 410 m μ .
- Tubos de Nessler marcados de 50 ml de forma alta.

REACTIVOS

- Bicarbonato de sodio en polvo
- Acido sulfúrico 1N
Se agregan con agitación, cuidadosamente, 28 ml de H_2SO_4 conc a unos 800 ml de agua destilada y se diluye a 1 litro.
- Acido clorhídrico 1 + 1.
- Solución de molibdato de amonio.
Se disuelven 10 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en agua destilada, se agita, se calienta ligeramente y se diluye a 100 ml. filtrando en caso necesario. Si esta solución se ajusta a un pH de 7 a 8 con amoniaco o hidróxido de sodio libres de sílice, y se conserva en frascos de polietileno, estable por tiempo indefinido.
- Solución de ácido oxálico.
Se disuelven 10 g de $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ en agua destilada y se diluye a 100 ml.
- Solución madre de sílice.
Se disuelven 4.73 g de metasilicato de sodio nonahidratado, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ en agua destilada recién hervida y enfriada, diluyéndose a unos 900 ml. Se analizan por el método gravimétrico porciones alícuotas de 100 ml de esta solución y se ajusta el remanente de la solución para que contenga exactamente 1000 mg/l de SiO_2 . Se conserva en frasco de plástico.
- Solución patrón de sílice
Se diluyen 10 ml de la solución madre a 1000 ml con agua destilada recién hervida y enfriada; esta solución contiene 10 mg/l de SiO_2 . Se conserva en frasco de plástico.
- Soluciones para patrones permanentes:
 - a).- Soluciones de cromato de potasio.- Se disuelve 0.63g de K_2CrO_4 en agua destilada y se diluye a 1 litro.
 - b).- Solución de bórax.- Se disuelven 10 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ en agua destilada y se diluye a 1 litro.

PROCEDIMIENTO

El procedimiento siguiente tiene como propósito convertir la sílice pasiva al molibdato a la forma activa. Si se sabe que no se tiene sílice pasiva, o si únicamente se desea determinar la sílice activa al molibdato, se puede omitir este paso e iniciar el análisis como se indica posteriormente.

Se prepara una muestra clara, por filtración si es necesario, y se vierte una porción de 50 ml de ella, o una porción menor diluida a 50 ml, en una cápsula de platino de 100 ml.

Se agregan 0.20 g de bicarbonato de sodio exento de sílice y se dipieren en baño de vapor por una hora. Se enfría y se le agregan lentamente -- con agitación, 2.4 ml de H_2SO_4 . No se debe interrumpir el análisis en este punto, continuando inmediatamente con los pasos siguientes. Se pasa cuantitativamente la solución a un tubo de Nessler de 50 ml y se diluye hasta el aforo con agua destilada.

A la muestra preparada, o a 50 ml de la muestra original, si se ha omitido el paso de la conversión, se agregan en rápida sucesión 1.0 ml de HCl 1 + 1 y 2 ml de la solución de molibdato, mezclándose por inversión-- cuando menos por seis veces, y dejando reposar la solución por 5 a 10 -- minutos. Se agregan 1.5 ml de la solución de ácido oxálico y se mezcla de nuevo. Se compara el color después de 2 minutos, pero antes de los - 15 minutos, de la adición del ácido oxálico. El color amarillo obedece la ley de Beer, pudiendo compararse visualmente, como se indica más adelante, o de preferencia en fotómetro.

Si se aplicó a las muestras el pretratamiento con bicarbonato de sodio-- los patrones también deben contener 0.20 g de $NaHCO_3$ y 2.4 ml de ácido-- sulfúrico 1N, para compensar simultáneamente tanto por la pequeña cantidad de sílice, que pudieran introducir los reactivos, como por el efecto de la salinidad en la intensidad del color.

Si se usa la comparación visual, se prepara una escala de patrones permanentes artificiales con las soluciones de cromato de potasio y de bórax. Se mezclan los volúmenes de estas soluciones que se indican en el cuadro que se presenta en la tabla No. 20 del capítulo IV y se conservan en tubos de Nessler de 50 ml, bien tapados y debidamente rotulados.

Se deben comprobar la corrección de estos patrones permanentes artificiales, comparándolos visualmente con los patrones preparados a partir de porciones alcuotas de la solución patrón de sílice; estos patrones permanentes se dedican exclusivamente para la comparación visual y nunca -- se deben usar para calibrar un instrumento fotométrico.

Para comparación fotométrica se prepara una curva de calibración con una serie de unos 6 tubos que cubran el ámbito óptimo, verificando todos los pasos anteriores en porciones alcuotas de la solución patrón de sílice, diluidas a 50 ml como una conveniencia para el mezclado.

Los datos siguientes pueden servir como guía de los ámbitos óptimos para el fotómetro:

Ambito de sílice		Trayecto de luz en mm.
Volumen final de 54.5 ml		
0.2	- 1.3	1
0.1	- 0.7	2
0.04	- 0.25	5
0.02	- 0.13	10

Se debe usar agua destilada para ajustar el instrumento a 100% de transmitancia y todos los patrones, incluyendo un testigo de reactivos, se deben leer contra el agua destilada, para preparar la curva de calibración. Es conveniente localizar mg de sílice en el volumen final (54.5 ml) de solución en función de las lecturas del fotómetro. Es necesario que, para cada grupo de muestras, se verifique un testigo de reactivo, y cuando menos, se compruebe un patrón, para verificar que no se ha deslizado la curva de calibración.

Para corregir por el color o la turbiedad de una muestra, se prepara un testigo especial para cada una de las muestras que lo necesiten. Se toman dos porciones alícuotas idénticas de cada muestra en forma análoga - en todo el proceso, incluyendo en su caso el tratamiento con bicarbonato de sodio; a una de las porciones alícuotas se le agregan todos los reactivos indicados anteriormente y a la otra los ácidos clorhídrico y oxálico, pero se omite la adición del molibdato para ajustar el fotómetro a 100% de transmitancia, comparándose a continuación la muestra tratada -- con molibdato; la lectura que se obtiene en esta forma queda automáticamente compensada por la turbiedad o el color de fondo presente y se puede interpretar en la curva de calibración. Si se conoce que la turbiedad y el color de fondo son despreciables, se puede ahorrar tiempo comparando las muestras contra agua destilada. La compensación fotométrica anterior no elimina completamente la interferencia por taninos, porque éstos reaccionan con el molibdato en forma análoga a la sílice.

$$\text{mg/l de SiO}_2 = \text{mg de SiO}_2 \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

METODO COLORIMETRICO DEL AZUL DE HETEROPOLI

Son aplicables a este método los principios anunciados en el método anterior. El amarillo del ácido silicomolibdico, se reduce por medio del ácido amino-naftol-sulfónico a un " azul de heteropoliácidos". El color azul es más intenso que el color amarillo del método anterior, y por lo tanto, permite mayor sensibilidad. La concentración mínima determinable es en tubos Nessler de 50 ml, aproximadamente 0.02 mg/l de SiO₂.

APARATOS

- Cápsulas de platino de 100 ml
- Equipo colorimétrico, se necesita uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro para usarse a 815 mμ. con trayecto de luz de 1 cm.

- b).- Fotómetro de filtro provisto de filtro rojo que tenga su transmitancia máxima en el ámbito de longitud de onda de 600 - 815 mμ, con un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
- Tubos de Nessler pareados de 50 ml de forma alta.

REACTIVOS

Se necesitan todos los reactivos enumerados para el método anterior y --- además:

- Agente reductor
Se disuelven 0.5 g de ácido 1 - arino - 2 - naftol - sulfónico y 1 g de sulfito de sodio anhidro, Na_2SO_3 , en 50 ml de agua destilada, calentando suavemente si fuere necesario, y agregando esta solución a una de 30 g de bisulfito de sodio, NaHSO_3 , en 150 ml de agua destilada, filtrándose a un frasco de plástico. Se debe desechar la solución que se oscurezca; por lo general, el agente reductor se conserva mejor en refrigerador y fuera del alcance de la luz.

PROCEDIMIENTO

Se procede como se indica en el método anterior hasta incluirla frase -- "se agregan 1.5 ml de la solución de ácido oxálico y se mezcla de nuevo". Tomando el tiempo en el momento de la adición del ácido oxálico se esperan cuando menos, dos minutos, pero no más de 15 minutos, y se agregan - 2 ml del agente reductor, mezclándose bien. El color azul se desarrolla íntegramente en unos 5 minutos y es estable por 12 horas, satisfaciendo la ley de Beer. El color se puede comparar visualmente en tubos de Nessler de 50 ml, o de preferencia, fotométricamente. Si se usa el pretratamiento con bicarbonato de sodio se sigue como en el método anterior.

Para comparación visual, se prepara una escala de no menos de 12 patrones, incluyendo al de 0.00, que den el ámbito de 0.00 a 0.12 mg de SiO_2 ; para ello se pipetea los volúmenes calculados de la solución patrón de sílice a tubos de Nessler de 50 ml, se diluyen hasta el aforo con agua destilada y se desarrolla el color como se indicó anteriormente.

Para medición fotométrica, se prepara una curva de calibración con una serie de unos 6 patrones, que cubran el ámbito óptico; para ello, como en el caso anterior se llevan todos los pasos analíticos sobre porciones -- alícuotas de la solución patrón de sílice, diluidas a 50 ml. Se recomiendan para el mezclado tubos de Nessler de 50 ml. Los datos del cuadro -- que se presenta en la tabla No. 21 del capítulo IV pueden servir como una guía aproximada del ámbito de concentración que se puede cubrir sin diluir o concentrar la muestra.

Se debe usar agua destilada para ajustar el instrumento al 100% de transmitancia y todos los patrones, incluyendo el testigo de reactivos, se deben leer contra el agua destilada. Si se desea corregir por color o turbiedad, se debe consultar el método anterior, al testigo especial se le agrega el HCl y el ácido oxálico, pero no se le agrega el molibdato o el agente reductor. Si no se tiene color de fondo y turbiedad, se ahorra tiempo si las lecturas de las muestras desarrolladas se comparan con agua destilada.

Es conveniente localizar mg de sílice en el volumen final (56.5 ml) de solución en función de las lecturas fotométricas. Es necesario que, para cada grupo de muestras, se verifique un testigo de reactivo, y cuando menos se compruebe un patrón, para verificar que no se ha desplazado la curva de calibración.

El cálculo se verifica como en el método anterior.

8.- C I N C

Las sales de cinc producen en aguas alcalinas, un sabor astringente desagradable y una opalescencia; por lo general, el cinc de las aguas potables proviene de la deterioración de la tubería de fierro galvanizado y del descincado del latón, aunque también puede tener su origen en desechos industriales.

En ausencia de cantidades importantes de metales interferentes, se debe preferir el método del color mixto por razones de conveniencia y de rapidez, además de facilitar la comparación visual del color, por la clara graduación de los tonos. El método del monocolor es siempre preferible cuando se tienen sospechas de posibles interferencias.

De preferencia, las muestras se deben analizar dentro de las seis horas siguientes a su recolección. La acidulación con HCl preserva el contenido del ion metálico pero es necesario que:

- a).- El ácido se encuentre exento de cinc
- b).- Los frascos de muestra se enjuaguen con ácido antes de usarse
- c).- Las muestras se evaporen a sequedad en cápsulas de sílice, antes del análisis, para eliminar el exceso de HCl.

METODO DEL COLOR MIXTO

Casi 20 metales son capaces de reaccionar con la difeniltiocarbazona (ditizona) para producir compuestos coloridos, ditizonatos, que se pueden extraer con disolventes orgánicos como tetracloruro de carbono. Seleccionando las condiciones de la prueba (pH, agentes químicos que formen complejos), la reacción de la ditizona se puede hacer específica para un metal individual. Se denomina este método del "color mixto" porque el exceso de ditizona verde no se separa del ditizonato de cinc rojo; por ajuste de la reacción a valores de pH entre 4.0 y 5.5, y por la adición de tiosulfato, se hacen inocuas cantidades moderadas de metales interferentes.

Puede medirse bien sea el color rojo del ditizonato de cinc o el color verde de la ditizona sin reaccionar. El cinc forma también un complejo débil con el tiosulfato, que puede retardar la reacción entre el cinc y la ditizona, reacción que se ha demostrado que es lenta e incompleta; -- por lo tanto, esta determinación es, hasta cierto punto, de carácter empírico y es necesario seguir estrictamente las condiciones prescritas. - Se deben mantener constantes la duración y el vigor de la agitación, los volúmenes de la muestra, del tiosulfato y de la ditizona, lo mismo que el valor del pH.

Por la formación de complejos con el tiosulfato y por ajuste del pH se eliminan las interferencias producidas por pequeñas cantidades de cobre, plomo, cobalto, níquel, estaño estanoso, cadmio, mercurio, bismuto, plata, paladio y oro que se encuentran en las aguas potables. El hierro férrico, el cloro y otros agentes oxidantes descomponen la ditizona, formando productos de intensos colores amarillo-café. La reacción del color es extremadamente sensible y se deben tomar precauciones desusadas para evitar contaminación; se ha demostrado, por experiencia, que los valores altos o erráticos de los testigos se deben, con frecuencia, a cristalería que contiene óxido de cinc o que se encuentra contaminada en la superficie, lo mismo que al contacto con hules, a los lubricantes de las llaves, a los reactivos y al agua destilada. Puede ser necesario enjuagar toda la cristalería con ácido nítrico diluido, después con agua redestilada y finalmente, con una mezcla de solución de citrato de sodio y de solución de ditizona; si es posible, los embudos de separación que se usen para la determinación del cinc, se deben reservar para ese exclusivo propósito. No se puede exagerar la necesidad de operar con aparatos escrupulosamente limpios y con reactivos debidamente comprobados.

La ditizona y los ditizonatos se descomponen rápidamente a la luz intensa, por lo que los análisis se deben verificar en cierta penumbra y las soluciones no se deben exponer a la luz intensa del fotómetro por más tiempo del necesario. La concentración mínima determinable por este método es de 0.001 mg/l de cinc.

APARATOS

- Equipo colorimétrico
Aunque es posible la comparación visual directamente en los embudos de separación, se puede usar uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro para usarse a 535 ó 620 mμ con trayecto de luz de 2 cm.
 - b).- Fotómetro de filtro, con un trayecto de luz de 2 cm, equipado bien sea con un filtro verde que tenga su transmitancia máxima a 535 mμ, o con un filtro rojo que tenga su transmitancia máxima a 620 mμ.
- Tubos de Nessler pareados
- Embudos de separación de 125 a 150 ml.
Si los embudos son de capacidad y forma idénticas, se puede practicar en ellos la comparación visual.
- Medidor de pH

REACTIVOS

- Agua exenta de cinc, para enjuagar los aparatos y para la preparación de las soluciones. Se redestila agua destilada ordinaria en un alambique pyrex, o se pasa agua a través de un lecho mixto de resinas de intercambio iónico.
- Solución madre de cinc
Se disuelve 0.100 g de cinc metálico, de 30 mallas, en un ligero exceso de HCl 1 + 1, necesitándose aproximadamente 1 ml. Se diluye a continuación a 1000 ml con agua exenta de cinc. Esta solución contiene 0.100 mg de Zn por 1.00 ml.
- Solución patrón de cinc
Se diluyen 10 ml de la solución madre a 1000 ml con agua exenta de cinc; 1.00 ml = 0.001 mg de Zn.
- Acido clorhídrico 0.02N
Se diluye 1.0 ml de HCl conc a 600 ml con agua exenta de cinc. Si los testigos acusan contaminación atribuible a este reactivo, se debe diluir el HCl conc con un volumen igual de agua destilada y redestillarse en un alambique pyrex.
- Solución de acetato de sodio 2N
Se disuelven 68 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se diluyen a 250 ml con agua exenta de cinc.
- Acido acético 1 + 7. Se usa agua exenta de cinc.
- Solución amortiguadora de acetato
Se mezclan volúmenes iguales de la solución de acetato de sodio 2N y de la solución de ácido acético 1 + 7. Se extrae con porciones de 10 ml de la solución de ditizona(I), hasta que el último extracto se mantenga verde. Se extrae a continuación con tetracloruro de carbono para eliminar el exceso de ditizona.

- Solución de tiosulfato de sodio
Se disuelven 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua exenta de cinc, - purificándose por extracción con ditizona, como en la sección anterior.
- Solución de ditizona (I)
Se disuelve 0.10 g de difeniltiocarbazona en 1 litro de tetracloruro de carbono conservándose en refrigerador en un frasco ámbar de tapón esmerilado. Si hay duda sobre la calidad de la solución, o si se ha guardado por largo tiempo, se puede aplicar la prueba siguiente, para definir su condición: Se agitan 10 ml de la solución con 10 ml de NH_4OH 1 + 99; si la capa inferior de CCl_4 apenas se colorea de amarillo, el reactivo está en buena condición.
- Solución de ditizona (II)
Se diluye 1 volumen de la solución (I) con 9 volúmenes de CCl_4 . Si se conserva en refrigerador, en frasco ámbar de tapón esmerilado, este reactivo es satisfactorio por varias semanas.
- Tetracloruro de carbono
- Solución de citrato de sodio
Se disuelven 10 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 90 ml de agua exenta de cinc. Se purifica por extracción con ditizona como se indicó anteriormente. Se usa este reactivo para el enjuagado final de la cristalería.

PROCEDIMIENTO

Preparación de los patrones colorimétricos

A una serie de embudos de separación de 125 ml, previamente limpiados como se indicó anteriormente, se agregan 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, y -- 5.00 ml de la solución patrón de cinc, que equivalen respectivamente a - 0.000, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004 y 0.005 mg de Zn. Se diluyen hasta - 10 ml con agua exenta de cinc y se agregan, a cada uno, 50 ml de la solu- ción amortiguadora de acetato y 1.0 ml de la solución de tiosulfato, mez- clándose; en este momento, el pH debe encontrarse entre 4 y 5.5. Se -- agregan a cada embudo 10 ml de solución de ditizona (II), se tapan y se- agitan vigorosamente por 4 minutos. Se dejan separar las capas de líqui- do. Se enjuga el vástago del embudo con tiras de papel filtro y se de- ja escapar la capa inferior de CCl_4 en una celda seca de colorímetro.

Medición colorimétrica

Se pueden medir bien sea el color rojo del ditizonato de cinc a 535 m μ o el color verde de la ditizona sin reaccionar a 620 m μ .

Se ajusta el fotómetro a 100% de transmitancia con el testigo si se elige la longitud de onda de 535 mμ; pero si se usa la longitud de onda de 620 mμ, se ajusta con el testigo a 10% de transmitancia. Con las lecturas se traza la curva de calibración, la que debe repetirse con cada juego de muestras.

Procedimiento para las muestras de aguas

Si el contenido de cinc no se encuentra dentro del ámbito de trabajo, se diluye la muestra con agua exenta de cinc o se concentra en una cápsula de sílice. Si se ha preservado la muestra con ácido, se lleva a sequedad una porción alícuota en una cápsula de sílice, para eliminar el exceso de ácido; no es práctico neutralizar con hidróxido de sodio o de amonio, pues estos álcalis contienen generalmente cantidades excesivas de cinc. Con la aplicación de un medidor de pH y tomando en cuenta la dilución, se ajusta la muestra a pH 2-3 con HCl. Se pasan 10 ml de la muestra al embudo de separación y se continúa el análisis como se indica en la preparación de los patrones colorimétricos, comenzando con la frase "y se agregan a cada uno, 5 ml de la solución amortiguadora de acetato" y continuando hasta la terminación del párrafo.

Comparación visual

Si no se dispone de un instrumento fotométrico, es necesario trabajar al mismo tiempo las muestras y los patrones. Las capas de CCl_4 se pueden comparar directamente en los embudos de separación, si son de tamaño y forma iguales; de no ser así, se pasan a tubos de ensayo o tubos de Nessler pareados.

Los tonos de color que se obtienen con diferentes cantidades de cinc se pueden describir, de una manera aproximada en la forma siguiente:

Cinc en mg	Color
0.000 (testigo)	verde
0.001	azul
0.002	azul - violeta
0.003	violeta
0.004	rojo - violeta
0.005	rojo - violeta

$$\text{mg/l de Zn} = \text{mg de Zn} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

METODO DEL MONOCOLOR

Se denomina este método del monocolor, porque se lava el exceso de ditizona, dejando solamente el ditizonato de cinc rojo en la capa de CCl_4 .-- El principio general es el mismo al del método anterior, aunque se agrega más tiosulfato en proporción a las cantidades de interferencias presentes, y además el extracto de CCl_4 se lava con sulfuro de sodio, para eliminar el exceso de ditizona. Para este método es necesario usar una técnica idéntica en el tratamiento de los patrones y de la muestra, la concentración mínima determinable es de 0.005 mg de Zn.

APARATOS

Los mismos del método anterior

REACTIVOS

- Agua exenta de cinc
- Acido clorhídrico
- Indicador de verde de bromo-cresol
Se tritura 0.100 g de indicador, en un mortero, con 1.45 ml de NaOH - 0.1N diluyéndose a continuación a 100 ml con agua exenta de cinc. Se eliminan las huellas de cinc por extracción con ditizona.
- Solución de acetato de sodio 0.5N
Se disuelven 68 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se llevan a 1 litro con agua exenta de cinc. Se extrae con porciones sucesivas de solución de ditizona hasta que el último extracto se conserve el color verde; se extrae a continuación con CCl_4 para eliminar el exceso de ditizona.
- Solución de tiosulfato de sodio
Se disuelven 50 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua exenta de cinc. - Se eliminan de esta solución los metales pesados como se indicó anteriormente.
- Solución de ditizona
Se disuelven 0.050 g de difeniltiocarbazona en 1 litro de tetracloruro de carbono, conservándose en refrigerador en un frasco ámbar de ta pón esmerilado.
- Tetracloruro de carbono
- Agua de lavado de tiosulfato-acetato
Se mezclan 225 ml de la solución de acetato de sodio, 10 ml de la solución de tiosulfato de sodio y 40 ml de ácido nítrico 1 + 9, agregando suficiente agua exenta de cinc para llevar el volumen a 500 ml.
- Solución madre de sulfuro de sodio
Se disuelven 1 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua exenta de cinc
- Agua de lavado de sulfuro de sodio

Inmediatamente antes de usarse, se diluyen 40 ml de la solución madre de sulfuro de sodio a 1 litro, con agua exenta de cinc.

- Solución madre de cinc

Se prepara como en el método anterior

- Solución patrón de cinc

Se diluyen 100 ml de la solución madre a 1000 ml con agua exenta de cinc. 1.00 ml = 0.01 mg de Zn.

PROCEDIMIENTO

La muestra original o concentrada ha de tener un volumen aproximado de 100 ml y se debe acidular ligeramente con HCl exento de cinc, hasta una concentración aproximada 0.1N. Si hay exceso de ácido, como en el caso de muestras aciduladas en el muestreo, se evapora a sequedad en cápsula de sílice, no siendo recomendable la neutralización porque se pueden introducir cantidades importantes de cinc.

Se agrega solución de acetato de sodio hasta lograr un pH de 5 a 5.5, -- usando indicador de verde de bromo-cresol. Se agrega 1 ml de solución de tiosulfato de sodio, o una cantidad suficiente para anular las interferencias conocidas, teniendo en cuenta que, por cada mg de metales pesados, se necesitan las siguientes cantidades de tiosulfato:

Interferencia	tiosulfato de sodio en mg
Cu	500 a 600
Hg	650 a 750
Pi	300 a 350
Ag	50 a 60
Pb	32 a 40

Se debe evitar un exceso de tiosulfato, pues se demora la extracción del cinc. La mezcla se pasa a un embudo de separación de 250 ml, que se ha limpiado previamente como se indica en el método anterior. Se agregan 10 ml de la solución de ditizona y se agita vigorosamente por un minuto, cuando menos; se pasa la capa de CCl_4 a otro embudo de separación limpio y se lava la capa acuosa con 0.5 - 1 ml de CCl_4 . Se repite la extracción con la ditizona por dos veces más, agregando los extractos de CCl_4 al segundo embudo. Se desecha la porción acuosa. Se lavan los extractos combinados de CCl_4 con 2 ó 3 porciones de 5 ml del agua de lavado de tiosulfato acetato; se continúa con un lavado con agua exenta de cinc y, por último, con 2 ó 3 porciones de 5 ml del agua de lavado de sulfuro de sodio; el último lavado con sulfuro debe ser incoloro.

Se enjuaga el vástago del erlenmeyer con una tira de papel filtro y se hace escurrir el extracto de CCl_4 a un matraz aforado de 50 ml, diluyéndose hasta el aforo con CCl_4 . Se mezcla bien y se observa el porcentaje de transmitancia a 535 m μ , ajustando el aparato a 100% de transmitancia con un testigo que se ha sometido a todos los pasos analíticos. Para trazar la curva de calibración se sorrete igualmente a todos los pasos analíticos una serie de patrones que contengan 0.00, de 0.01 hasta 0.1 mg de Zn. Se puede hacer la comparación visual en tubos de Nessler, si no se dispone de instrumentos fotométricos.

$$\text{mg/l de Zn} = \text{mg de Zn} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

9.- DIOXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono se encuentra presente, por lo general, en las aguas superficiales y, con mayor frecuencia en las aguas profundas. El contenido de dióxido de carbono en un agua puede contribuir, en forma significativa, en algunos casos de corrosión. La recarbonatación de las aguas en las fases finales de su ablandamiento, se reconoce como un proceso de tratamiento.

Para la estimación del dióxido de carbono libre en las aguas se presentan un método nomográfico y un método titrimétrico. El método titrimétrico no incluye la pequeña cantidad de ácido carbónico que existe en el vire de la titulación a pH 8.3, debido a la hidrólisis del ion bicarbonato para formar cantidades equivalentes de ácido carbónico y iones oxhidrilo; cuantifica solamente la cantidad estequiométrica de dióxido de carbono -- distinta de la mencionada antes. En este respecto, los resultados son -- independientes de la temperatura, excepto por el efecto de la temperatura, en el vire del bicarbonato. La titulación se puede verificar potencialmente o en la forma convencional, en presencia de fenolftaleína como indicador. Ejecutado con propiedad, es satisfactorio el método más rápido y simple del indicador para la determinación del dióxido de carbono, tanto para pruebas de campo como para aplicaciones rutinarias y de control, si se comprende bien que el método proporciona, en el mejor de los casos, solamente una aproximación.

El método nomográfico proporciona, por lo general, una estimación más precisa del contenido total de dióxido de carbono libre, cuando las determinaciones de pH y de alcalinidad se verifican en forma correcta e inmediatamente después del muestreo.

La medición del pH se debe hacer, de preferencia, con un medidor electro-métrico de pH, adecuadamente calibrado con soluciones amortiguadoras en el ámbito de pH de 7 a 8. El error resultante de la inexactitud de las mediciones de pH aumenta con los incrementos en la alcalinidad total. Por ejemplo, una inexactitud de 0.1 en la determinación del pH produce un error en el bióxido de carbono de 2 a 4 mg/l en el ámbito de pH de 7.0 a 7.3, con una alcalinidad total de 100 mg/l, como CaCO_3 ; en el mismo ámbito de pH, el error se aproxima a 10 ó 15 mg/l, como CaCO_3 cuando la alcalinidad total es de 400 mg/l.

La diferencia entre los resultados de los dos métodos es bastante insignificante, lo que probablemente es menor que el error producido por las inexactitudes en la medición del pH y sólo se menciona en esta ocasión para explicar la presencia, aparentemente anómala, del bióxido de carbono libre en aguas con valores de pH superiores al pH de vire del bicarbonato.

DETERMINACION NOMOGRAFICA DEL BIOXIDO DE CARBONO LIBRE Y DE LAS TRES FORMAS DE ALCALINIDAD

En los últimos años se han propuesto diversos diagramas y nomogramas para el cálculo rápido del contenido de dióxido de carbono, bicarbonato, carbonato normal e hidróxido en aguas naturales y tratadas. Estas expresiones gráficas se basan en las ecuaciones que representan el equilibrio de ionización de los carbonatos y del agua.

Conociendo el pH, la alcalinidad total, la temperatura y el contenido mineral, se pueden determinar nomográficamente una o todas las formas de alcalinidad y el bióxido de carbono. En las figuras 22, 23, 24 y 25, se reproduce un juego de nomogramas, los que se pueden usar cuando se ha confirmado su precisión con el agua de un abastecimiento particular. Los nomogramas, así como las ecuaciones en que se basan, son válidos únicamente cuando, con excepción de carbonatos, no se encuentran sales de ácidos débiles o se presentan en cantidades extremadamente pequeñas. Algunos procedimientos de tratamiento, como la supercloración y la coagulación, pueden afectar en forma significativa los valores de pH y de alcalinidad total en aguas débilmente amortiguadas de baja alcalinidad y bajo contenido de sólidos totales disueltos. En tales casos, la concentración de cloruro y sulfato puede enmascarar la concentración de las sales del ácido carbónico en la muestra e invalida, por lo tanto, la aplicabilidad y la exactitud de los nomogramas.

Cuando aislada o conjuntamente las variables de temperatura, contenido mineral total y pH ejercen un efecto insignificante en el resultado final, se pueden emplear las gráficas de Moore, en forma opcional, las limitaciones de esas gráficas se deben, sin embargo, entender claramente y se debe demostrar su aplicabilidad al agua de un abastecimiento determinado.

La precisión posible con los nomogramas está relacionada con el tamaño y ámbito de las escalas. Con alguna práctica, los nomogramas recomendados se pueden leer con una precisión del 1%. Sin embargo, la precisión conjunta de los resultados está limitada por la exactitud de los datos analíticos que se apliquen y, además, por la validez de las ecuaciones teóricas en que se basan los nomogramas. Se puede practicar una comprobación aproximada de la exactitud de los cálculos sumando las tres formas de alcalinidad, que debe ser igual a la alcalinidad total.

METODO TITRIMETRICO PARA EL BIOXIDO DE CARBONO LIBRE



El bióxido de carbono libre reacciona con el carbonato de sodio o con el hidróxido de sodio para formar bicarbonato de sodio. La determinación de la reacción se indica por mediciones potenciométricas o por la formación del color rosa característico del indicador de fenolftalefina, a un pff equivalente de 8.3. Como patrón de color, hasta que se obtenga cierta familiaridad con el color del vire, es adecuada una solución 0.01N de bicarbonato de sodio, que contenga el volumen recomendado de indicador de fenolftalefina.

Obra en detrimento de la determinación los cationes y aniones que alteran, cuantitativamente, el equilibrio normal de bióxido de carbono-carbonato; el aluminio el hierro, el cromo y el cobre son ejemplos de metales que contribuyen, con sus sales, a obtener resultados elevados; el nivel del ión ferroso no debe exceder de 1 mg/l. También se producen errores positivos por el amoníaco, aminas, fosfato, borato, silicato, sulfuro y nitrito.

Los ácidos minerales y las sales de ácidos fuertes y bases débiles afectan la determinación y, por lo tanto, se deben excluir. La experiencia ha demostrado que el método titrimétrico para el bióxido de carbono es inaplicable para muestras que contengan desechos ácidos de minas y para el efluente de la regeneración ácida de los desmineralizadores. Se pueden introducir errores negativos por un alto contenido de sólidos totales disueltos, como el que es posible en agua de mar, o por la adición de un exceso de indicador; por fortuna, es baja la concentración de estas interferencias en la mayor parte de las aguas usadas como potables.

Aun con una técnica cuidadosa de recolección, se deben esperar algunas pérdidas en el dióxido de carbono libre durante el almacenamiento y tránsito de la muestra, lo que ocurre con mayor frecuencia cuando se tienen cantidades elevadas del gas. Ocasionalmente, una muestra puede presentar, por reposo, un cierto aumento en el bióxido de carbono libre. En consecuencia, es recomendable la determinación de campo del bióxido de carbono libre, inmediatamente en el punto del muestreo. Cuando no es práctica una determinación de campo, se debe tomar separadamente, para examen de laboratorio, un frasco completamente lleno de muestra, el cual hasta el momento del ensayo, se debe conservar a una temperatura inferior

a la que tenía el agua en el momento de su recolección. Más aún, el examen de laboratorio se debe practicar tan pronto como sea posible, para reducir el efecto de los cambios de dióxido de carbono en la muestra.

APARATOS

- Lámparas fluorescentes de luz diurna que se ha demostrado que son -- satisfactorias y que se pueden usar para identificar el vire, por virtud del hecho de que permiten mantener condiciones uniformes de iluminación en cualquier momento y que, en casos particulares, acentúan ciertos cambios de color del indicador.
- Tituladores de operación eléctrica o medidores de pH, adecuadamente calibrados. Se puede identificar el punto de equivalencia por la inflexión de la curva de titulación o por el método diferencial de cálculo. El método potenciométrico se encuentra libre de la interferencia del cloro residual, de la influencia del color y la turbiedad.

REACTIVOS

- Solución indicadora de fenolftaleína
Se disuelven 5 g de fenolftaleína en 500 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y se agregan 500 ml de agua destilada, que previamente se ha hervido por no menos de 15 minutos, para expulsar el dióxido de carbono, y que se ha enfriado a la temperatura ambiente. A continuación se agrega NaOH 0.02N, a gotas, hasta la aparición de una ligera coloración rosa.
- Solución valorada de álcali.
Se puede usar bien sea solución de carbonato de sodio 0.0454N o solución de hidróxido de sodio 0.0227N. Para convertir una mole de dióxido de carbono al vire del bicarbonato se necesita un equivalente de hidróxido de sodio o dos equivalentes de carbonato de sodio (1 mole). Se ajustan ambos tituladores para que 1.00 ml = 1.000 mg de CO₂.
 - a).- Solución valorada de carbonato de sodio 0.0454N. Se disuelven-- 2.407 g de Na₂CO₃ anhidro, previamente secado a 140°C, y se diluye al -- aforo en un matraz aforado de 1 litro, con agua destilada que se ha hervido recientemente, por no menos de 15 minutos, para expulsar el dióxido de carbono, y que se ha enfriado a la temperatura ambiente. Este reactivo se prepara diariamente o se protege del dióxido de carbono atmosférico en un frasco pyrex.
 - b).- Solución valorada de hidróxido de sodio 0.0227N.
Se diluyen 22.7 ml de NaOH 1N (como la utilizada para acidez) a 1 litro con agua como la utilizada anteriormente y se guarda de la misma manera.

- Solución de bicarbonato de sodio 0.01N

Se disuelve 0.1 g aproximadamente de NaHCO_3 anhidro y se diluye a 100 ml con agua destilada, como en los casos anteriores. Se prepara inmediatamente antes de usarse.

PROCEDIMIENTO

Determinación de campo

- Se recolecta la muestra por medio de un tubo de hule que descargue en el fondo de una probeta graduada o de un tubo de Nessler de 100 ml. Se permite que la muestra derrame por unos minutos y se extrae el tubo mientras la muestra está escurriendo. El recipiente se vacía, por sacudidas, del exceso de agua sobre el aforo de 100 ml.
- Se agregan 5 - 10 gotas de indicador de fenolftaleína. Si la muestra vira al rojo, no se tiene presente dióxido de carbono. Si la muestra se mantiene incolora, se titula rápidamente con la solución valorada de álcali, agitando suavemente con una varilla de vidrio, hasta que persista, por 30 segundos, un color rosa definido, cuando se observa a través de todo el espesor de la muestra; este cambio de color es el vire. Para mejores resultados se usa un patrón de color que se prepara por la adición de un volumen idéntico de indicador de fenolftaleína a 100 ml de solución de bicarbonato de sodio en una probeta graduada o un tubo de Nessler.
- Cuando el contenido de dióxido de carbono es alto, puede ocurrir cierta pérdida del gas, aún con esta técnica de titulación. Se comprueba esta posibilidad obteniendo una segunda muestra en la forma que se recomienda y vertiendo inmediatamente toda la cantidad del álcali valorado que se usó para la primera titulación. Se agregan 5 - 10 gotas de fenolftaleína y, si la muestra se conserva incolora, se agrega suficiente álcali adicional para titular al vire adecuado. Se acepta el segundo resultado como el de la titulación más exacta.

Determinación de laboratorio

Se recolecta la muestra en un frasco nyrex de 500 ml, en la forma descrita anteriormente, llenando completamente el frasco, sin dejar espacio de aire. En el laboratorio se sifonea la muestra a una probeta graduada o tubo de Nessler de 100 ml, dejando que derrame. Se procede después como se indicó en el método anterior.

$$\text{mg/l de CO}_2 = \text{ml de Na}_2\text{CO}_3 \times \text{Normalidad del Na}_2\text{CO}_3 \times 22000/\text{ml de muestra.}$$

Si la solución tituladora es de NaOH

$\text{mg/l de CO}_2 = \text{ml de NaOH} \times \text{normalidad del NaOH} \times 44000 / \text{ml de muestra.}$

BIOXIDO DE CARBONO TOTAL POR CALCULO

El contenido total de dióxido de carbono de un agua es la suma del bióxido de carbono libre y del bióxido de carbono combinado en las formas de iones bicarbonato y iones carbonato, que se determinan nomográficamente, o bien se cuantifican estequiométricamente a partir del bióxido de carbono libre y de las alcalinidades de bicarbonato y carbonato, determinadas por titulación.

El contenido total de bióxido de carbono se puede calcular de las concentraciones del bióxido de carbono libre y de las alcalinidades de bicarbonato y carbonato, por la aplicación de la siguiente fórmula, en que las alcalinidades están expresadas en CaCO_3 :

$\text{mg/l de CO}_2 \text{ total} = \text{mg/l de CO}_2 \text{ libre} + 0.88 (A + B).$

siendo:

- A = mg/l de alcalinidad de bicarbonato
- B = 1/2 (mg/l de alcalinidad de carbonato).

10.- MAGNESIO

Las sales de magnesio y calcio, contenidas en las aguas, son de importancia por su correlación con la dureza y porque provocan la formación de incrustaciones así como por sus propiedades corrosivas.

Se presentan dos métodos para la determinación del magnesio, aplicables a todas las aguas naturales. El magnesio se puede determinar por el método gravimétrico sólo cuando se han eliminado previamente las sales de calcio, y por lo general, se aplica este método en el filtrado y lavados de la determinación gravimétrica o al permanganato de calcio. Por el método fotométrico, el magnesio se determina directamente en la muestra, en presencia de sales de calcio. Ambos métodos son aplicables a todas las concentraciones, seleccionando porciones alícuotas adecuadas.

METODO GRAVIMETRICO

El ortofosfato diamónico precipita cuantitativamente el magnesio en solución amoniacal, en la forma de fosfato de amonio y magnesio; el precipitado se calcina hasta pirofosfato de magnesio y se pesa.

Se presentan dos variantes:

- a).- La destrucción de las sales de amonio y del oxalato y precipitación simple del fosfato de amonio y magnesio.
- b).- La doble precipitación sin pretratamiento

Cuando el tiempo no es un factor importante, debe preferirse la doble precipitación. El pretratamiento es más rápido, pero requiere una atención cuidadosa para evitar pérdidas mecánicas.

La solución se debe encontrar razonablemente libre de calcio, sílice, -- fierro, manganeso, aluminio, estroncio y sólidos suspendidos.

La solución no debe contener más de unos 3.5 g de NH_4Cl .

REACTIVOS

- Acido nítrico conc
- Acido clorhídrico conc y 1 + 1, 1 + 9, 1 + 99
- Indicador de rojo de metilo
 - A).- Se disuelve 0.1 g de rojo de metilo en 7.4 ml de NaOH 0.05N y se diluye a 100 ml con agua destilada
 - B).- Se disuelven 100 mg de sal de sodio de rojo de metilo en agua destilada y se diluyen a 100 ml.
- Solución de ortofosfato diamónico
Se disuelven 30 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en agua destilada y se diluyen a 100 ml.
- Hidróxido de amonio conc y 1 + 19

PROCEDIMIENTO

- a).- Por eliminación del oxalato y de sales de amonio

Al filtrado y lavados combinados de la determinación del calcio, que no deben contener más de 60 mg de Mg, o a una porción alícuota, que contenga menos de esa cantidad, se agregan 50 ml de HNO_3 conc y se evapora cuidadosamente a sequedad sobre una parrilla, en un vaso de precipitados de 600 - 800 ml; se debe tener cuidado de que la evaporación no sea muy vio lenta durante la última parte, con una vigilancia constante para evitar-- pérdidas por crepitación. Se humedece el residuo con 2 a 3 ml de HCl -- conc, se agregan 20 ml de agua destilada, se calienta, se filtra y se lava.

Se agregan al filtrado 3 ml de HCl conc, 2 a 3 gotas de indicador de rojo de metilo y 10 ml de solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Se enfría y se agrega NH_4OH conc gota a gota con agitación constante, hasta que el color vire al amarillo. Se agita por 5 minutos, se agregan 5 ml de NH_4OH conc y de nuevo se agita por 10 minutos. Se deja reposar durante la noche y se filtra a través de papel filtro S&S # 589 White Ribbon o calidad equivalente. Se lava con NH_4OH 1 + 19 y se pasa a un crisol previamente calcinado, enfriado y tarado. Se seca bien el papel con el precipitado en el crisol y a continuación se quema lentamente el papel, permitiendo la circulación del aire. Se calcina a unos 500°C hasta que el residuo quede blanco y a continuación, se calcina a 1100°C por períodos cortos, hasta peso constante.

b).- Por doble precipitación

Al filtrado y lavados de la determinación del calcio, que no debe contener más de 60 mg de Mg, o a una porción alícuota que contenga menos de esa cantidad, se agregan 2 a 3 gotas de indicador de rojo de metilo, se lleva a un volumen de 150 ml, se acidula con HCl 1 + 1 y se agregan 10 ml de solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Se enfría la solución y se agrega NH_4OH conc gota a gota con agitación constante, hasta que el color vire al amarillo. Se agita por 5 minutos, se agregan 5 ml de NH_4OH conc y se agita de nuevo por 10 minutos. Se deja reposar durante la noche y se filtra a través de papel filtro S&S # 589 White Ribbon o calidad equivalente. Se lava con NH_4OH 1 + 19 desechándose el filtrado y los lavados. Se disuelve el precipitado con 50 ml de HCl 1 + 99 caliente y se lava bien el papel filtro con HCl 1 + 99 caliente. Se agregan 2 a 3 gotas de indicador de rojo de metilo, 1 a 2 ml de solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, se ajusta el volumen a unos 100 ó 150 ml y se precipita en la forma ya indicada. Se digiere por 4 horas o más, se filtra a través de papel filtro S&S # 589 White Ribbon o calidad equivalente, y se lava con NH_4OH 1+19.- Se pasa el papel con el precipitado a un crisol previamente calcinado, enfriado y tarado y se secan. A continuación se quema el papel lentamente, permitiendo la circulación del aire, se calcina a unos 500°C hasta que el residuo quede blanco y finalmente, se calcina a 1100°C por períodos cortos, hasta peso constante.

mg/l de Mg = mg de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ x 218.5 / ml de muestra

11.- SODIO

El sodio entra dentro del rango de los primeros seis elementos de abundancia, por lo cual es de pensarse que se encuentra presente en la mayor parte de las aguas naturales. El rango en el cual se le puede encontrar -- desde pequeñas e insignificantes cantidades hasta concentraciones apreciables. Altas concentraciones pueden ser encontradas en saturaciones y en aguas duras producidas por el proceso de intercambio de sodio. La relación de sodio a el total de cationes es importante en agricultura y en patología humana. La permeabilidad del suelo tiene que ser protegida por una alta relación de sodio. Las personas afectadas de ciertos desequilibrios requieren agua con una baja concentración de sodio. Un límite de concentración entre 2 y 3 mg/l se recomienda para aguas destinadas a calderas de alta presión. Cuando es necesario, el sodio se elimina por el intercambio de hidrógeno ó por el proceso de destilación.

El método fotométrico es el más rápido y sensitivo y generalmente más seguro que el gravimétrico, especialmente para concentraciones de sodio menores de 10 mg/l; pero se requiere de un aparato especial y de mucho trabajo preliminar, antes de hacer el trabajo rutinario de determinación. El método gravimétrico se usa principalmente para determinación de sodio en aguas potables si el fotómetro no se tiene disponible ó si la determinación fotométrica no checa y se requiere otro método diferente. Guarde las muestras alcalinas ó muestras conteniendo bajas concentraciones de sodio en botellas de polietileno para eliminar la posibilidad de contaminación. Las soluciones atacan el vidrio y consecuentemente se--- rían contaminadas con sodio.

METODO FOTOMETRICO

Las trazas de sodio pueden ser determinadas en una lectura directa ó en un flamómetro a una longitud de onda de 589 nm. La muestra por medio de aspiración se lleva a la flama y la excitación se lleva bajo condiciones cuidadas y controladas así como reproducibles. La línea espectral deseada es separada por el uso de filtros de interferencia o por un mecanismo adecuado en la dispersión de la luz tales como prismas ó espejos. La intensidad de la luz es entonces medida por medio de un fototubo potenciométrico o por otros circuitos adecuados. La intensidad de la luz a 589 nm es aproximadamente proporcional a la concentración del elemento. La curva de calibración puede ser lineal pero tiene la tendencia de aumentar en los límites altos. La concentración óptima puede variar de acuerdo con la -- operación individual del aparato dependiendo entonces la lectura del instrumento usado.

Si la alineación de la longitud de onda con el prisma no es precisa en el fotómetro que se tiene, la exacta longitud de onda puede ser ligeramente menor ó mayor de 589 nm, lo cual puede ser determinado por la máxima deflexión y entonces se usa para determinaciones de emisión.

Elimine las partículas que pueden interferir a la flama por medio de filtración. Las interferencias pueden reducirse si se siguen los siguientes pasos:

- 1.- Operación en el rango de sodio más bajo posible
- 2.- Uso de una técnica de adición interna ó estandar de acuerdo a las --- normas del fabricante del instrumento
- 3.- Adición de soluciones buffer
- 4.- Introducción de cantidades idénticas de las substancias interferentes en las muestras en los estándares de calibración
- 5.- Preparación de una familia de curvas de calibración con diferentes interferentes.
- 6.- Aplicación de correcciones determinadas experimentalmente en esos casos donde las muestras contienen una interferencia singular.
- 7.- Eliminación de los iones interferentes

El calcio y el potasio interfieren con la determinación de sodio si la relación potasio - sodio es mayor o igual a 5:1 y la de calcio a sodio es mayor o igual a 10:1. Cuando esas relaciones exceden, mida el calcio y el potasio primero para conocer su concentración aproximada. La interferencia por magnesio no aparece hasta que la relación magnesio - sodio exceda de 100, lo cual ocurre raramente. Los aniones comúnmente causantes de interferencia son el cloruro, sulfato, y bicarbonato en cantidades relativamente grandes.

La concentración mínima detectable en fotómetro es de aproximadamente -- 100 ug/l. Con modificaciones propias en las técnicas puede ser factible determinar hasta 10 ug/l o menos.

APARATOS

- Fotómetro de flama
- Material de vidrio; todo el material de vidrio usado para la determinación deberá ser introducido en ácido nítrico 1 + 15 y lavado con agua destilada.

REACTIVOS

Para minimizar los errores, guarde todas las soluciones en botellas de -- plástico. Antes de usar agite perfectamente bien todas las soluciones - con el objeto de lavar las paredes internas de los recipientes.

- Agua destilada desmineralizada; úsese este tipo de agua para la preparación de todos los reactivos y para los estándar de calibración, -- así como el agua de dilución.
- Solución patrón de sodio
Disuelva 2.542 g de NaCl secado a 140°C y diluido a 1000 ml con agua - destilada; 1.00 ml = 1.00 mg de Na.
- Solución intermedia de sodio
Disuelva 10 ml de la solución patrón de sodio con agua destilada y lle ve a un volumen final de 100 ml; 1.00 ml = 100 ug de Na. Use esta solución para la preparación de la curva de calibración en el rango de sodio de 1 a 10 mg/l.
- Solución estándar de sodio
Diluir 10 ml de la solución intermedia de sodio con agua destilada a -- 100 ml; 1.00 ml = 10 ug de Na. Use esta solución en la prepara- ción de la curva de calibración en el rango de sodio de 0.1 a 1.0 mg/l.
- Solución estándar de litio
Use cloruro de litio o nitrato de litio para la preparación de los es- tándar de litio que contengan 1.00 mg de litio / 1.00 ml.
 - 1.- Se deja secar el cloruro de litio durante la noche en una estufa a 105°C, se pesan 6.109 g y se disuelven con agua desmineralizada y - destilada en un matraz aforado de 1000 ml y se llena hasta el afo- ro.
 - 2.- Se deja secar el nitrato de litio durante la noche en una estufa a 105°C, se pesan 9.935 g y se disuelven como en el caso anterior.

PROCEDIMIENTO

- Ponga el fotómetro en una área lejos de la luz del sol o a una emisión constante de luz, libre de insectos, polvo y humo de tabaco. Guárdese también libre de contaminación de peluza, papel filtro, exudantes, ja- bón, limpiadores y aparatos diferentes de medición.
- Operación del aparato
Siga las recomendaciones del fabricante
- Mediciones directas de intensidad
Prepare un blanco y estándares para la calibración de sodio en cualquie ra de los rangos siguientes: 0 á 1.0, 0 á 10, 0 á 100 mg/l.- Inicie con la calibración estándar más alta y trabaje de éstas la más - diluida, mida la emisión a 589 nm. Repita la operación de ésta y las- muestras, la cantidad de veces que sea necesario para estar seguros de- la lectura obtenida. Construya una curva de calibración a partir de - los estándar de sodio. -Determine la concentración de la muestra a --- través de la curva de calibración. Cuando se corre una gran cantidad- de muestras rutinariamente, use una curva de calibración que haya sido- preparada cuidadosamente y que dé una seguridad absoluta.

- Para cálculos a partir de la curva de calibración.

$$\text{mg/l de sodio} = (\text{mg/l de sodio en porción}) \times D$$

donde: D = dilución = ml de muestra + ml de agua destilada / ml de muestra.

METODO GRAVIMETRICO

El sodio es precipitado como acetato de uranilo de cinc y sodio hexahidratado $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por adición de un gran volumen de acetato de uranilo y cinc, previamente saturado con -- sal de sodio por concentración de la muestra a un volumen pequeño. Para precipitar el sodio cuantitativamente, al menos 10 ml del reactivo pueden ser agregado por cada ml de muestra y la mezcla debe estar en reposo por lo menos durante 60 minutos. Por la gran solubilidad del acetato de uranilo de cinc y sodio en agua, el precipitado que se ha recuperado en un filtro, se lava primero con pequeñas porciones del reactivo saturado con la triple sal y después con alcohol etílico al 95% también saturado con la sal triple. Después, el precipitado se lava con eter dietílico para eliminar el alcohol, y finalmente se seca con un baño de aire caliente para eliminar el éter. El precipitado se seca y se pesa entonces al estado de aire seco.

Las interferencias por litio son por la formación de sales ligeramente solubles con el reactivo. Las interferencias por potasio si son mayores de 25 mg en un mililitro de solución pueden ser determinadas. Los ácidos orgánicos tales como el oxálico, cítrico y tartárico, interfieren así como los aniones fosfato que dan precipitados con el reactivo. El sulfato puede estar ausente cuando hay presente mucho potasio ya que el sulfato de potasio es ligeramente soluble en el reactivo. Si las concentraciones de potasio y sulfato son conocidas, el error máximo de acuerdo con la precipitación de K_2SO_4 puede ser calculado. Usualmente este error puede ser poco ya que la concentración de potasio en las aguas potables es bajo y por el factor de cálculo de 0.01495 para convertir el peso de sodio es muy pequeño. Después de una evaporación de la muestra, la sílice es parcialmente deshidratada y precipita. Excepto en casos extremos, el error causado por la sílice puede ser de cuidado porque:

- a).- La precipitación de sílice no es completa
- b).- Algo de la sílice deshidratada se adhiere fuertemente a la superficie de vidrio y no se transfiere al recipiente donde va a ser pesado con la sal de sodio
- c).- La alta relación del peso de la triple sal a la del sodio y el ligero incremento en el peso del precipitado de sílice tiene un efecto relativo sobre la concentración calculada de sodio.

APARATOS

- Vasos de precipitados de 20 ml pyrex
- Embudos de vidrio o porcelana tipo Gooch
- Bomba de vacío

REACTIVOS

- Reactivo de acetato de cinc y uranilo
Mezcle 2.7 ml de ácido acético glacial con 100 ml de agua destilada. Agregue 10 g de acetato de uranilo dihidratado $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ y 30 g de acetato de cinc dihidratado $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$, y caliente hasta disolución. Al enfriar agregue 2 ó 3 mg de NaCl, deje reposar 24 horas ó más, y filtre de el precipitado de acetato de uranilo de sodio y cinc, dejando el reactivo saturado con la triple sal. Guarde en un recipiente pyrex.
- Solución de alcohol etílico para lavado
Sature alcohol etílico al 95% con acetato de uranilo de cinc y sodio puro y decante o filtre la solución justo antes de ser usada. Prepare el acetato de uranilo de cinc y sodio agregando 25 ml de acetato de uranilo y cinc a 2 ml de solución de cloruro de sodio (10 mg de NaCl), agite, colecte el precipitado en un Gooch de vidrio, y lave tres veces con ácido acético concentrado y finalmente con tres porciones de éter etílico.
- Eter etílico.

PROCEDIMIENTO

Si es necesario, elimine la materia suspendida por filtración. Seleccione un volumen de muestra que contenga menos de 8 mg de sodio y menos de 25 mg de potasio. Pipeteé la muestra en un recipiente de 20 á 50 ml y evapore a sequedad en un baño de agua. Enfríe el residuo a temperatura ambiente, agregue 1 ml de agua destilada y agite. Si el residuo no se disuelve, agregue incrementos de 1 ml de agua destilada hasta disolver totalmente el precipitado. No tome en cuenta la turbidez presentada por el sulfato de calcio ya que ésta quedará disuelta por el reactivo. Trate con el reactivo de acetato de cinc y uranilo en razón de 10 ml por cada ml de agua destilada que se haya agregado para disolver el precipitado. Mezcle, cubra el vaso, y deje reposar por lo menos una hora. -- Agite periódicamente para prevenir la formación de solución sobrenadante. Recoja el precipitado por succión en un Gooch de porcelana o de vidrio de porosidad media. Deje que se seque un poco el precipitado, lave el vaso, el Gooch y el precipitado entre 5 y 8 veces con porciones de 2 ml de

acetato de cinc y uranilo. Seque el Gooch totalmente, después del último lavado para eliminar trazas de reactivo. Lave cinco veces con porciones de 2 ml de alcohol etílico para lavar. Concluya el lavado con porciones pequeñas de éter etílico tres veces. Continúe la succión por unos pocos minutos hasta que el éter etílico se haya volatilizado y el precipitado esté seco. Pase el Gooch a una balanza y pese después de 10 ó 15 minutos vuelva a pesar para checar la constancia del peso. Regrese el Gooch al aparato de succión y disuelva el acetato de uranilo de cinc y sodio pasando 100 ml de agua destilada caliente en porciones pequeñas a través del filtro. Seque el Gooch con alcohol etílico de lavado y éter etílico como se hizo anteriormente y vuelva a pesar. La diferencia de peso entre antes y después del tratamiento con agua caliente representa el peso de sodio y cinc del acetato de uranilo.

mg/l de Na = $A \times 14.95 / \text{ml de muestra}$

donde:

A = mg de precipitado de la triple sal.

12.- C A L C I O

Las sales de calcio y magnesio son la causa más frecuente de la dureza y aumentan las propiedades incrustantes o corrosivas de un agua.

Saturación y estabilidad con respecto al carbonato de calcio.

Se han hecho y se siguen desarrollando estudios teóricos y prácticos sobre las propiedades incrustantes o corrosivas de las aguas. Gran parte de la teoría y de sus aplicaciones se han desarrollado alrededor del valor teórico de su pH_s , que es el valor calculado del pH, en el cual, sin cambio en la alcalinidad total y en el contenido de calcio, un agua se encontraría en equilibrio con el carbonato de calcio sólido; otra definición apropiada es la que considera al pH_s como el valor calculado del pH en el cual, por la adición o eliminación del CO_2 libre, se puede poner un agua en equilibrio con el carbonato de calcio sólido.

El cálculo del pH_s , a una temperatura dada, comprende tres variables, que son:

alcalinidad total

calcio

sólidos disueltos

para éstos últimos se usa, con frecuencia, un valor promedio aplicable a las aguas dulces, reduciéndose así a dos el número de variables.

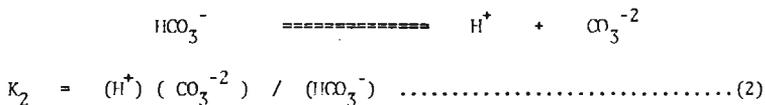
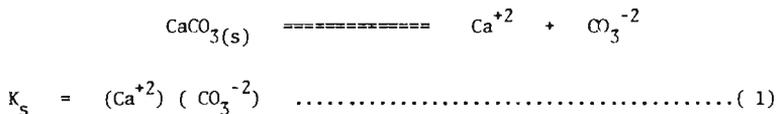
El valor del pH_s , para un agua determinada, puede obtenerse por gráficas así como por los valores de las diversas constantes usadas para el cálculo del pH_s .

Tanto el índice de saturación como el índice de estabilidad se calculan partiendo del pH_s y del pH del agua. La determinación más importante es la del pH , que se debe verificar en el campo, pues carece de valor la que se verifique en una muestra que ha estado expuesta a cambios de temperatura, almacenamiento, agitación o a otras condiciones que pueden cambiar su valor. Los cambios de temperatura causan cambios en los valores de ambos índices, pero la variación depende del sentido en que cambie la temperatura y de la concentración de la alcalinidad.

La fórmula para el índice de saturación es: $pH \text{ actual} - pH_s$, siendo una indicación del grado de inestabilidad con respecto a la deposición y a la solubilización del carbonato de calcio. Un valor positivo indica una tendencia a la deposición del carbonato de calcio y un valor negativo indica una tendencia a la disolución del mismo.

La fórmula para el índice de estabilidad es: $2pH_s - pH \text{ actual}$, y se ha propuesto como una medida cuantitativa a la tendencia incrustante del $CaCO_3$; el índice de estabilidad tiene valores positivos para todas las aguas. Un agua que presente un índice de estabilidad de 6.0, o menos, se considera, definitivamente, como incrustante, siempre que el valor del pH_s no sea mayor de 7.5; mientras que un índice mayor de 7.0 es probable que no produzca una película protectora de carbonato de calcio. La deposición de la incrustación va siendo menor, y la corrosión va aumentando, conforme el índice aumenta de 7.5 a 8.0.

El valor del pH de saturación puede ser calculado con buena precisión, -- por el uso de las expresiones de equilibrio para la solución de carbonato de calcio y la segunda hidrólisis de ácido carbónico:



Dividiendo la ecuación (1) entre la (2) y reorganizando, se obtiene:

$$(H^{+}) = K_2/K_S (Ca^{+2}) (HCO_3^{-}) \dots\dots\dots (3a)$$

6

$$pH_s = p(Ca^{+2}) + p(HCO_3^{-}) + p(K_2/K_S) \dots\dots\dots (3b)$$

Los valores para las constantes de equilibrio que correspondan a las condiciones del agua, pueden ser encontradas en la literatura. Tomando en cuenta la temperatura y las fuerzas iónicas sobre las constantes de equilibrio, Larson formuló la expresión para el pH_s de saturación para el carbonato de calcio pH_s como sigue:

$$pH_s = A + B - \log (Ca^{+2}) - \log (\text{alcalinidad}) \dots\dots\dots(4a)$$

donde la concentración del ión calcio y la alcalinidad se expresan en términos de mg/l como $CaCO_3$ equivalente. Los valores para las constantes y logaritmos en la ecuación (4a) se dan en las tablas 26, 27 y 28 del capítulo IV.

Por ejemplo, para una muestra de agua conteniendo una concentración de iones calcio de 200 mg/l como $CaCO_3$, y una alcalinidad de 60 mg/l como $CaCO_3$ una temperatura de 16°C, y un residuo disuelto total de 650 mg/l, la ecuación se resuelve como sigue:

$$pH_s = 2.20 + 9.88 - 2.30 - 1.78 = 8.00 \dots\dots\dots(4b)$$

Si el pH medido para esta muestra de agua es 9.0, el índice de saturación es: $9.0 - 8.0 = 1.0$, y el agua se encuentra supersaturada con respecto al carbonato de calcio.

METODO TITRIMETRICO DEL PERMANGANATO

El oxalato de amonio precipita cuantitativamente al calcio como oxalato de calcio; un exceso de oxalato reduce la coprecipitación del magnesio. Se obtiene la formación óptima de cristales y el mínimo de oclusión cuando el pH se lleva lentamente al valor deseado; esto se logra en dos fases, con una digestión intermedia para estimular la formación de cristales semillas el precipitado de oxalato de calcio se redisuelve en ácido y se titula con permanganato. La cantidad de permanganato que se necesita para oxidar al oxalato es proporcional a la cantidad de calcio.

La muestra se debe encontrar libre de cantidades interferentes de estroncio, sflíce, aluminio, hierro, manganeso, fosfato y sólidos suspendidos. El estroncio se puede precipitar como oxalato, obteniéndose resultados elevados; en tal caso se debe determinar el estroncio, por fotometría de flama, y aplicar la corrección debida a la estimación gravimétrica, para obtener un resultado digno de confianza en el calcio. Se puede eliminar la interferencia de la sflíce por el procedimiento clásico de deshidratación. El aluminio, el hierro y el manganeso se deben precipitar con hidróxido de amonio, después de la oxidación con persulfato. La precipitación bajo la forma de sal férrica es un procedimiento aceptado para la eliminación del fosfato.

Los sólidos suspendidos se pueden eliminar por centrifugación o por filtración a través de papel, cristal poroso o membrana de acetato de celulosa.

APARATOS

- Bomba de vacío, u otra fuente de vacío
- Matraces de filtración
- Crisoles filtros de 30 ml.

REACTIVOS

- Solución indicadora de rojo de metilo
Disolver 0.1 g de la sal de sodio de rojo de metilo y diluir a 100 ml con agua destilada.
- Acido clorhídrico 1 + 1
- Solución de oxalato de amonio
Disolver 10 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de agua destilada, filtrar si hay necesidad
- Hidróxido de amonio 3N
Agregar 240 ml de NH_4OH conc a aproximadamente 700 ml de agua destilada y diluir a 1 litro, filtrar antes de usar para eliminar las escamas de sílice en suspensión.
- Hidróxido de amonio 1 + 99
- Reactivos especiales para la eliminación de interferencia por aluminio, fierro y manganeso
 - a).- Persulfato de amonio sólido
 - b).- Solución de cloruro de amonio
Disolver 20 g de NH_4Cl en 1 litro de agua destilada y filtrar si es necesario.
- Oxalato de sodio
Use $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ grado analítico, seque a 105°C durante una noche y guárdelo en un desecador antes de usarlo
- Acido sulfúrico 1 + 1
- Solución tipo de permanganato de potasio 0.05N
Disuelva 1.6 g de KMnO_4 en un litro de agua destilada, guárdelo en un frasco de vidrio ámbar y déjelo reposar por lo menos una semana. Decante cuidadosamente sin agitación. Titule esta solución frecuentemente como se indica en la técnica:
(Una solución tipo de permanganato de potasio exactamente 0.0500N, es equivalente a 1.002 mg de Ca/ml).
Pese varias muestras de oxalato de sodio anhidro entre 100 y 200 mg y colóquelas en matraces de 400 ml. Agregue 100 ml de agua destilada y agite hasta disolución total. Agregue 10 ml de H_2SO_4 1 + 1 y caliente rápidamente entre 90 y 95°C . Titule rápidamente con la solución de permanganato que va a ser titulada agitando, una ligera coloración ro-

so con persistencia de al menos un minuto, indica el punto final. No deje que la temperatura descienda a menos de 85°C. Si es necesario, caliente el matraz durante la titulación; 100 mg de oxalato de sodio consume -- cerca de 30 ml de la solución de permanganato. Corra un testigo con agua destilada y ácido sulfúrico.

$$\text{Normalidad del } \text{KMnO}_4 = \text{g de } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / (A - P) \times 0.06701$$

Donde: A = ml de titulante para la muestra
B = ml de titulante para el testigo

Promedie los resultados de varias titulaciones.

PROCEDIMIENTO

A 200 ml de la muestra, que no deben contener más de 250 mg de Ca, o a una alícuota diluida a 200 ml, se agregan 2 a 3 gotas de solución indicadora de rojo de metilo. Se neutraliza con HCl 1 + 1 y se hierve por 1 minuto. Se agregan 50 ml de solución de oxalato de amonio y, si se forma algún precipitado, se agrega suficiente HCl 1 + 1 para redisolverlo. Manteniendo la solución apenas abajo del punto de ebullición, se agrega NH₄OH 3N a gotas, por medio de una bureta, agitando constantemente; se continúa la adición hasta que la solución se ponga bastante turbia (cerca de 5 ml). Se digiere por 15 minutos a 90°C. Se filtra, usando solución de preferencia a través de un crisol y se lava enseguida con NH₄OH 1 + 99. No es necesario pasar todo el precipitado al crisol pero se debe eliminar del vaso y del crisol todo el exceso de oxalato de amonio. - (Si el magnesio se va a determinar gravimétricamente, se conservan para este propósito el filtrado y los lavados combinados).

Se coloca el crisol de lado, en el vaso y se cubre con agua destilada. Se agregan 10 ml de H₂SO₄ y, con agitación, se calienta rápidamente a -- 90 - 95°C. Se titula rápidamente con la solución de permanganato a unvire ligeramente rosa que persista, al menos por un minuto. El crisol se debe agitar suficientemente para asegurar la reacción de todo el oxalato que contiene. Se titula un testigo, usando un vaso y un crisol -- limpios, 10 ml de H₂SO₄ y aproximadamente el mismo volumen de agua destilada que se use en la titulación de la muestra problema.

$$\text{mg/l de Ca} = (A - B) \times N \times 20,040 / \text{ml de muestra}$$

donde:

A = ml de permanganato para titular la muestra
B = ml de permanganato para titular el testigo
N = normalidad del permanganato

METODO TITRIMETRICO DEL EDTA.

Cuando el EDTA (ácido etilendiamintetracético o sus sales) se agregan a un agua que contenga tanto calcio, como magnesio, se combina en primer lugar el calcio que se tiene presente. El calcio se puede determinar cuantitativamente directamente con el EDTA, cuando el pH se hace suficientemente alto para que la mayor parte del magnesio se precipite como hidróxido y cuando se usa un indicador que sólo se combine con el calcio. Se dispone de varios indicadores que dan un vire de color cuando todo el calcio ha formado un complejo con el EDTA a pH de 12 a 13.

Bajo las condiciones de esta prueba, las siguientes concentraciones de iones no causan interferencia con la determinación de la dureza de calcio: cobre, 2 mg/l, hierro ferroso, 20 mg/l, hierro férrico, 20 mg/l, manganeso, 10 mg/l, cinc, 5 mg/l, plomo, 5 mg/l, aluminio, 5 mg/l, estaño, 5 mg/l. El ortofosfato precipita al calcio al pH de la prueba. El estroncio y el bario interfieren con la determinación del calcio; la alcalinidad, en exceso de 30 mg/l, puede producir un vire impreciso o confuso con aguas duras.

REACTIVOS

- Solución de hidróxido de sodio 1N

Se disuelven 40 g de NaOH y se diluyen a 1 litro con agua destilada

- Indicadores para la titulación del calcio, se dispone de varios indicadores:

- a).- Indicador de murexida (purpurato de amonio).

En el vire, este reactivo cambia del rosa al púrpura. Se puede preparar una solución indicadora disolviendo 0.15 g del colorante en 100 g de etilenglicol absoluto; la solución acuosa del colorante no es estable por más de un día. Se obtiene una forma estable del indicador triturando el colorante, en polvo, con cloruro de sodio o sulfato de potasio; se prepara mezclando 0.20 g de murexida con 100 g de NaCl sólido y triturando la mezcla para que pase los tamices de 40-50 mallas. Cuando se usa el murexida como indicador, es necesario verificar la titulación inmediatamente después de la adición del indicador, por ser inestable bajo condiciones alcalinas.

- b).- Titulador valorado EDTA, 0.01N

Se disuelven 4.0 g de EDTA en 800 ml de agua destilada y se titula con la solución valorada de calcio. Ajustándose la solución para que 1 ml = 1.000 mg de CaCO_3 . Como el titulador puede extraer cationes productores de dureza de los recipientes de vidrio común se debe conservar en frascos pyrex o de plástico.

Se puede usar indefinidamente si la deterioración gradual se compensa por una retitulación periódica y se introduce un factor apropiado de corrección.

c).- Indicador Eriocromo Azul Negro R (Calcón).

Prepare la forma estable del indicador triturando en un mortero - 200 mg de polvo del indicador con 100 g de NaCl sólido entre 40 y 50 mallas. Guárdese en una botella bien cerrada. Use 0.2 g - de la mezcla para la titulación de la misma manera que la de murexida. Durante el curso de la titulación el color cambia de rojo púrpura a un azul puro sin trazas de púrpura. El p_H de algunas - aguas puede ser llevado a 14 con NaOH 8N para que sea observado - perfectamente el cambio.

PROCEDIMIENTO

Por el alto valor del p_H que se usa en el procedimiento, la titulación se debe verificar inmediatamente después de la adición del álcali.

Se usa una muestra de 50 ml o una porción alícuota más pequeña diluida a 50 ml, para que el contenido de calcio se encuentre entre 5 y 10 mg. Para aguas duras, con alcalinidad mayor de 300 mg/l de CaCO₃, se puede mejorar el vire bien sea tomando una porción alícuota menor y diluyéndola a 50 ml, o bien por neutralización previa de la alcalinidad con ácido, ebullición por 1 minuto y enfriamiento antes de la continuación de la prueba. Se agregan 2 ml de solución de NaOH, o un volumen suficiente para producir un p_H de 12 a 13. Se mezcla y se agregan 0.1 a 0.2 g de la mezcla - indicadora que se seleccione o 1 a 2 gotas si se usa solución. Se agrega lentamente el titulador EDTA, con agitación continua, hasta alcanzar - el vire debido. Cuando se usa murexida se debe comprobar el vire agregando, en exceso, una o dos gotas de titulador, para asegurarse que no - ocurre un nuevo vire de color.

mg/l de Ca = $A \times B \times 400.8 / \text{ml de muestra}$

Dureza de Ca en mg/l de CaCO₃ = $A \times B \times 1000 / \text{ml de muestra}$

donde: A = ml de EDTA para la muestra
B = mg de CaCO₃ equivalentes a 1.00 ml de EDTA en el - punto del vire del calcio.

13. - FLUORURO

El aumento en la práctica de fluoruración de los abastecimientos de agua, como una medida de higiene pública, ha dado mayor importancia a la determinación exacta de ion fluoruro en las aguas. Para mantener la efectividad y seguridad del procedimiento de fluoruración, es esencial conservar constante la concentración del fluoruro.

Entre los diferentes métodos que se han sugerido para la determinación -- del ion fluoruro en las aguas, se considera que, en la actualidad, los métodos colorimétricos son los más satisfactorios. Se basan en la reacción entre el ion fluoruro y la laca de circonio-alizarina; el fluoruro reacciona con la laca del colorante, disociando una porción de ella en un anión complejo incoloro (ZrF_6^{--}) y en el colorante, y al aumentar la concentración de fluoruro, el color resultante es, progresivamente, más claro o de diferente tono, dependiendo del reactivo que se use.

Como todos los métodos están sujetos a errores cuando se tienen presentes iones interferentes, puede ser necesario destilar la muestra, como se indica en los procedimientos preliminares, antes de verificar la determinación de fluoruro. Cuando los iones interferentes no están presentes en exceso de las tolerancias del método, se puede verificar directamente, -- sin destilación previa, la determinación del fluoruro. Los análisis se completan usando uno de los tres métodos colorimétricos.

Cada método es sensible a 0.05 mg/l de fluoruro. Los métodos fotométricos (Megregian-Maier) y (SPADNS) son directamente aplicables a muestras que contengan respectivamente, hasta 2.5 mg/l y 1.4 mg/l de F^- . La modificación Scott-Sanchis es un método visual directamente aplicable a muestras que contengan hasta 1.4 mg/l de F^- .

El método Megregian-Maier se adapta a una mayor concentración, 0 - 2.5 -- mg/l de F^- , pero exige que la muestra se lea exactamente a los 60 ± 2 minutos. El método SPADNS no demanda un período de espera después de la adición del reactivo, pero su ámbito se limita a 0 a 1.4 mg/l de F^- .

El método visual no necesita de equipo especial y, excepto bajo determinadas circunstancias, no exige un control exacto del tiempo, porque la muestra y los patrones se tratan al mismo tiempo, bajo las mismas condiciones; sin embargo, es obligatorio un período de espera después de la adición del reactivo. Si se toman precauciones apropiadas, se pueden usar patrones permanentes de color, bien sea comerciales o de otra naturaleza. En todo caso se deben seguir estrictamente las instrucciones de los fabricantes. -- Calibrando o comparando cuidadosamente los patrones permanentes con los -- que prepare el analizador. En general, los métodos son susceptibles a -- las mismas sustancias interferentes, aunque varían en grado. El cuadro presentado en la figura No. 29 del capítulo IV enumera las sustancias que interfieren comúnmente con los distintos métodos.

Como estas interferencias no son lineales en efecto, ni algebraicamente aditivas, resulta extremadamente peliprosa la compensación matemática. Cuando cualquiera de las sustancias se encuentra presente en cantidad suficiente para producir un error de 0.1 mg/l, o cuando se tenga duda sobre el efecto total interferente, se debe destilar la muestra. (también se recomienda la destilación para muestras turbias o coloridas). Se puede eliminar, en algunos casos, el efecto interferente por la dilución de la muestra o por la adición de cantidades apropiadas de sustancias interferentes a los patrones; si la alcalinidad es la única interferencia de significación, se puede neutralizar bien sea con ácido clorhídrico o nítrico.

El cloro interfiere en todos los métodos y se formulan las indicaciones para su eliminación.

El volumen de la muestra de agua y, en particular, el volumen de los reactivos que se adicionen, son de la mayor importancia para la exactitud de las determinaciones. También son factores importantes en la reproducibilidad de los resultados, la temperatura y el tiempo de la reacción. Son de preferirse los frascos de polietileno para la recolección y almacenamiento de las muestras de agua para el análisis de fluoruros. Son satisfactorios los frascos de cristal si se toman precauciones para evitar el uso de recipientes que hayan contenido, previamente, soluciones con elevadas concentraciones de fluoruro; se deben observar las precauciones usuales de enjuagado del frasco con una porción de la muestra. Se debe prevenir a los laboratorios que aprovechen las muestras de agua tomadas para análisis bacteriológicos sobre el exceso del agente decolorador en la muestra. El tiosulfato de sodio, en exceso de 100 mg/l, interfiere produciendo un precipitado.

PROCEDIMIENTO PRELIMINAR DE DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR

El fluoruro se separa por destilación, con ácido fluorosilícico, de los otros constituyentes de las aguas, disolviendo la muestra en ácido de mayor punto de ebullición.

APARATOS

Son satisfactorios los aparatos de destilación comerciales, o cualquier aparato que se pueda armar en el laboratorio.

Tanto el bulbo del termómetro, como la terminal de admisión del vapor, deben llegar hasta unos 2 mm del fondo del matraz. Cuando se usa el embudo de separación, su vástago debe terminar en un angostamiento capilar, se aminora la ebullición tumultuosa colocando unas perlas de vidrio en el generador de vapor y en el matraz de destilación.

Se puede usar cualquiera de los aparatos en los que se pueda destilar cuantitativamente el fluoruro, siempre que el analizador se cerciore por sí --

mismo de que son de confianza. Los puntos críticos en el diseño son el diámetro y la inclinación del tubo de salida de los vapores, la distancia entre la superficie del líquido en ebullición y el extremo inferior del tubo de salida de los vapores, y la hermeticidad de las juntas esmeriladas o los tapones de hule. La principal dificultad en la destilación de muestras de fluoruro es el arrastre del sulfato del ácido, durante la ebullición, y a menudo, esto se debe a aparatos defectuosos. El tubo de salida de los vapores debe tener cuando menos 8 mm de diámetro interior y se debe inclinar hacia arriba a partir del matraz de destilación. El extremo inferior del tubo de salida de los vapores que debe estar cortado a ángulo, para evitar la formación de burbujas, debe quedar a una distancia mínima de 15 cm de la superficie del líquido en ebullición, para evitar el arrastre de pequeñas gotas. Para la recuperación cuantitativa del fluoruro, es una necesidad la hermeticidad de las juntas y tapones. Es recomendable hacer una prueba cuantitativa tanto de sulfato como de fluoruro, para comprobar tanto el aparato como la técnica.

REACTIVOS

- Acido sulfúrico conc
- Sulfato de plata en cristales
- Reactivos para la concentración de la muestra
 - a).- Solución de hidróxido de sodio 1N
Se disuelven 40 g de NaOH y se diluyen a 1 litro con agua destilada.
 - b).- Indicador de fenolftaleína
Se disuelven 5 g de fenolftaleína en 500 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y se agregan 500 ml de agua destilada. Se adiciona a continuación NaOH 0.02N a gotas, hasta la aparición de un ligero color rosa.

PROCEDIMIENTO

Concentración de la muestra

Si contiene menos de 0.5 mg/l de F, la muestra se concentra en la forma siguiente: Se alcaliniza con NaOH una muestra de 200 ml, usando fenolftaleína como indicador y agregando unas gotas de NaOH en exceso. Se concentra a 25 - 50 ml sobre baño de vapor o sobre parrilla, evitando salpicaduras que induzcan a pérdidas de líquido. Al enfriarse se pasa cuantitativamente al matraz de destilación, previamente preparado como se indica posteriormente. Se puede usar agua destilada para el lavado y arrastre de la muestra concentrada al matraz de destilación, pero, en ningún caso, el volumen total debe exceder de 100 ml.

Preparación del aparato

Se vierten 125 ml de agua destilada en el matraz de destilación y se agregan, con cuidado, 25 ml de H_2SO_4 conc, se mezcla bien por rotación y se agregan unas cuantas perlas de vidrio. Se conecta el refrigerante, el termómetro y la admisión de vapor, con el escape abierto. La mezcla se calienta a ebullición. Conforme se recolecte el destilado, se lleva a ebullición el agua en el generador de vapor y se permite que escape el vapor. Tan pronto como la temperatura alcanza $135^{\circ}C$, se introduce vapor en el matraz de destilación, cerrando el escape. El calor se regula con dos mecheros para mantener una temperatura de $135 - 145^{\circ}C$ y una velocidad de destilación no menor de 3 ml/min. Se continúa la destilación hasta que se recojan 200 ml de destilado.

El lavado a vapor del aparato, con agua destilada, sirve para eliminar cualquier huella de fluoruro, tanto en la cristalería como en el ácido sulfúrico que, a menudo, se encuentra contaminado.

Destilación de la muestra

Se pasa directamente al matraz de destilación, frío, bien sea la muestra concentrada de la sección anterior o, si la muestra contiene 0.4 mg/l de F, o más, una porción de 100 ml de la muestra de agua. Al terminar el proceso de lavado a vapor deben quedar en el matraz de destilación unos 50 ml de la solución de ácido sulfúrico; este ácido se puede usar repetidas veces, siempre que los contaminantes de las muestras de agua no se acumulen hasta un grado en que se afecte la recuperación o en que aparezcan interferencias en el destilado. El analizador se puede cerciorar de la condición del ácido en el matraz, destilando periódicamente muestras de patrones de fluoruro. La destilación se verifica exactamente como se indicó anteriormente, hasta que se recogen unos 200 ml de destilado; el exceso sobre el volumen original tiene su origen en el vapor inyectado. Se puede mantener a un mínimo la volatilización del ácido clorhídrico por la adición de sulfato de plata sólido al matraz de destilación, a razón de 5 mg por cada mg de cloruro.

Interpretación de los resultados.

Es cuantitativa la recuperación del fluoruro, dentro de la exactitud de los métodos para su medición, siempre que se tomen todas las precauciones. La dilución de la muestra por la adición de vapor da origen a una multiplicación de errores provenientes de una destilación defectuosa. Se debe hacer especial hincapié en el riesgo del arrastre del sulfato; cuando esto no se debe al diseño defectuoso del aparato, se puede atribuir a menudo a temperaturas superiores a $145^{\circ}C$, o al sobrecalentamiento del vapor

por la flama del mechero que no se mantiene abajo de la superficie del líquido en el matraz de destilación. Para proteger los lados del matraz de una flama demasiado grande se puede usar una pantalla de asbesto o un dispositivo similar. El arrastre de otros materiales volátiles, que no sean sulfatos o cloruros rara vez constituye un problema.

PROCEDIMIENTO PRELIMINAR DE DESTILACION DIRECTA

La diferencia básica entre la destilación a vapor y la destilación directa es que, en esta última, no se produce una dilución de la muestra y, por lo tanto, es innecesaria su preconcentración. Para esto, se destila una muestra de mayor volumen y la destilación se realiza dentro de un ámbito más amplio de temperatura. Aunque, por la alta temperatura, es pronunciado el arrastre de sulfato durante la última parte de la destilación, se mantiene la concentración final del sulfato dentro de los límites tolerables porque es mayor el volumen de destilado y por ser menor la temperatura de iniciación.

APARATOS

El aparato de destilación consiste de un matraz esférico de cuello largo, de 1 litro, un tubo de conexión, un buen refrigerante, un adaptador para el termómetro y un termómetro graduado hasta 200°C, los puntos críticos a los que se debe atender son aquellos que afectan a la recuperación íntegra del fluoruro, como obstrucciones en el paso del vapor y taponamiento por el líquido en el adaptador o el refrigerante, lo mismo que aquellas condiciones que provoquen el arrastre del sulfato. A este respecto, se recomienda el uso de una pantalla de asbesto o dispositivo similar, para proteger la parte superior del matraz de destilación de la flama del mechero.

REACTIVOS

- Acido sulfúrico concentrado
- Sulfato de plata en cristales

PROCEDIMIENTO

Se vierten 400 ml de agua destilada en el matraz de destilación y se agregan, con todo cuidado, 22 ml de ácido sulfúrico conc, haciendo girar el matraz hasta que su contenido sea homogéneo. Se agregan 25-35 perlas de vidrio y se conecta el aparato de destilación, teniendo la seguridad de la hermeticidad de las juntas. Se comienza el calentamiento, muy lentamente al principio y después tan rápidamente como lo permita la eficiencia del refrigerante hasta que la temperatura del contenido del matraz al

cance exactamente 180°C. Se desecha el destilado, pues este procedimiento sirve para eliminar la contaminación del fluoruro y para ajustar la relación ácido-agua para la destilación subsecuente.

Después de enfriar a 120°C o menos la mezcla ácida remanente o de las destilaciones previas, se agregan 300 ml de la muestra, se mezcla bien y se destila como se describió hasta que la temperatura llegue a 180°C. Para evitar o prevenir el arrastre del sulfato no se debe permitir que la temperatura exceda de 180°C.

Cuando se destilan muestras con alto contenido de cloruro, se agrega sulfato de plata al matraz de destilación a razón de 5 mg por cada mg de cloruro. La solución de ácido sulfúrico del matraz se puede usar repetidas veces, hasta que los contaminantes de las muestras se acumulen en un grado que afecte la recuperación o que aparezcan interferencias en el destilado. Se puede comprobar si el ácido se encuentra en buenas condiciones destilando, periódicamente, muestras de patrones de fluoruro. Después de destilar muestras con alto contenido de fluoruro, y antes de destilar muestras con bajo contenido de fluoruro (menos de 10% del contenido de fluoruro de la muestra anterior) el alambique se debe lavar a vapor con 300 ml de agua destilada.

Interpretación de los resultados

Es cuantitativa la recuperación del fluoruro, dentro de la exactitud de los métodos que se usan para su determinación.

METODO DE SCOTT-SANCHIS

APARATOS

Equipo de comparación de color: Se necesita uno de los siguientes.

- Tubos de Nessler, pareados de 100 ml de forma alta
- Comparador visual

REACTIVOS

- Solución patrón de fluoruro de sodio
Se disuelven 0.2210 g de NaF en agua destilada y se diluyen a 1000 ml. Se diluyen 100 ml de esta solución madre a 1000 ml con agua destilada. 1.00 ml es equivalente a 0.010 mg de F.
- Solución circonio-alizarina
Se disuelven 0.30 g de oxicloruro de circonio octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, en 50 ml de agua destilada contenida en un frasco de 1 litro, de tapón esmerilado. Se disuelven 0.07 g de alizarín-monosulfato de sodio (rojo de alizarina S) en 50 ml de agua destilada y se vierten --

lentamente, con agitación en la solución de circonio. La solución resultante se clarifica por reposo en unos cuantos minutos.

- Solución mixta ácida

Se diluyen 101 ml de HCl conc con unos 400 ml de agua destilada. Se agregan cuidadosamente 33.3 ml de H_2SO_4 conc a unos 400 ml de agua destilada. Después de enfriar se mezclan los dos ácidos.

- Reactivo ácido de circonio-alizarina

A la solución clara de circonio-alizarina, contenida en el matraz de un litro se le agrega la solución mixta ácida, se lleva hasta el aforo con agua destilada y se mezcla. El reactivo cambia de color del rojo al amarillo en una hora y se encuentra listo para su uso. Cuando se almacena fuera del alcance de la luz solar directa, el reactivo es estable por seis meses, cuando menos.

- Solución de arsenito de sodio

Se disuelven 5 g de $NaAsO_2$ y se diluyen a 1 litro con agua destilada.

PROCEDIMIENTO

Pretratamiento de la muestra

Si la muestra contiene cloro residual, se declara agregando una gota --- (0.05 ml) de arsenito por cada 0.1 mg de Cl y se mezcla.

Preparación de patrones

Se prepara una serie de patrones diluyendo diversos volúmenes de la solución patrón de fluoruro (1 ml = 0.010 mg de F) a 100 ml en tubos de Nessler. Se deben escoger los patrones para que haya, cuando menos, uno más bajo y uno más alto en concentración de fluoruro que la muestra desconocida. La diferencia de concentraciones entre los patrones define la exactitud de la determinación, siendo generalmente suficiente una diferencia de 0.05 mg/l.

Desarrollo del color

Se ajustan la temperatura de las muestras y de los patrones para que las diferencias entre ellos no sean mayores de 2°C; es satisfactoria una temperatura cercana a la ambiente, pero se ha de mantener una temperatura -- constante en el curso de la determinación. A 100 ml de la muestra clara, o a una alícuota diluida a 100 ml, y a los patrones contenidos en tubos de Nessler se les agregan 5 ml del reactivo ácido circonio-alizarina, por medio de una pipeta volumétrica. Se mezclan cuidadosamente y se comparan las muestras y los patrones después de una hora.

mg/l de F = mg de F x 1000 / ml de muestra.

METODO DE MEGREGIAN-MAIER

APARATOS

- Equipo colorimétrico; se necesita uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro, para usarse en 520 a 550 μ , con un trayecto de luz de 1 cm cuando menos
 - b).- Fotómetro de filtro, con un trayecto de luz de 1 cm, cuando menos, provisto de un filtro verde que tenga su transmitancia máxima a -- 520 - 550 μ .

REACTIVOS

- Solución patrón de fluoruro de sodio
Se prepara como en el método anterior
- Solución de rojo de alizarina
Se disuelven 0.75 g de alizarín-monosulfato de sodio (rojo de alizarina S) en agua destilada, diluyéndose a 1 litro. Si hay algo de material insoluble, se filtra a través de papel filtro. Se debe proteger de la luz solar directa.
- Solución ácida de circonio
Se disuelven 0.354 g de oxocloruro de circonio octahidratado $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en 600 - 800 ml de agua destilada. Se agregan lentamente, con agitación, 33.3 ml de H_2SO_4 conc y 101 ml de HCl conc, se enfría a la temperatura ambiente y se diluye a 1 litro con agua destilada. Después de una hora el reactivo se encuentra listo para su uso.
- Solución de arsenito de sodio
Se prepara como en el método anterior.

PROCEDIMIENTO

Preparación de la curva de calibración

Se preparan patrones de fluoruro, en el ámbito de 0 a 250 mg/l, por dilución a 100 ml de volúmenes apropiados de la solución patrón de fluoruro. Se agregan a cada patrón 5 ml de solución de rojo de alizarina y 5 ml de la solución ácida de circonio; se mezclan bien y se deja que la reacción tenga lugar por 60 minutos. Se ajusta el fotómetro a cero de absorbancia y 100% de transmitancia con agua destilada. Los fotómetros se pueden ajustar a cualquier otro punto de referencia con el patrón de valor cero. El aparato no debe mostrar oscilaciones, pues los patrones, que quedan sujetos a cambios progresivos de color, no se pueden usar posteriormente para recomprobar el punto de referencia. En el caso de instrumentos de lectura directa, no debe fluctuar la intensidad inicial de la luz durante toda la serie de determinaciones.

Al cabo de 50 minutos, se toma la lectura de cada patrón usando una longitud de onda en la gama de 520-550 m μ y se traza la gráfica fluoruro-absorbancia. Se debe preparar una nueva curva de calibración cada vez que se prepara uno de los dos reactivos o cuando se desee una temperatura normal diferente.

Pretratamiento de la muestra

Si la muestra contiene cloro residual se elimina por adición, con mezcla de una gota de solución de arsenito por cada 0.1 mg de Cl.

Desarrollo del color

Se usan 100 ml de la muestra o una porción alícuota diluida a 100 ml. Se ajusta la temperatura de la muestra a la que se usó para trazar la curva de calibración. Se agregan 5 ml de la solución de rojo de alizarina y 5 ml de la solución ácida de circonio, mezclándose bien. Se lee la absorbancia después de 60 minutos, ajustando previamente el punto de referencia del fotómetro, como se indicó para la curva de calibración.

$$\text{mg/l de F} = \text{mg de F} \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

METODO SPAINS

La velocidad de la reacción entre los iones de fluoruro y de circonio es sensiblemente influenciada por la acidez de la mezcla de reacción, y aumentando la proporción de ácido en el reactivo, la reacción se puede verificar casi en forma instantánea. Sin embargo, bajo tales condiciones difieren los efectos de los distintos iones de aquellos de los métodos convencionales de la alizarina. La selección del colorante para este método rápido de fluoruro se determinó, en gran parte, por su tolerancia a estos iones.

APARATOS

- Equipo colorimétrico, se necesita uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro, para usarse a 570 m μ , con un trayecto de luz de 1 cm.
 - b).- Fotómetro de filtro, con un trayecto de luz de 1 cm, cuando menos provisto de un filtro verde amarillento que tenga su transmitancia máxima a 550-580 m μ .

REACTIVOS

- Solución patrón de fluoruro de sodio
Se prepara como se indicó en el método de Scott-Sanchis
- Solución SPADNS
Se disuelven 0.958 g de SPADNS 2 - (para-sulfofenilazo)-1,8- dihidroxi - 3 , 6 - naftaleno disulfonato sódico, en agua destilada y se diluye a 500 ml. Esta solución es estable indefinidamente, si se protege de la luz solar directa.
- Solución circonio-ácido
Se disuelve 0.133 g de oxocloruro de circonio octahidratado, en unos - 25 ml de agua destilada. Se agregan 350 ml de HCl conc y se diluye a 500 ml con agua destilada. Se pueden mezclar volúmenes iguales de la solución SPADNS y de la solución circonio-ácido para producir un solo reactivo, que es estable por 6 meses, cuando menos.
- Solución de referencia
Se agregan 10 ml de la solución de SPADNS a 100 ml de agua destilada. Se diluyen 7 ml de HCl conc a 10 ml y se agregan a la solución diluida de SPADNS. La solución resultante, que se usa para ajustar el punto de referencia del espectrofotómetro o fotómetro, es estable y se puede volver a usar, indefinidamente.
- Solución de arsenito de sodio
Se prepara como se indicó en el método de Scott-Sanchis.

PROCEDIMIENTO

Preparación de la curva de calibración

Se prepara una serie de patrones de fluoruro, en el ámbito de 0 - 1.4 mg/l por dilución de los volúmenes apropiados de la solución patrón de fluoruro a un volumen final de 50 ml con agua destilada. Se pipetea 5 ml de cada una de las soluciones SPADNS y circonio-ácido, o 10 ml del reactivo mixto, a cada patrón y se mezclan bien. Se ajusta el fotómetro a absorbancia cero con la solución de referencia y se obtienen inmediatamente -- las lecturas de absorbancia de los patrones. Se traza la curva que relaciona el contenido de fluoruro con la absorbancia. Se debe preparar una nueva curva de calibración cada vez que se prepare nuevo reactivo o que se use una diferente temperatura de comparación.

Pretratamiento de la muestra

Si la muestra contiene cloro residual, se elimina por la adición de una gota de solución de arsenito por cada 0.1 mg/l de Cl y se mezcla.

Desarrollo del color

Se usa una muestra de 50 ml o una porción alícuota diluida a 50 ml. Se ajusta la temperatura de la muestra a la misma que se usó para trazar la curva de calibración. Se agregan 5 ml de cada uno de los reactivos de solución SPADNS y de solución circonio-ácido, ó 10 ml del reactivo mixto se mezcla y se lee inmediatamente, o en cualquier tiempo subsiguiente, la absorbancia, ajustando primero el punto de referencia del fotómetro en la forma indicada. Si la absorbancia cae fuera del ámbito de la curva de calibración, se repite el procedimiento usando una porción alícuota más pequeña de muestra.

$$\text{mg/l de F} = \text{mg de F} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

14.- SULFATOS

Los sulfatos se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y son relativamente abundantes en las aguas duras.

Los métodos para la cuantificación de sulfatos, son el gravimétrico y el turbidimétrico. Se usan ampliamente varios métodos volumétricos para la determinación directa o indirecta del sulfato; aunque son bastante satisfactorios en algunas circunstancias, no se considera que se hayan desarrollado de modo suficiente para que se justifique su recomendación para aplicación general en análisis de aguas. La selección del método depende del ámbito de concentración del sulfato y del grado de exactitud requerido, por dilución o concentración de las muestras, la mayor parte de las aguas pueden quedar dentro de los ámbitos deseables para cualquiera de los métodos. Aunque el método gravimétrico con calcinación del residuo se considera como la norma preferible y es el más exacto para concentraciones de sulfatos superiores a 10 mg/l, también es el que demanda mayor tiempo; se debe aplicar para obtener balances teóricos de iones y en las ocasiones en que se necesita de la mayor exactitud. El método gravimétrico con secado del residuo es similar al anterior, pero omite el tratamiento más riguroso de calcinación a 800°C, que se requiere para la expulsión del agua ocluida, y se limita al secado del filtro y del residuo. Este método es aceptable en trabajos rutinarios, en los que no se requiere la mayor exactitud posible.

El método turbidimétrico es más rápido, y para concentraciones de sulfato inferiores a 10 mg/l, puede ser más o menos exacto que los métodos anteriores, dependiendo de varios factores, que incluyen la habilidad del operador.

Aunque generalmente renos exacto, para concentraciones superiores a 10 mg/l y se puede aplicar para concentraciones hasta de 60 mg/l. En presencia de materia orgánica, ciertas bacterias pueden reducir el sulfato a sulfuro; para evitar esto, las aguas intensamente contaminadas se deben conservar a baja temperatura o bien preservar por la adición de formaldehído. El oxígeno disuelto puede oxidar el sulfito a sulfato, a pH superior a 8.0, y para aquellas muestras que contengan sulfito, se debe ajustar el pH a un valor inferior a ese nivel.

METODO GRAVIMETRICO CON CALCINACION DEL RESIDUO

El sulfato se precipita, en un medio de ácido clorhídrico, como sulfato de bario por la adición de cloruro de bario. La precipitación se verifica a un punto cercano al de ebullición y después de un período de digestión, el precipitado se filtra, se lava con agua hasta que quede libre de cloruros, se calcina o se seca y se pesa como $BaSO_4$.

La determinación gravimétrica del sulfato está sujeta a muchos errores, tanto positivos como negativos, aunque en aguas potables, en las que es bajo el contenido mineral, pueden ser de importancia secundaria. El analizador se debe familiarizar con las interferencias más comunes, para que pueda aplicar las medidas correctivas en los casos necesarios.

Los principales factores en los errores positivos son los sólidos suspendidos, la sílice, el cloruro de bario precipitante, el nitrato y el sulfito. Tanto en la muestra como en la solución precipitante puede haber sustancias en suspensión; durante la manipulación analítica de la muestra se puede insolubilizar el silicato soluble y el sulfito se puede oxidar a sulfato. El nitrato de bario, el cloruro de bario y el agua se pueden ocluir, hasta cierto grado, con el sulfato de bario, aunque se puede expulsar el agua si la temperatura de calcinación es suficientemente elevada.

Pueden conducir a resultados deficientes los sulfatos (particularmente los sulfatos ácidos) de metales alcalinos. La oclusión de un sulfato alcalino en el precipitado de sulfato de bario da lugar a que se substituya el bario por un elemento de peso atómico más bajo. Los sulfatos ácidos de metales alcalinos actúan en forma similar, y además, se descomponen por calentamiento. Los metales pesados, como el cromo y el hierro inducen a resultados bajos porque interfieren con la precipitación completa del sulfato y porque forman sulfatos de metales pesados. El sulfato de bario tiene una solubilidad pequeña, aunque de significación, que se aumenta en presencia de ácido, y aunque es necesario el medio ácido para evitar la precipitación del carbonato y del fosfato de bario, es importante limitar su concentración para que el efecto de disolución sea mínimo.

APARATOS

- Baño de vapor
- Estufa de secado
- Mufla
- Desecador
- Balanza analítica
- Filtros
 - a).- Crisol Gooch
 - b).- Papel filtro sin cenizas para precipitados finos
 - c).- Crisol poroso
 - d).- Aparato de filtración

REACTIVOS

- Indicador de rojo de metilo
Se disuelve 0.1 g de rojo de metilo en 7.4 ml de NaOH 0.05N y se diluye a 100 ml con agua destilada.
- Acido clorhídrico 1 + 1
- Solución de cloruro de bario
Se disuelven 100 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1 litro de agua destilada. Antes de usarse, se filtra a través de un filtro de membrana o de un papel filtro resistente; 1 ml de este reactivo es capaz de precipitar 40 mg de SO_4 aproximadamente.
- Crema de asbesto
A un litro de agua destilada se agregan 15 g de asbesto de fibra media lavado en ácido, preparado especialmente para determinaciones en crisol Gooch. Antes de usarlo, se elimina el material fino del asbesto, por decantaciones sucesivas.
- Solución de nitrato de plata-ácido nítrico
Se disuelven 8.5 g de AgNO_3 y 0.5 ml de HNO_3 conc en 500 ml de agua destilada.

PROCEDIMIENTO

Si se tienen presentes cationes interferentes, se separa la muestra a través de una columna de permutación catiónica.

La sílice puede inducir a resultados elevados, sobre todo si se encuentra en concentraciones superiores a 25 mg/l. Para eliminar la sílice, se evapora la muestra casi a sequedad, en una cápsula de platino sobre baño de vapor. Se agrega 1 ml de HCl y se mueve la cápsula, por inclinación y rotación, para que el ácido quede en contacto con los residuos de los --

lados; se continúa la evaporación hasta sequedad. Se completa el secado en una estufa a 180°C, y si se tiene materia orgánica, se carboniza sobre la flama de un mechero. Se humedece el residuo con 2 ml de agua destilada y 1 ml de HCl y se evapora a sequedad en el baño de vapor. Se agregan 2 ml de HCl, se disuelve el residuo en agua caliente y se filtra. Se lava la sílice insoluble con varias porciones pequeñas de agua caliente y se combinan el filtrado y los lavados.

Se ajusta la muestra clarificada para que, aproximadamente contenga 50 mg del ion sulfato en un volumen de 250 ml. Ajuste la acidez con HCl 0.05N a pH 4.5 - 5.0 usando un peachimetro o el color anaranjado del indicador de rojo de metilo. Se pueden tolerar menores concentraciones del ion sulfato, si no es práctico concentrar la muestra al nivel óptimo, pero en tal caso es mejor fijar el volumen total a 150 ml.

Se calienta a ebullición y con agitación suave, se agrega la solución de cloruro de bario tibia hasta que se considere completa la precipitación, aplicando un exceso de unos 2 ml. Si es pequeña la cantidad de precipitado, se agrega un total de 5 ml de solución de cloruro de bario. Se digiere el precipitado a 80 - 90°C de preferencia durante la noche, pero por no menos de 2 horas.

Preparación de los filtros:

a).- Crisol Gooch

Se prepara una capa filtrante de asbesto en el crisol, usando un aparato adecuado de succión. Se lava con varias porciones de agua destilada caliente, se seca y se calcina a 800°C, cuando menos por 30 minutos. Se enfría el crisol en desecados y se pesa.

b).- Crisol de sílice o de porcelana

Se precalcina a 800°C, cuando menos por 30 minutos, se enfría en desecador y se pesa.

c).- Papel

Se prepara en la forma convencional.

Se mezcla una pequeña cantidad de pulpa de papel filtro sin cenizas con el sulfato de bario y se filtra a la temperatura ambiente. La pulpa ayuda a la filtración y reduce la tendencia del precipitado a deslizarse. Se lava el precipitado con pequeñas porciones de agua destilada tibia, hasta que los lavados se encuentren exentos de cloruro, según se observe en la prueba con la solución de nitrato de plata-ácido nítrico. Se seca el filtro y el precipitado y se calcina a 800°C por 30 minutos, cuando menos. No se debe permitir que el papel se inflame. Se enfría en desecador y se pesa.

$$\text{mg/l de SO}_4 = \text{mg de BaSO}_4 \times 411.5 / \text{ml de muestra}$$

METODO GRAVIMETRICO CON SECADO DEL RESIDUO.

APARATOS

- Baño de vapor
- Estufa de secado
- Desecador
- Balanza analítica
- Filtros
 - a).- Crisol Gooch
 - b).- Crisol de porcelana de fondo poroso
 - c).- Filtro de cristal poroso
 - d).- Membrana de filtración de 0.45 micras
- Aparato de filtración

REACTIVOS

- Todos los enumerados en el método anterior
- Fluido de silicón
- Solución antideslizante
- Cualquier agente humectante no iónico

PROCEDIMIENTO

La eliminación de la interferencia es como en el método anterior. Así como la precipitación del sulfato de bario.

Preparación del filtro:

- a).- Crisol de Gooch
 Se prepara en el crisol una capa filtrante de asbesto usando un aparato adecuado de succión. Se lava con varias porciones de agua -- destilada caliente y se seca a peso constante en una estufa que se mantenga a 105°C o más, se enfría en desecador y se pesa.
- b).- Crisol de sílice o porcelana
 Se seca a peso constante en una estufa que se mantenga a 105°C o más se enfría en desecador y se pesa.
- c).- Filtro de cristal poroso
 Se seca como en el caso anterior
- d).- Filtro de membrana
 Se coloca la membrana sobre un pedazo de papel filtro, o sobre un vidrio de reloj, y se pesa hasta peso constante en estufa a vacío - a 80°C manteniendo el vacío a 62 cm de mercurio, cuando menos o en

una estufa convencional a una temperatura de 103 - 105°C. Se enfría en - desecador y se pesa únicamente la membrana.

Se filtra el sulfato de bario a la temperatura ambiente. Se lava el precipitado con varias porciones pequeñas de agua destilada tibia, hasta que los lavados se encuentren exentos de cloruro, según se observe en la prueba con el reactivo nitrato de plata-ácido nítrico. Si se usa el filtro de membrana, antes de la filtración se apregan a la suspensión unas cuantas gotas de la solución humectante, lo mismo que al agua de lavado, para evitar la adherencia del precipitado al soporte. Se seca el filtro con el precipitado, siguiendo el mismo procedimiento que se indica para la -- preparación del filtro. Se enfría en desecador y se pesa.

$$\text{mg/l de SO}_4 = \text{mg de BaSO}_4 \times 411.5 / \text{ml de muestra}$$

METODO TURBIDIMETRICO

El ión sulfato se precipita con cloruro de bario, en un medio ácido con - ácido clorhídrico, en condiciones que permitan la formación de cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. Se mide la absorbancia de la -- suspensión de sulfato de bario por medio de un nefelómetro o un fotómetro de transmisión y se determina la concentración del ion sulfato por comparación de la lectura con la curva de calibración.

Interfieren con este método el color y las substancias suspendidas, en -- grandes cantidades. Algo de materia en suspensión se puede eliminar por filtración. Si ambas son de poca consideración, en comparación con la - concentración del ión sulfato, se corrige como se indica más adelante. - Interfiere la sílice en exceso de 500 mg/l, y en aguas con alto contenido de materia orgánica, puede no ser posible precipitar satisfactoriamente - el sulfato de bario.

En las aguas comunes no se presentan otros iones, distintos de los sulfatos, que formen compuestos insolubles con el bario, bajo condiciones fuer temente ácidas. Las determinaciones se deben verificar a la temperatura ambiente, que puede variar dentro de un ámbito de 10°C, sin inducir a un error apreciable. La concentración mínima determinable por este método es de aproximadamente de 1 mg/l de sulfato.

APARATOS

- Agitador magnético
- Fotómetro
 - a). - Nefelómetro
 - b). - Espectrofotómetro para 420 mμ con trayecto de 4-5 cm.
 - c). - Fotómetro de filtro con transmitancia máxima de 420 mμ y trayecto de 4 - 5 cm.

- Cronómetro
- Cucharilla de medición con capacidad de 0.2 - 0.3 ml.

REACTIVOS

- Solución acondicionadora
Se mezclan 50 ml de glicerina con una solución que contenga 30 ml de HCl conc, 300 ml de agua destilada, 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de cloruro de sodio.
- Cloruro de bario en cristales
- Solución patrón de sulfato
Se prepara una solución patrón de ácido sulfúrico, 1.00 ml = 0.10 mg de SO_4 . Se puede obtener esta solución diluyendo 10.41 ml de la solución valorada de H_2SO_4 0.02N usada para la determinación de alcalinidad, a un volumen de 100 ml con agua destilada.

PROCEDIMIENTO

En un matraz erlenmeyer de 250 ml se miden 100 ml de la muestra, o una porción alcuota adecuada diluida a 100 ml. Se agregan, exactamente, 5 ml de la solución acondicionadora y se mezcla en el aparato de agitación. Mientras se mantiene en agitación se agrega una cucharadita de cristales de cloruro de bario, y a partir de este instante, se cuenta el tiempo, agitándose exactamente por 1 minuto a velocidad constante.

Inmediatamente después de que termine el período de agitación, se vierte parte de la solución en la celda del fotómetro y se mide su turbiedad, a intervalos de 30 segundos, durante 4 minutos, generalmente se obtiene la turbiedad máxima dentro de los primeros 2 minutos, a partir de entonces las lecturas se mantienen constantes por 3 - 10 minutos. Se considera como turbiedad la correspondiente a la lectura máxima en el período de 4 minutos.

Se estima la concentración del sulfato en la muestra, comparando la lectura de turbiedad con una curva de calibración obtenida por el mismo procedimiento con las soluciones patrones de sulfato. Una gama apropiada de patrones es de 0 a 40 mg/l, del ion sulfato, en incrementos de 5 mg/l. Arriba de 40 mg/l disminuye la exactitud del método y las suspensiones de sulfato de bario pierden su estabilidad.

Se debe practicar una corrección por la turbiedad aparente de las muestras llevando testigos a los que no se agrega el cloruro de bario. Se deben comprobar las condiciones de estabilidad, llevando una muestra patrón -- con cada tres o cuatro muestras conocidas.

$$\text{mg/l de } SO_4 = \text{mg de } SO_4 \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

15.- OXIGENO DISUELTTO

El oxígeno disuelto, OD, es necesario en cantidades adecuadas para la vida de los peces y de otros organismos acuáticos; la concentración de OD de las aguas puede también relacionarse con la corrosividad de las aguas, con la actividad fotosintética y con el grado de septicidad. La determinación del OD es la base para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno DBO, por el procedimiento de diluciones.

En la determinación del OD interfieren varios compuestos y iones, y precisamente, las numerosas modificaciones al método básico de Winkler han tenido por objeto corregir esas interferencias. La selección del procedimiento exacto que se debe usar depende de la naturaleza de la muestra y de las interferencias que se tengan. La modificación de Alsterberg es la que elimina, con mayor efectividad, la interferencia que producen los nitritos, que es la interferencia más común en los efluentes tratados biológicamente y en las muestras incubadas de DBO.

La modificación de Rideal-Stewart, se usa en presencia de hierro ferroso; cuando la muestra contiene 5 mg/l, o más, de sales férricas, se agrega fluoruro de potasio como primer reactivo en la modificación de Alsterberg o después del tratamiento Rideal-Stewart para el hierro ferroso.

La modificación del álcali-hipoclorito se usa en presencia de sulfito, --tiosulfato, politionato, cloro libre o hipoclorito. Dejan mucho que desear la precisión y la exactitud de este método.

La modificación de la floculación con alumbre se usa en presencia de sólidos suspendidos que produzcan interferencias. La modificación de la floculación con sulfato de cobre y ácido sulfámico se aplica para el licor mezclado de lodos activados.

La modificación rápida de Theriault se aplica en presencia de materia orgánica que se oxide fácilmente al pH del tratamiento del álcali-yoduro. Para aguas negras domésticas no diluidas se debe usar bien sea esta modificación o la de Pomeroy-Kirschman-Alsterberg; esta última modificación también se debe aplicar para aguas que se encuentren sobresaturadas con oxígeno o que presenten un alto contenido orgánico.

Las muestras se toman en frascos de boca angosta, de tapón esmerilado, de 250 a 300 ml de capacidad. Son necesarias precauciones especiales para evitar el arrastre o la disolución del oxígeno atmosférico.

En el muestreo de líneas o tuberías a presión, se fija en la llave un tubo de vidrio o de caucho, que alcance hasta el fondo del frasco, y se permite que el frasco derrame dos o tres veces su volumen, antes de volverlo a tapar, sin dejar aprisionadas burbujas.

No debe existir demora en la determinación del OD en todas las muestras que presentan una demanda apreciable de yodo.

Si se usan las modificaciones Alsterberg, Rideal-Stewart ó Pomeroy-Kirschman-Alsterberg, se pueden preservar las muestras por 4 - 8 horas por la adición de 0.7 ml de H_2SO_4 conc y 1 ml de solución de nitrato de sodio --

(2 g de NaN_3 en 100 ml de agua destilada) al frasco del OD. Con esto se detiene la actividad biológica y se mantiene el OD, si el frasco se conserva a la temperatura de recolección o bien con sello hidráulico a una temperatura de 10 - 20°C. Tan pronto como sea posible se completa la secuela usando 2 ml de solución de MnSO_4 , 3 ml de la solución de álcali-yoduro y 2 ml de H_2SO_4 .

MODIFICACION DE ALSTERBERG

Se usa la modificación de Alsterberg para la mayor parte de las aguas negras, efluentes y corrientes, en especial si contienen más de 0.1 mg/l de nitrato y no más de 1 mg/l de Fe ferroso. No debe haber otros agentes reductores. Si se agrega 1 ml de solución de fluoruro antes de la acidulación y no hay demora en la titulación, también se puede aplicar el método en presencia de 100 - 200 mg/l de Fe férrico.

REACTIVOS

- Solución de sulfato manganoso

Se disuelven 480 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 400 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ó 364 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, se filtra y se diluye a 1 litro. Cuando se tenga incertidumbre sobre el contenido de agua de cristalización, se puede obtener una solución concentrada equivalente ajustando su densidad a un valor de 1.270 a 20°C. La solución de sulfato manganoso únicamente debe liberar huellas de yodo, cuando se agregue a una solución acidulada de yoduro de potasio.

- Reactivo de álcali - yoduro - azida

Se disuelven 500 g de NaOH ó 700 g de KOH y 135 g de NaI ó 150 g de KI en agua destilada y se diluye a 1 litro. A esta solución se agregan 10 g de NaN_3 disueltos en 40 ml de agua. Indistintamente se pueden usar las sales de sodio o de potasio. Este reactivo no debe producir coloración con el almidón, cuando se diluya y acidule.

- Acido sulfúrico conc. La concentración de éste ácido es aproximadamente 36N; por lo tanto, 1 ml equivale a unos 3 ml del reactivo álcali-yoduro-azida.

- Solución de almidón.

En un mortero se prepara una emulsión de 5 a 6 g de almidón soluble, con una pequeña cantidad de agua destilada. Se vierte esta emulsión en un litro de agua en ebullición, que se continúa hirviendo por unos minutos y se deja sedimentar por una noche. Se emplea el líquido sobrenadante que se preserva por la adición de 1.25 g de ácido salicílico por litro de unas cuantas gotas de tolueno.

- Solución madre de tiosulfato de sodio 0.1N

Se disuelven 24.82 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada recién hervida y enfriada y se diluye a 1 litro. Se preserva por la adición de 5 ml de cloroformo o 1 g de NaOH por litro.

- Solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025N

Se prepara bien sea por dilución de 250 ml de la solución madre de tiosulfato de sodio a 1000 ml, o bien por disolución de 6.205 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada recién hervida y enfriada y se diluye a 1000 ml. La solución valorada de tiosulfato de sodio se puede preservar por la adición de 5 ml de cloroformo o de 0.4 g de NaOH por litro. La solución valorada de tiosulfato de sodio exactamente 0.025N, equivale a 0.200 mg de OD por 1 ml.

Se titula con:

a).- Solución valorada de biyodato de potasio 0.025N.

Una solución madre de concentración equivalente a la solución de tiosulfato 0.1N, contiene 3.240 g/l de $\text{KI}(\text{IO}_3)_2$. La solución de biyodato equivalente al tiosulfato 0.025N contiene 0.8124 g/l de $\text{KI}(\text{IO}_3)_2$ y se puede preparar por dilución de 250 ml de la solución madre a 1 litro, en un matraz aforado.

Titulación:

Se disuelven unos 2 g de KI exento de yodato, en un matraz erlenmeyer con 100 a 150 ml de agua destilada; se agregan 10 ml de H_2SO_4 1 + 9, y a continuación exactamente 20 ml de la solución valorada de biyodato. Se diluye a 200 ml y se titula el yodo liberado con la solución de tiosulfato, agregando el almidón hacia el final de la titulación, cuando se alcanza un color paja pálido. Se deben necesitar exactamente 20 ml de la solución de tiosulfato 0.025N cuando las soluciones en comparación son de igual concentración. Es conveniente que la solución se ajuste exactamente 0.025N.

b).- Solución valorada de dicromato de potasio 0.025N

El biyodato se puede sustituir por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Una solución equivalente al tiosulfato de sodio 0.025N, contiene 1.226 g/l de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El dicromato de potasio se debe secar previamente a 103°C por 2 horas. La solución se debe preparar en matraz aforado.

Titulación:

Se procede en la misma forma que con el biyodato, con la diferencia de que se usan 20 ml de la solución valorada de dicromato. Se coloca en la obscuridad por 5 minutos, se diluye a unos 400 ml y se titula con el tiosulfato 0.025N.

- Reactivo especial de solución de fluoruro de potasio

Se disuelven 40 g de $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se diluye a 100 ml.

PROCEDIMIENTO

En el mismo frasco de 250-300 ml en que se recolectó, se agregan a la muestra 2 ml de la solución de sulfato manganeso y después, 2 ml del reactivo de álcali-yoduro-azida, haciendo varias adiciones bien abajo de la superficie del líquido; se vuelve a colocar el tapón, con todo cuidado para excluir las burbujas, y se mezcla varias veces por inversión. Cuando se sedimenta el precipitado, dejando un líquido claro sobrenadante sobre el floculo de hidróxido de manganeso; se apita de nuevo. Con agua de mar, es necesario un período de contacto de 10 minutos con el precipitado.

Cuando la sedimentación ha progresado lo suficiente para que se tengan, cuando menos, 100 ml de líquido sobrenadante, se destapa cuidadosamente el frasco y se agregan, en seguida, 2 ml de H_2SO_4 conc dejándolo que el ácido escurra por el cuello del frasco, se vuelve a tapar y se mezcla por inversión, hasta que la disolución se completa; el yodo liberado se debe encontrar uniformemente distribuido en la solución, antes de tomar la porción necesaria para la titulación. El volumen que se tome para titulación debe corresponder a 200 ml de la muestra original, después de aplicar una corrección por la pérdida de muestra debida al desplazamiento provocado por los reactivos. Por ejemplo, cuando en un frasco de 300 ml se agregan 4 ml (2 ml de cada uno) de los reactivos de sulfato manganeso y de álcali-yoduro-azida, el volumen que se toma para la titulación debe ser:

$$200 \times 300 / 300 - 4 = 203 \text{ ml}$$

Se titula con tiosulfato 0.025 N hasta un color paja pálido, se agregan 1 - 2 ml de la solución de almidón recientemente preparada y se continúa la titulación hasta la primera desaparición del color azul; si se sobrepasa el vire, la muestra se debe retitular con solución de biyodato 0.025N, que se agrega a gotas, o también se puede proceder agregando un nuevo volumen definido de la muestra verificando las correcciones necesarias. Se deben despreciar las recoloraciones subsecuentes que se presenten, que se pueden deber al efecto catalítico de los nitritos o a huecillas de sales férricas, que no han formado complejos con el fluoruro.

CALCULO

Como 1 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.025N es equivalente a 0.2 mg de OD, si se titula un volumen equivalente a 200 ml de la muestra original, cada mililitro de tiosulfato que se consume es igual a 1 mg/l de OD.

Si se desea expresar los resultados en ml de oxígeno gaseoso, a 0°C y 760 mm de presión, se multiplica el valor del OD, en mg/l por 0.698.

Para expresar los resultados en la proporción de saturación a la presión

atmosférica de 760 mm, se pueden usar los datos de solubilidad del oxígeno que se presentan en la tabla No. 30 del capítulo IV; al calce de la misma se encuentran las fórmulas para corregir las solubilidades a presiones barométricas distintas de las del nivel del mar.

La solubilidad del OD en agua destilada, a cualquier presión barométrica, P (en mm de Hg), a una temperatura, t°C, y a una presión de vapor saturado, u (en mm de Hg), correspondiente a esa temperatura t, se puede calcular por la fórmula:

$$\text{ml/l de OD} = (P - u) \times 0.678 / 35 + t$$

para temperaturas entre 0°C y 30°C, y por la fórmula

$$\text{ml/l de OD} = (P - u) \times 0.827 / 49 + t$$

para temperaturas entre 30°C y 50°C.

MODIFICACION DE RIDEAL-STEWART

La modificación de Rideal-Stewart se debe usar únicamente en muestras que contengan fierro ferroso.

El efecto de las altas concentraciones de fierro férrico (hasta de varios cientos de miligramos por litro), como las que se presentan en las aguas ácidas de minas, se puede superar por la adición de 1 ml de fluoruro de potasio y nitruro, si la titulación final se verifica inmediatamente después de la acidulación.

Esta modificación no es efectiva para la oxidación de sulfitos, tiosulfatos y politionatos, ni de la materia orgánica de las aguas negras; en muestras que contengan 0.25% en volumen de los desechos de los digestores de la manufactura de la pulpa de papel al sulfito, los errores pueden llegar hasta 7 - 8 mg/l de OD. Con muestras de esta naturaleza, se puede tener una exactitud aproximada por el tratamiento preliminar con la modificación del álcali-hipoclorito; en el mejor de los casos, sin embargo, se tienen resultados con deficiencias hasta de 1 mg/l, en muestras que contengan 0.25% de desechos del digestor.

REACTIVOS

Son necesarios todos los reactivos del método de la modificación de Alsterberg y además los siguientes:

- Solución de permanganato de potasio
Se disuelven 6.3 g de K^+MnO_4^- en agua destilada, diluyéndose a 1 litro.
- Solución de oxalato de potasio
Se disuelven 2 g de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada. Un ml de esta solución es suficiente para reducir, aproximadamente, 1.1 ml de la solución de permanganato.

PROCEDIMIENTO

Se agregan a la muestra, en el mismo frasco de 250 - 300 ml en que se recolectó, exactamente 0.7 ml de H_2SO_4 conc seguido de 1 ml de solución de KNO_3 y de 1 ml de solución de fluoruro de potasio. Se tapa y se mezcla por inversión. Es esencial que no se agregue más de 0.7 ml de H_2SO_4 conc como paso inicial del pretratamiento, por lo que se recomienda verificar la adición con una pipeta de 1 ml, graduada de 0.1 ml. La cantidad de permanganato que se adicione debe ser suficiente para dar una coloración violeta, que persista por 5 minutos: si el color del KNO_3 desaparece en menos tiempo, se agrega KNO_3 adicional, pero evitando un gran exceso. Se elimina completamente el color del permanganato por la adición de 0.5- a 1 ml de solución de oxalato de potasio; se mezcla y se deja reposar en la obscuridad (la reacción se verifica más fácilmente en la obscuridad) - Como un exceso de oxalato produce resultados deficientes, es necesario -- que únicamente se agregue la cantidad de oxalato que decolore por completo el permanganato, sin que se tenga un exceso de más de 0.5 ml; la decoloración ocurre en 2 - 10 minutos. Si es imposible la decoloración de la muestra sin aplicar un gran exceso de oxalato, es de escaso valor el resultado del OD.

A partir de este punto el procedimiento sigue paralelamente el desarrollo del método anterior. Se agregan 2 ml de la solución de sulfato manganoso, seguidos por 3 ml del reactivo de álcali-yoduro-azida. Se tapa, se mezcla y se deja sedimentar el precipitado; se vuelve a mezclar por 20 -- segundos, y de nuevo se deja sedimentar el precipitado, acidulándose finalmente con 2 ml de ácido sulfúrico conc.

Cuando a un frasco de muestra de 300 ml se agregan 0.7 ml de ácido, 1 ml de permanganato, 1 ml de oxalato, 2 ml de sulfato manganoso y 3 ml de solución de álcali-yoduro-azida (o un total de 7.7 ml de reactivos), el volumen de muestra que se toma para titulación se calcula en la forma siguiente:

$$200 \times 300 / 300 - 7.7 = 205 \text{ ml}$$

Esta corrección entraña un pequeño error, pues la solución de permanganato está casi saturada con OD, y con 1 ml de la misma, se agregan 0.008 mg de O_2 al frasco de OD. Sin embargo, como la precisión del método (desviación normal = 0.06 ml de solución de tiosulfato = 0.012 mg de O_2) es 50% mayor que este error, no es necesario complicar más la corrección del volumen. Cuando rutinariamente se demanda mayor cantidad de permanganato, se debe usar una solución varias veces más concentrada, para que con 1 ml se satisfaga la demanda de permanganato.

MODIFICACION DEL ALCALI-HIPOCLORITO

Se usa esta modificación para muestras que contengan sulfitos, tiosulfatos, y politionatos y también se adapta a muestras que contengan cantidades apreciables de cloro libre o hipocloritos. En este último caso, se tratan las muestras con sulfito de sodio, en presencia de yoduro de potasio, y se omite el primer paso de la modificación, pues los agentes oxidantes de la muestra se reducen en solución ácida con sulfito de sodio; sin embargo, no se debe tener confianza en que este método conduzca a resultados exactos.

REACTIVOS

Se necesitan todos los reactivos formulados en la modificación de Alsterberg y además los siguientes:

- Solución álcali-hipoclorito NaOCl 2N.

Se puede preparar esta solución haciendo pasar cloro gaseoso a través de una solución de NaOH 2.1N, con enfriamiento, hasta que una porción de prueba, de 1 ml de tal solución, requiera alrededor de 20 ml de solución de tiosulfato 0.1N para neutralizar el yodo liberado, por acidulación, en presencia de un yoduro. Se usa únicamente el líquido claro sobrenadante, después de sedimentación. También se puede preparar esta solución con sales comerciales de hipoclorito de sodio, en lugar del hipoclorito de sodio puro, o con soluciones comerciales del mismo. Su concentración se debe comprobar cada semana.

- Solución de yoduro 1N

Se disuelven 17 g de KI ó 15 g de NaI en agua destilada, diluyéndose a 100 ml. Esta solución se puede preservar por la adición de 1 ml de NaOH 1N por cada 100 ml de solución.

- Solución de sulfito de sodio 0.1N

Se disuelven 6.3 g de Na_2SO_3 ó 12.6 g de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, diluyéndose a 1 litro. Esta solución se oxida rápidamente en el aire y, por lo tanto, no se deben usar soluciones de más de una semana, a no ser que previamente se compruebe que han perdido menos del 20% de su concentración.

- Acido sulfúrico 1 + 9.

PROCEDIMIENTO

Se agregan a la muestra, contenida en el frasco de 250 - 300 ml, 0.2 ml ó suficiente solución álcali-hipoclorito para oxidar el sulfito, evitando un gran exceso. Se mezcla, por inversión, durante 20 ó 30 segundos, se agrega 1 ml de solución de yoduro, y a continuación, 1 ml o más de H_2SO_4 1 + 9 hasta que se encuentre ácida la solución. Se mezcla por inversión y se neutraliza el yodo liberado con Na_2SO_3 0.1N, usando 0.2 ml de almidón co-

no indicador intemo. Se restaura el color azul con porciones de 0.1 ml de solución de biyodato de potasio 0.1N y se continúa el tratamiento con la modificación de Alsterberg, agregando 2 ml de solución de sulfato manganeso, 3 ml de solución de álcali-yoduro-azida, y después de la precipitación del hidróxido de manganeso acidulando con 2 ml de ácido sulfúrico. Se titula un volumen equivalente a 200 ml de la muestra original.

MODIFICACION DE LA FLOCULACION CON ALUMBRE

Las muestras con un alto contenido de sólidos, en suspensión pueden absorber cantidades apreciables de yodo en solución ácida. Se puede eliminar esta interferencia por floculación con alumbre.

REACTIVOS

Se necesitan todos los reactivos formulados en el método de Alsterberg y además los siguientes:

- Solución de alumbre

Se disuelven 10 g de sulfato de aluminio y potasio, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ en agua destilada y se diluye a 100 ml.

- Solución de hidróxido de amonio concentrado.

PROCEDIMIENTO

Se toma la muestra en un frasco de tapón esmerilado de 500 - 1000 ml de capacidad, teniendo durante el muestreo las mismas precauciones que con las muestras regulares de OD. Se agregan 10 ml de la solución de alumbre, seguidos por 1 ó 2 ml de NH_4OH conc, se tapa y se invierte suavemente por unos 60 segundos, se deja sedimentar, por reposo, durante unos 10 minutos y se sifonea el líquido que sobrenada a un frasco de OD de 250 - 300 ml de capacidad hasta que derrame; se debe evitar la aereación, manteniendo sumergido el sifón en todo tiempo. Se continúa el tratamiento de la muestra, bien sea por el método de Alsterberg o por una modificación adecuada según sea necesario.

MODIFICACION DE LA FLOCULACION CON SULFATO DE COBRE Y ACIDO SULFAMICO

Se usa esta modificación con floculos biológicos, tales como los de las mezclas de lodos activados, que presentan una alta velocidad de utilización del oxígeno.

REACTIVOS

Se necesitan todos los reactivos requeridos por el método de Alsterberg además de los siguientes:

- Solución inhibidora de sulfato de cobre-ácido sulfámico
32 g de $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$, se disuelven en 475 ml de agua destilada, sin calentamiento. Se disuelven separadamente 50 g de sulfato de cobre ----- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua. Se mezclan las dos soluciones y se les agregan 25 ml de ácido acético glacial.

PROCEDIMIENTO

A un frasco de tapón esmerilado, de 1/4 de galón o de 1 litro, se le agregan 10 ml del inhibidor de sulfato de cobre-ácido sulfámico. Se inserta el frasco en un muestreador especial, diseñado en forma tal que el frasco se llene por cerca del fondo y que únicamente derrame del 25 al 50% de la capacidad del frasco. Se toma la muestra, se tapa, se mezcla por inversión y se permite que se sedimenten los sólidos suspendidos, sifoneando el líquido claro sobrenadante a un frasco para OD, de 250 - 300 ml. Se continúa el tratamiento de la muestra, tan rápidamente como sea posible, por el método de Alsterberg o por una modificación apropiada.

MODIFICACION RAPIDA DE THERIAULT

Es aplicable la modificación de Theriault a muestras que contengan sustancias orgánicas, que se oxiden fácilmente en solución muy alcalina, o que se oxiden por el yodo libre en solución ácida, lo mismo que a aguas negras domésticas.

REACTIVOS

Son necesarios todos los reactivos del método de Alsterberg.

PROCEDIMIENTO

A la muestra, recolectada en la forma usual, se agregan 2 ml de la solución de sulfato manganoso, y a continuación 2 ml del reactivo de álcali-yoduro-azida. Se tapa y se mezcla por inversión durante unos 20 segundos. Inmediatamente, antes de que se sedimente el precipitado, se agregan 2 ml de ácido sulfúrico conc, se titula el volumen equivalente a 200-ml de la muestra original, en la forma establecida en el método de Alsterberg.

MODIFICACION DE POMEROY-KIRSCHMAN-ALSTERBERG

Se aplica esta modificación a muestras que contengan más de 15 mg/l de - OD, o que tengan un alto contenido de materia orgánica, como las aguas -

nepras domésticas. Con esta modificación se emplea una solución de álcali-yoduro-azida que es 6N al yoduro de sodio y 10N al hidróxido de sodio; esta solución es casi una solución saturada de los dos reactivos y provee suficiente yoduro para muestras ricas en oxígeno; no puede usarse el KI por su limitada solubilidad. Con la mayor concentración de yoduro en este reactivo, se tienen como ventajas reducir las interferencias por la materia orgánica, reducir las pérdidas de yodo libre a la atmósfera, y finalmente, proporcionar un vire más preciso en la titulación.

REACTIVOS

Se necesitan todos los reactivos del método de Alsterberg, con excepción del reactivo de álcali-yoduro-azida que se sustituye por el siguiente:

- Solución álcali-yoduro-azida

Se disuelven 400 g de NaOH en 500 ml de agua destilada hervida y enfriada, se enfría ligeramente y se disuelven, a continuación, 900 g de NaI en la solución caústica. Se disuelven 10 g de NaN_3 en 40 ml de agua, que se agregan a la solución anterior, llevándose por dilución a 1 litro, si fuere necesario, pues el volumen final es generalmente un poco mayor de 1 litro, por la alta concentración de las sales disueltas. La cantidad de NaI es suficiente para la determinación hasta de 40 mg/l de OD.

PROCEDIMIENTO

A la muestra, recolectada en la forma usual, se agregan 2 ml de la solución de sulfato manganoso, seguidos por 2 ml de la solución álcali-yoduro-azida. Se tapa, se mezcla por inversión, se deja sedimentar el precipitado y se agregan 1.5 ml de ácido sulfúrico conc, mezclándose y titulándose un volumen equivalente a 200 ml de la muestra original, en la forma que se indica en el método de Alsterberg.

METODO ELECTROMETRICO

Este método para determinar el OD se recomienda para aquellas muestras que contienen materiales que interfieren en el método de Winkler modificado, tales como sulfitos, tiosulfato, mercaptanos, cloro libre, hipocloritos, sustancias orgánicas fácilmente hidrolizables en soluciones alcalinas, color intenso o turbiedad, flóculos biológicos, etc.

Es también recomendado como un sustituto del método de Winkler en monitoreo de corrientes, lagos y desembocaduras, donde se desea obtener un registro continuo del contenido de oxígeno disuelto.

Existen dos tipos de instrumentos, el polarográfico y el galvánico, que aunque sus características de operación son similares, se basan en principios diferentes.

El instrumento consta de 2 partes principales, el monitor y el electrodo. El primero es el encargado de correlacionar la corriente eléctrica o potencial generada en el electrodo a sus respectivas concentraciones de oxígeno disuelto. El electrodo consta de 3 partes principales:

Membrana selectiva de las moléculas de oxígeno

Elemento sensor al oxígeno (ánodo y cátodo)

Solución electrolítica

en donde se lleva a cabo una serie de reacciones electroquímicas de óxido-reducción, las cuales generan diferentes potenciales eléctricos.

Este medidor electrónico es calibrado en las escalas convenientes (0 a 10), 0 a 15, 0 a 20 mg/l con una exactitud de 0.05 mg/l.

DETERMINACION DE CONSTITUYENTES ORGANICOS

- 1.- Demanda Bioquímica de Oxígeno
- 2.- Carbono Orgánico Total
- 3.- Demanda Química de Oxígeno
- 4.- Nitrógeno Amiacal
- 5.- Nitritos
- 6.- Nitratos
- 7.- Fosfatos
- 8.- Sulfuros
- 9.- Grasas, Aceites y Ceras

El análisis de materia orgánica en aguas y aguas de desecho pueden ser clasificadas dentro de dos tipos generales de mediciones:

Aquellas que expresen la cantidad total de materia orgánica presente y las que la expresen fraccionadamente en términos generales pero que sumadas den el total.

Aquellas que son específicas para compuestos individuales. Ambos tipos de análisis se presentan en esta sección.

Los métodos para carbono total, demanda química de oxígeno y carbono -- por extractos con cloroformo son utilizados para determinar la cantidad de carbono total presente.

La mayor parte de la materia orgánica puede ser determinada por medio de la demanda bioquímica de oxígeno, la cual es un índice de la materia orgánica presente degradable biológicamente, así como grasa y aceite, la cual representa la materia extraíble de una muestra con un solvente no polar.

Ejemplos de pruebas específicas para compuestos orgánicos definidos o para grupos de compuestos son las determinaciones para pesticidas, fenoles, y detergentes sintéticos.

Los análisis de materia orgánica se hacen para evaluar los efectos posibles sobre la salud de los consumidores de agua, para evaluar la eficiencia de una planta de tratamiento y asegurar la calidad de las aguas residuales.

El muestreo, el tratamiento de campo, la preservación, y el almacenamiento de las muestras tomadas para el análisis de materia orgánica, se dan en detalle en la introducción de cada uno de los métodos expuestos en esta sección.

Generalmente el análisis inmediato es preferible ya que los preservativos generalmente intervienen en las pruebas.

1.- DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO).

La demanda de oxígeno de las aguas negras, efluentes de las plantas de tratamiento de aguas negras, aguas contaminadas y desechos industriales se debe a tres clases de materiales:

- a).- Materiales orgánicos carbonosos, que se aprovechan como una fuente de nutrientes por los organismos aerobios
- b).- Materiales nitrogenados oxidables, que se derivan de los compuestos de nitrito, amoníaco y nitrógeno orgánico, que sirven de nutrientes a bacterias específicas, como Nitrosomonas y Nitrobacter
- c).- Ciertos compuestos químicos reductores (hierro ferroso, sulfito y-sulfuro), que reaccionan con el oxígeno molecularmente disuelto.

En las aguas domésticas, crudas y sedimentadas la mayor parte de la demanda de oxígeno se debe a la primera clase de materiales y se determina por la prueba de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) que se describe más -- adelante. En efluentes que han sufrido un tratamiento biológico, una -- proporción de consideración de la demanda de oxígeno se puede deber a la oxidación de los compuestos de la clase b).- que también se incluyen en -- la prueba de la DBO. Los materiales existentes de la clase c).- pueden no quedar incluidos en la prueba de la DBO, a no ser que la prueba se base sobre el dato calculado del oxígeno disuelto inicial. Se ha de tomar en consideración que los compuestos de las tres clases influyen, directamente, sobre el balance de oxígeno de la corriente receptora y que se deben considerar en la descarga de un desecho a tal corriente.

Si el desecho consistiera únicamente en agua negra doméstica, cruda o trá tada, sería muy simple la medición de la carga de oxígeno sobre la corriente receptora; por desgracia, este no es el caso usual, pues la mayor parte de los desechos son de naturaleza compleja y pueden contener compuestos orgánicos poco susceptibles de una oxidación biológica. Cuando existen tales compuestos, los métodos usuales de inoculación e incubación por el período normal de 5 días no ponen de manifiesto el efecto que esos desechos puedan ejercer en algún lugar, aguas abajo del punto de descarga. La estabilización completa de un desecho determinado puede exigir un período de incubación demasiado prolongado para propósitos prácticos. Por esta razón se ha aceptado como normal el período de 5 días; sin embargo, para ciertos desechos industriales puede llegar a ser recomendable que se determine su curva de oxidación. La conversión de los datos de un período de incubación a otro de distinta duración, sólo se puede verificar mediante dichos estudios especiales. Los estudios recientes han demostrado que la velocidad exponencial de la oxidación carbonosa (k) a 20°C, rara vez tiene un valor de 0.1, sino que puede variar de menos de la mitad a más del doble de este valor. Por esto, generalmente es imposible calcular la demanda carbonosa final (L) de una muestra, a partir de los valores de la DBO a los 5 días de incubación, a no ser que se haya determina

do el valor de k en el agua negra, desecho o agua corriente en consideración.

APARATOS

- Frascos de incubación, de 250 - 300 ml de capacidad, con tapón esmerilado. Los frascos deben limpiarse con un buen detergente y se han de enjuagar y escurrir cuidadosamente antes de usarlos. Como una precaución contra la introducción del aire al frasco, durante la incubación, se recomienda el sello hidráulico. Se pueden tener sellos hidráulicos satisfactorios invirtiendo el frasco en un baño de agua o vertiendo agua en las bocas cónico-invertidas de los frascos especiales para la DBO.
- Incubadora de aire o baño maría
Con control termostático a $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Se debe excluir completamente la luz, para evitar que las algas produzcan OD en la muestra.

REACTIVOS

- Agua destilada
El agua que se use para la preparación de las soluciones y para el agua de dilución debe ser de la más alta calidad, destilada en alambiques de cristal o con refrigerantes de estaño; debe contener menos de 0.01 mg/l de Cu y debe estar exenta de cloro, cloraminas, alcalinidad caústica, sustancias orgánicas o ácidos.
- Solución amortiguadora de fosfato
Se disuelven 8.5 g de KH_2PO_4 , 21.75 g de K_2HPO_4 , 33.4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 1.7 g de NH_4Cl en unos 500 ml de agua destilada, diluyéndose a 1 litro. El pH de esta solución amortiguadora debe ser de 7.2, sin ajuste alguno. Si el agua de dilución se conserva en el incubador, la solución amortiguadora se agrega justamente antes de usar el agua de dilución.
- Solución de sulfato de magnesio
Se disuelven 22.5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se diluye a 1 litro.
- Solución de cloruro de calcio
Se disuelven 27.5 g de CaCl_2 anhidro en agua destilada y se diluyen a 1 litro.
- Solución de cloruro férrico
Se disuelven 0.25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se diluyen a 1 litro.
- Soluciones de ácidos ó álcalis 1.0N
Para la neutralización de las muestras de desechos que sean caústicas ó ácidas.

- Solución de sulfito de sodio 0.025N
Se disuelve 1.575 g de Na_2SO_3 anhidro en 1000 ml de agua destilada. Esta solución no es estable y se debe preparar el día que se vaya a usar.

- Inóculo

En la determinación de la DPO es un factor importante la selección del inóculo adecuado. En muchos casos, particularmente en desechos de industrias alimenticias, se puede lograr un inóculo satisfactorio con el líquido sobrenadante de aguas negras domésticas que previamente se ha mantenido por 24-36 horas a 20°C.

Muchos desechos industriales contienen compuestos orgánicos que no son susceptibles de ser oxidados por los inóculos de aguas negras domésticas. En estos casos, el operador puede usar un inóculo que prepare por cultivos de tierras o suelos, puede aclimatar un inóculo que haya cultivado en el laboratorio o puede recurrir al agua de la corriente receptora, tomada abajo del punto de descarga del desecho particular; las dos últimas son las mejores posibilidades. Las aguas receptoras que se usen como fuente del inóculo tienen que conducir sin duda, a las mejores estimaciones del efecto de un desecho sobre tal agua, pero se deben recolectar en un punto en que se tenga en pleno desarrollo una biota capaz de utilizar como nutriente el compuesto orgánico particular del desecho; en algunos casos, esto puede significar que la recolección del inóculo se debe hacer muchos kilómetros aguas abajo del punto de descarga, lo cual puede no ser práctico. Con la heterogeneidad de desechos que no son susceptibles de una fácil oxidación biológica, es comúnmente más práctico preparar en el laboratorio un inóculo aclimatado. Para esto, el agua negra o el agua de la corriente receptora se aerea y se alimenta con pequeños incrementos diarios del desecho particular, lo mismo que con aguas negras frescas, hasta que se logra un inóculo satisfactorio.

PROCEDIMIENTO

Preparación del agua de dilución

El agua destilada que se use para este propósito se debe conservar en --- frascos con tapones de algodón, por un tiempo suficiente para que se saturare con O_2 . También se puede aerear el agua, bien sea agitando un frasco parcialmente lleno o por medio de una corriente de aire comprimido. Se debe usar agua destilada de la más alta pureza y a una temperatura tan cercana a 20°C como sea posible. En un frasco adecuado se vierte el volumen deseado de agua destilada, se agrega 1 ml de cada uno de las soluciones amortiguadoras de fosfato, de sulfato de magnesio, de cloruro de calcio y de cloruro férrico por cada litro de agua.

Inoculación

Si es necesario, se inocula el agua de dilución con el inóculo que se haya encontrado más satisfactorio para el desecho particular en estudio. - Solamente por experiencia previa se puede conocer la cantidad real de inóculo que se debe agregar por unidad de volumen. El agua de dilución inoculada se debe usar el mismo día en que se inocule.

Pretratamiento

a).- Muestras que contengan acidez o alcalinidad caústica

Se neutralizan a un pH aproximado de 7.0 con NaOH ó H_2SO_4 1N utilizando bien sea un medidor de pH o el azul de bromotimol como indicador externo. Al preparar la menor dilución de la muestra, no debe sufrir alteración el pH del agua de dilución inoculada.

b).- Muestras que contengan compuestos de cloro residual

Con frecuencia, si las muestras se dejan reposar por 1 ó 2 horas, se disipa el cloro residual y entonces se puede preparar la dilución de la DBO, con el agua de dilución debidamente inoculada. Los residuos más altos de cloro en muestras neutralizadas se deben eliminar por la adición de sulfito de sodio; la cantidad apropiada de Na_2SO_3 se determina en una porción de 100 - 1000 ml, a la cual se agregan 10 ml de ácido acético 1 + 1 ó de H_2SO_4 1 + 50 y a continuación, 10 ml de solución de KI al 10%, titulándose con Na_2SO_3 0.025N al vire del indicador de almidón; al volumen conveniente de muestra se agrega la cantidad de Na_2SO_3 que se calcule por la prueba anterior, se mezcla se deja reaccionar por 10 - 20 minutos y se comprueba el resultado de la decloración. Se preparan las diluciones para la DBO con el agua de dilución normal e inoculada.

c).- Muestras que contengan otras sustancias tóxicas

Las muestras de algunos desechos industriales, como por ejemplo, los de electrodeposición de metales, necesitan con frecuencia de estudios y tratamientos especiales.

d).- Muestras sobresaturadas con OD

En los meses de invierno, o en localidades con activas proliferaciones de algas, las muestras pueden contener más de 9.17 mg/l de OD a 20°C. Para evitar pérdidas de oxígeno durante su incubación, se debe reducir el OD al punto de saturación, llevando a la muestra a una temperatura de 20°C en un frasco parcialmente lleno y agitándola vigorosamente, o bien haciendo pasar una corriente de aire comprimido.

Técnica de dilución

Se verifican varias diluciones de la muestra preparada para que, por incubación, se obtengan los abatimientos necesarios.

Se sugieren las siguientes diluciones: 0.0 - 1.0 % para desechos industriales concentrados; 1 - 5 % para aguas negras crudas o sedimentadas; 5 - 25 % para efluentes oxidados; y 25 - 100 % para aguas fluviales contaminadas.

a).- Se sifonea cuidadosamente el agua normal de dilución, inoculada si es necesario, a una probeta graduada de 1000 - 2000 ml de capacidad, llenándola hasta la mitad sin arrastrar aire. Se agrega la muestra, cuidadosamente mezclada, en la cantidad necesaria para obtener la dilución que se desee, y se acaba de diluir hasta el nivel apropiado con el agua de dilución. Se mezcla bien con un agitador de tipo émbolo, evitando el arrastre de aire. Se sifonea la dilución mezclada a dos frascos para DBO, uno para incubación y el otro para la determinación del OD inicial en la mezcla; se tapa herméticamente y se incuba por 5 días a 20°C. Los frascos de DBO deben tener un sello hidráulico, bien sea por inversión en una charola con agua o usando el cierre hidráulico de los frascos especiales. Las siguientes diluciones, de menor concentración, se preparan en la misma forma, o bien se agrega agua de dilución a la porción no consumida de la dilución precedente.

b).- La técnica de dilución se simplifica mucho cuando se tienen frascos de capacidad conocida, en los que se pipeten directamente los volúmenes apropiados de muestra, por medio de pipetas volumétricas de punta alargada, llenándose el frasco con suficiente agua de dilución para que se pueda insertar el tapón sin dejar burbujas.

Las diluciones mayores de 1:100 se deben verificar diluyendo el desecho en un matraz aforado, antes de que se agregue a los frascos de incubación para la dilución final.

Determinación del OD

Si la muestra representa el 1% o más, de la dilución de DBO más baja, se determina el OD en la muestra sin diluir; por lo general, se omite esta determinación en aguas negras y efluentes sedimentados, en los que se conoce que el OD es prácticamente nulo. Con muestras que tengan una demanda inmediata de oxígeno, se debe usar un OD inicial calculado, puesto que tal demanda representa una carga para la corriente receptora.

Incubación

El testigo de agua de dilución y las muestras diluidas se incuban por 5 días a 20°C. Al finalizar este período se determina el OD en las muestras incubadas y en el testigo, aplicando la modificación de Alsterberg al nitruro, del método de Winkler, aunque puede ser necesario aplicar otras modificaciones en casos especiales.

Se consideran de mayor confianza aquellas diluciones que presentan un OD residual mínimo de 1 mg/l y un abatimiento de 2 mg/l, cuando menos.

Corrección por el inóculo

Si se ha inoculado el agua de dilución, se determina el abatimiento del oxígeno del inóculo llevando una serie separada de diluciones del inóculo y seleccionando aquellas que en 5 días conduzcan a un abatimiento del 40-70% del oxígeno. Uno de estos abatimientos se usa para calcular la corrección debida a la pequeña cantidad de inóculo en el agua de dilución. No se emplea el testigo inoculado para la corrección por el inóculo, porque el testigo de agua de dilución inoculada, incubado por 5 días, está sujeto a una oxidación errática debida a la muy alta dilución del inóculo, que no es característica de la muestra inoculada.

Control del agua de dilución

Se llenan dos frascos para DBO con el agua de dilución sin inocular. Uno de ellos se tapa y se incuba, mientras que en el otro se determina el OD antes de la incubación. Los resultados del OD en estos dos frascos se usan como una comprobación tosca de la calidad del agua de dilución sin inoculación.

El abatimiento que se obtenga no se debe aplicar para corregir el testigo y dicho abatimiento no debe ser mayor de 0.2 ml, y de preferencia, de 0.1 ml.

Comprobación con glucosa-ácido glutámico

La prueba de la DBO es un procedimiento de ensayo "in vivo", y en consecuencia, los resultados que se obtengan serán afectados por la presencia de sustancias tóxicas o por el empleo de un inóculo impropio. La experiencia ha demostrado que las aguas destiladas se encuentran a menudo contaminadas con sustancias tóxicas, más frecuentemente con cobre, y que algunos inóculos de aguas negras son relativamente inactivos; por ende, los resultados que se obtengan han de ser bajos.

Periódicamente se deben comprobar tanto la calidad del agua de dilución, como la efectividad del inóculo y la técnica del químico, usando compuestos orgánicos puros de los que se conoce su DBO o en los que se puede determinar. Si en un desecho determinado se ha identificado debidamente un compuesto orgánico particular, éste puede servir muy bien para controlar el inóculo que se use.

Para el mismo propósito se han sugerido varios compuestos orgánicos, como la glucosa y el ácido glutámico, y para trabajos generales con la DBO, tiene ciertas ventajas una mezcla de éstos (150 mg/l de cada uno). Se debe comprender que la glucosa tiene una velocidad de oxidación excepcional

DB02 ✓

mente alta y variable con inóculos relativamente simples; cuando se usa el ácido glutámico se estabiliza la velocidad de oxidación y es similar a la que se obtiene con muchos desechos municipales (velocidad exponencial -- 0.16 - 0.19).

En casos excepcionales, para comprobar la eficacia de un inóculo particular, la mejor selección puede ser un consorcio determinado de un desecho-particular.

La solución patrón de glucosa debe producir una DBO de 224 ± 10 mg/l y la solución patrón de ácido glutámico debe producir una DBO de 217 ± 10 mg/l. Cualquier discrepancia importante de estas cifras, debe suscitar duda sobre la calidad del agua destilada o sobre la viabilidad del material inoculado. Más aún, si se encuentra una variación mayor de 20 - 22 mg/l, en más del 5% de las observaciones, se debe mejorar concienzudamente la técnica operativa.

Para comprobar el agua de dilución, el material del inóculo y la técnica del analizador, se prepara una solución patrón que contenga 150 mg/l de glucosa y 150 mg/l de ácido glutámico, ambos de calidad analítica y secados previamente a 103°C por 1 hora. Se pipetea 5 ml de esta solución en frascos calibrados de incubación, se llenan con el agua de dilución -- inoculada y se incuban con el control de inóculo, a 20°C por 5 días. -- Partiendo de la base de un patrón primario mixto, que contenga 150 mg/l de cada una de las sustancias glucosa y ácido glutámico, la DBO en 5 días varía en magnitud según el tipo de inóculo y la precisión varía con la calidad del inóculo, como se muestra en la tabla No. 31 del Capítulo IV.

Excepto en los casos de aguas fluviales oxidadas y de efluentes oxidados, un valor bajo de la corrección por el inóculo da por resultado una des---viación normal apreciablemente más alta. Se debe comprobar cada lote de inóculo para determinar cuál es la cantidad necesaria para obtener la mayor precisión. Si los resultados difieren apreciablemente de los que se muestran en la tabla No. 31, es dudosa la calidad de la técnica operativa.

DEMANDA INMEDIATA DE OXIGENO DISUELTO

Las sustancias oxidables por el oxígeno molecular, tales como hierro ferroso, sulfito y sulfuro, lo mismo que el aldehído, imponen una carga en la corriente receptora, que se debe tomar en consideración. Se puede -- determinar la demanda total de oxígeno de un sustrato de esta naturaleza bien sea usando el OD inicial calculado o aplicando la suma de la demanda inmediata de oxígeno disuelto (DIOD) y la DBO en 5 días. Cuando se de---sea una diferenciación de los dos componentes, se debe cuantificar la --- DIOD. Debe entenderse que la DIOD no representa, necesariamente, una oxidación inmediata por el OD molecular, sino que puede representar una oxidación por el yodo liberado en el paso de acidulación del método de -- Winkler.

Se ha seleccionado arbitrariamente el abatimiento del OD en una dilución normal de la muestra al cabo de 15 minutos, como la DIOD. Para determinar la DIOD, se cuantifican separadamente el OD de la muestra y el OD del agua de dilución; se preparan una dilución apropiada de la muestra y agua de dilución y se determina en ambas el OD al cabo de 15 minutos. El valor calculado del OD que corresponda a la dilución de la muestra menos el OD determinado al cabo de 15 minutos, es la DIOD (en mg/l) que corresponde a esa dilución de la muestra.

CALCULO

Definiciones

D_0 = OD del agua de dilución original

D_1 = OD de la muestra diluida, después de 15 minutos de su preparación

D_2 = OD de la muestra diluida después de la incubación

S = OD de la muestra original sin diluir

D_c = OD disponible en la dilución en el instante cero.

= $D_0 p + SP$

p = fracción decimal del agua de dilución empleada

P = Fracción decimal, de la muestra, usada.

B_1 = OD de la dilución de control del inóculo, antes de la incubación

B_2 = OD de la dilución de control del inóculo, después de la incubación.

f = Relación del inóculo en la muestra al inóculo en el control

= % de inóculo en D_1 / % de inóculo en B_1

Corrección por inóculo = $(B_1 - B_2) x f$

DEMANDA BIOQUIMICA DE OXIGENO

a).- Cuando no se requiere inoculación

$$\text{mg/l de DBO} = D_1 - D_2 / P$$

b).- Cuando se emplea agua de dilución inoculada

$$\text{mg/l de DBO} = (D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) x f / P$$

c).- Cuando se incluye la DIOD, si es pequeña o no se determina:

$$\text{mg/l de DBO} = D_c - D_2 / P$$

DEMANDA INMEDIATA DE OXIGENO DISUELTUO (DIOD)

$$\text{mg/l de DIOD} = D_0 - D_1 / P$$

En los cálculos de la DBO no se usa el OD que se cuantifique en el agua de dilución sin inocular, después de la incubación, por ser una práctica impropia.

CARBON ORGANICO TOTAL (COT)

El valor del carbono orgánico total generalmente indica la concentración de contaminantes orgánicos ya que otros elementos constitutivos son excluidos. Las muestras deben colectarse y almacenarse en frascos de vidrio, de preferencia de color ámbar. Se recomienda un muestreador del tipo Kermerer o similar para la colección de muestras de una profundidad mayor de 1.5 m. Las muestras que no puedan analizarse inmediatamente, deben protegerse de la descomposición u oxidación preservándolas a bajas temperaturas y exponiéndolas lo mínimo a la luz y a la atmósfera o acidulando con ácido clorhídrico a pH no mayor de 2. Cuando se establece una relación entre la demanda bioquímica de oxígeno, la demanda química de oxígeno y el carbono orgánico total, esta última determinación proporciona un modo conveniente y rápido de estimar los otros parámetros que expresan el grado de contaminación orgánica.

METODO DE COMBUSTION INFRAROJO

La muestra de agua se homogeniza, se diluye y se inyecta una microalícuota en un tubo caliente, empacado en una corriente de oxígeno o de aire purificado. El agua es vaporizada y la materia orgánica oxidada a CO_2 , el cual se mide por medio de un analizador de infrarrojos del tipo dispersivo. Puesto que el analizador mide todo el carbono en una muestra, después de la inyección en el tubo de combustión se necesitan modificaciones del procedimiento para limitar la determinación a carbono orgánico. Los carbonatos inorgánicos deben descomponerse con ácido y volatilizarse en forma de dióxido de carbono antes de que se determine el carbono orgánico. Alternativamente, la determinación de carbono orgánico e inorgánico total puede seguirse por una determinación separada de carbono inorgánico. La diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico, proporciona la cantidad de carbono orgánico presente.

El analizador de carbono orgánico total, mide en el ámbito de 1 - 150 mg/l en aguas y aguas residuales. Una dilución adecuada de la muestra capacita la determinación de concentraciones mayores de carbono, tanto como el análisis de aquellas muestras de agua que presentan un alto contenido salino, ácido o básico. Pequeñas concentraciones de carbono pueden ser estimadas por una adecuada concentración de la muestra o por el uso de grandes alícuotas. El procedimiento produce los mejores resultados con muestras homogéneas que sean reproduciblemente inyectables ± 1.0 mg/l de carbono, en el aparato con una jeringa graduada en microlitros. La abertura de la aguja de la jeringa restringe el tamaño máximo de las partículas que deben ser incluidas en las muestras. La remoción de carbonatos y bicarbonatos por acidulación y purgado con nitrógeno gaseoso, puede producir pérdida de sustancias orgánicas muy volátiles. Otra pérdida importante puede ocurrir por la dificultad que presentan las partí-

culas grandes de la muestra, que contienen carbón, para entrar a la aguja hipodérmica usada para la inyección.

APARATOS

- Mezclador de la muestra u homogenizador
- Agitador magnético
- Jeringa hipodérmica de 0 - 50 ó de 0 - 500 ul de capacidad
- Analizador de carbono orgánico total

REACTIVOS

- Agua redestilada
Prepare el testigo y las soluciones patrones con agua redestilada
- Acido clorhídrico concentrado
- Solución patrón de carbón
Disuelva 5.571 g de oxalato de sodio anhidro, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, en agua destilada y diluya a 1000 ml; 1.00 ml = 1.00 mg de carbono.
- Empaque para el tubo de oxidación
Siga las instrucciones proporcionadas por el fabricante del aparato
- Oxígeno exento de dióxido de carbono
- Nitrógeno exento de dióxido de carbono

Operación del instrumento

Siga las instrucciones del fabricante para montaje, probado, calibración y operación del analizador. Varíe el tamaño de la muestra inyectada, - desde los 20 ul. Usualmente recomendados hasta los 100 - 200 ul cuando se usa un tubo de combustión alargado.

Tratamiento de la muestra

Si la muestra contiene partículas gruesas de materia y/o material aceitoso flotante, coloque 250 ml aproximadamente en una mezcladora y homogenice durante 10 minutos. Si la muestra debe ser liberada de carbono inorgánico antes del análisis, pase una alícuota representativa de 10 - 15 ml a un vaso de 30 ml, agregue 2 gotas (0.1 ml) de ácido clorhídrico concentrado para reducir el pH a 2.0 ó menos y purgue con gas nitrógeno exento de dióxido de carbono por 10 minutos. No use tubo de plástico. Mientras se agita con un agitador magnético, remueva la muestra del vaso por medio de una aguja hipodérmica con una abertura de 150 ul. Inyecte la muestra en el analizador y obtenga la altura de la cresta. Repita la inyección 2 veces más o hasta que se obtengan 3 picos consecutivos que sean reproducibles dentro de $\pm 5\%$.

Si el instrumento proporciona una determinación separada del carbono de bicarbonatos, omita el paso de reoxición del carbono con ácido clorhídrico concentrado y prosiga de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

PREPARACION DE LA CURVA PATRON

Prepare una serie de patrones de carbón, de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 y 100 mg/l con agua redestilada, por dilución de 10, 20, 30, 40 y 50 ml de la solución patrón de carbono a 1000 ml y 30, 40 y 50 ml de la misma solución patrón a 500 ml. Inyecte y registre las alturas de los picos de estos patrones. Grafique las concentraciones de carbono de los patrones en mg/l contra la altura del pico en mm, en papel milimétrico. Determine las concentraciones de la muestra, teniendo como referencia esta curva de calibración.

CALCULO

Calcule la altura del pico, en mm, deduciendo la corrección del testigo - en los patrones y en las muestras como sigue:

Altura del pico, corregido, en mm = $A - B$, donde A = altura del pico en mm, de los patrones o muestras y B = altura del pico en mm, del blanco.

Aplice el factor de dilución apropiado cuando sea necesario.

3.- DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO

Los valores que se obtienen con este método se conocen como "oxígeno consumido", "demanda de oxígeno al dicromato" ó "demanda química de oxígeno", DQO. Los valores son parámetros importantes y rápidos para estudios corrientes fluviales y desechos industriales.

Sin embargo, en ausencia de un catalizador, el método no llega a incluir a algunos compuestos orgánicos (como el ácido acético) que, biológicamente, se encuentran disponibles para los organismos de las corrientes, - mientras que incluye algunos compuestos biológicos (como la celulosa) - que no forman parte de la carga bioquímica inmediata sobre las reservas de oxígeno de las aguas receptoras. Se puede cuantificar la porción carbonosa de los compuestos de nitrógeno, pero no hay una reducción en el dicromato por cualquier contenido de amoníaco del desecho o por el amoníaco que se libere de las materias proteicas (excepto en presencia de cloruros, como se discute adelante).

Con ciertos desechos que contienen sustancias tóxicas, esta prueba es el único método para determinar la carga orgánica. Con desechos que sólo contienen nutrientes bacterianos orgánicos, fácilmente disponibles, y ma-

teria no tóxica, se pueden usar sus resultados para tener una aproximación de los valores carbonosos de la DBO en 20 días.

Es importante el uso de la misma técnica exacta porque sólo se incluye en la prueba una parte de la materia orgánica y la proporción depende del oxidante químico que se aplique, de la estructura de los compuestos orgánicos y del proceso de manipulación. La prueba encuentra su mayor utilidad en una planta, para el propósito de control de desechos, después de que se hayan obtenido varios valores y se puedan relacionar con algún otro parámetro o parámetros importantes.

Se ha seleccionado el método del dicromato, al reflujo, para las determinaciones de la DQO porque tiene ventajas sobre otros oxidantes en materia de reproducibilidad, aplicabilidad a una amplia variedad de muestras y facilidad de manipulación.

Muchos tipos de materia orgánica se destruyen por la mezcla en ebullición de ácidos crómico y sulfúrico. Se somete a reflujo una muestra con cantidades conocidas de dicromato de potasio y ácido sulfúrico, y el exceso de dicromato se titula con sulfato ferroso amoniacal. La cantidad de materia orgánica oxidable es proporcional al dicromato de potasio que se consume.

No se oxidan en un grado apreciable los compuestos alifáticos de cadena abierta, los hidrocarburos aromáticos y la piridina, aunque este método conduce a una oxidación más completa que el método del permanganato. Los compuestos de cadena abierta se oxidan con mayor efectividad si se agrega sulfato de plata como catalizador; sin embargo, el sulfato de plata reacciona con los cloruros, bromuros o yoduros para producir precipitados que se oxidan sólo parcialmente por el procedimiento.

No hay ventaja alguna en usar un catalizador en presencia de hidrocarburos aromáticos, pero es esencial para la oxidación de los alcoholes y ácidos de cadena abierta.

Cuando no se usa sulfato de plata como catalizador, los cloruros se oxidan cuantitativamente por este procedimiento en presencia de materia orgánica puramente carbonosa. Se debe aplicar, en este caso, una corrección para lo cual se determinan los cloruros en una muestra separada y se deduce el consumo calculado de oxígeno del resultado que se haya obtenido; el cloruro se pierde en la fase gaseosa. Como 1.0 mg/l de Cl equivale a 0.23 mg/l de O, la corrección es mg/l de Cl x 0.23. No se puede aplicar esta corrección cuando se usa sulfato de plata como catalizador de oxidación.

En presencia de una alta concentración de amoníaco, de amina orgánica o de materia nitrogenada, hay una reducción continua del dicromato, por varias horas de digestión, sin sulfato de plata, y parece así que hay una serie de cambios cíclicos de cloro a cloruro a través de la formación de cloramínas.

Se puede usar el método para estimar valores de 50 ng/l de DCO, o más, con el dicromato concentrado. Con la solución diluida de dicromato no se deben usar los resultados, excepto para indicar un orden de magnitud, cuando los resultados son menores de 20 ng/l de DCO. La concentración del ión cloruro viene a ser de mayor significación al aproximarse a límites bajos de concentración orgánica.

Se debe ensayar sin demora las muestras inestables, y las muestras que -- contengan sólidos sedimentables se deben homogeneizar adecuadamente, para obtener una muestra representativa. Para reducir los errores inherentes a la medición de pequeños volúmenes de muestra, se deben hacer previamente diluciones iniciales en matraces aforados, para aquellos desechos que contengan valores elevados de la DCO.

APARATOS

- Aparato de reflujo, que consiste en un matraz redondo de 300 ml con cuello esmerilado 24/40 y un refrigerante.

REACTIVOS

- Solución valorada de dicromato de potasio 0.250N
Se disuelven 12.259 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente secado a 103°C por dos horas, en agua destilada y se diluye a 1000 ml.
- Acido sulfúrico conc
- Solución valorada de sulfato ferroso amoniacal 0.25N
Se disuelven 98 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ en agua destilada. Se agregan 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, se enfría y se diluye a ---- 1000 ml. Esta solución se debe titular, el día que se vaya a usar -- con el dicromato de potasio.

Titulación

Se diluyen 25 ml de solución valorada de dicromato a unos 250 ml. Se agregan 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y se deja enfriar. Se titula con el sulfato ferroso amoniacal, usando 2 6 3 gotas del indicador de ferroín.

$$\text{Normalidad} = \text{ml de } K_2Cr_2O_7 \times 0.25 / \text{ml de } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$$

- Indicador de ferroín
Se disuelve 1.485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada, junto con --- 0.695 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en agua y se diluye a 100 ml.
- Sulfato de plata en cristales.

PROCEDIMIENTO

Se vierte una muestra de 50 ml o una porción alícuota diluida a 50 ml con agua destilada, en el matraz esférico y se agregan 25 ml de solución valora da de dicromato, se agregan, con todo cuidado, 75 ml de H_2SO_4 , mezclan do bien después de cada adición.

PRECAUCION: La mezcla que se somete a reflujo se debe encontrar perfecta mente homogénea antes de aplicar el calor. Si no se procede así, se pue den presentar calentamientos locales en el fondo del matraz, con la expul sión súbita de la mezcla por el tubo lateral del refrigerante.

Se fija el matraz al refrigerante y se somete a reflujo la mezcla por 2 - horas. Se puede usar un período más corto para algunos desechos particu lares si se ha determinado que es suficiente para obtener la DOO máxima. Se deben agregar fragmentos de piedra porosa o perlas de vidrio para pre venir la ebullición tumultuosa, que puede ser grave y peligrosa. Se en fría y se lava el refrigerante con 25 ml de agua destilada.

Se pasa el contenido a un matraz cónico de 500 ml y se lava el matraz de reflujo 4 - 5 veces con agua destilada. Se diluye la mezcla a unos 350- ml y se titula el exceso de dicromato, después de enfriarse a la tempera tura ambiente, con sulfato ferroso amoniacal valorado, usando indicador - de ferroIn; generalmente se usan 2 - 3 gotas del indicador, pero esto, sin embargo, depende de cada operador en particular. El cambio de color es preciso, variando del azul verde al azul rojizo; sin embargo, el vire no es tan marcado como en la titulación de los reactivos por la mayor concen tración de ácido en la muestra, y por esta razón es necesario que la mues tra se diluya, cuando menos, a 350 ml antes de verificar su titulación.

Se somete a reflujo, en la misma forma, un testigo de 50 ml de agua desti lada, en lugar de la muestra, junto con todos los reactivos.

Se puede obtener una oxidación más completa de muchos compuestos orgáni cos, tales como alcoholes y ácidos de cadena abierta si se usa el sulfato de plata como catalizador; se agrega directamente a la mezcla, antes del reflujo, 1 g de Ag_2SO_4 , o bien se puede disolver el sulfato de plata en - el ácido sulfúrico, a razón de 1 g por cada 75 ml de ácido.

Para muestras diluidas, la solución de dicromato se diluye a 0.025N. Con esta concentración se debe tener un cuidado extremo con toda la cristale ría, porque la más ligera huella de materia orgánica en el condensador o en la atmósfera induce a graves errores. Sólo son razonablemente exac tas las determinaciones en muestras que den una reducción aproximada del 50% del dicromato. Para la retitulación se usa una solución diluida de sulfato ferroso amoniacal, 0.025N. Esta concentración se debe hacer con exceso de ácido o prepararse el día que se vaya a usar.

Para superar la interferencia del cloruro con los desechos carbonosos, se lleva a ebullición por 20 minutos la mezcla de la muestra, con el dicromato y con el ácido, sin nala de sulfato de plata como catalizador. Se suspende el calentamiento, se deja enfriar la mezcla en digestión lo suficiente para que se pueda manejar y para que se eviten pérdidas excesivas de vapores. Se agrega 1 g del catalizador y se continúa la digestión.

$$\text{mg/l de DQO} = ((a - b) \times c \times 8000 / \text{ml de muestra}) - d$$

donde:

- DQO = demanda química de oxígeno al dicromato
- a = ml de sulfato ferroso amoniacal usado para el testigo
- b = ml de sulfato ferroso amoniacal usado para la muestra
- c = normalidad del sulfato ferroso amoniacal
- d = corrección por Cl = mg/l de Cl x 0.23

4.- NITROGENO AMONIAICAL

El nitrógeno amoniacal se encuentra presente, en concentraciones variables en aguas superficiales y en aguas profundas. Siendo un producto de la actividad microbiológica, cuando se encuentra en aguas superficiales se acepta a veces que el nitrógeno amoniacal es una evidencia química de la contaminación sanitaria. Su presencia en aguas profundas es bastante general, como resultado de procesos naturales de reducción. En algunas plantas de tratamiento se agrega amoniacal para la cloración residual combinada del agua. Cuando se emplea la cloración a residual libre, la presencia de amoniacal en las aguas puede inducir a un consumo elevado de cloro, para llegar a producir cloro libre residual.

Si la muestra contiene cloro residual, se pueden tener presentes monocloramina, dicloramina y tricloramina; la decloración, previa al análisis las convierte a amoniacal.

Se prefiere el método de destilación para la determinación del nitrógeno amoniacal, bien sea en huellas o en cantidades apreciables, en especial cuando se sospecha de interferencias de cualquier naturaleza o cuando es necesario proceder a la determinación subsiguiente de nitrógeno albuminoidal u orgánico, en cuyo caso debe eliminarse previamente el amoniacal de la muestra.

El procedimiento de nesslerización para la determinación del amoniacal conduce a resultados aceptables en muestras en las que todo el amoniacal libre se recoge en los primeros 50 a 100 ml de destilado y en las que, por lo tanto, se puede recolectar como destilado libre; con muestras de 500 ml, el contenido de nitrógeno amoniacal de tales destilados es apro-

xiradamente de 0.05 mg o menos.

Tanto la nesslerización como la titulación se pueden aplicar a destilados que contengan hasta 1 mg de nitrógeno amoniacal; en el último caso es importante que se use suficiente ácido bórico para absorber el amoníaco, evitando así pérdidas por volatilización.

En las muestras destiladas se debe ensayar el procedimiento de titulación en todos aquellos casos en los que la nesslerización sufre serias interferencias por compuestos orgánicos neutros.

El método de nesslerización directa se reserva, por lo general, para muestras que contengan más de 0.1 mg/l de nitrógeno amoniacal. La relativa simplicidad y la rapidez del método lo hacen recomendable para operaciones de control, cuando se demuestra la ausencia de interferencias de significación por iones coloridos o por otros materiales.

Los resultados más dignos de confianza se obtienen sobre muestras recién tomadas. En el caso de que no sea posible un análisis inmediato, se deben tomar precauciones para retardar la actividad biológica, almacenando las muestras a baja temperatura, de preferencia apenas sobre el punto de congelación. Cuando no es práctica tal medida, la adición de 0.8 ml de H_2SO_4 conc, por cada litro de muestra, puede servir para mantener el balance de nitrógeno; si se practica la preservación con ácido, la muestra acidulada se debe neutralizar con hidróxido de sodio o potasio inmediatamente antes de iniciar el procedimiento.

METODO DE DESTILACION

Se puede recuperar el nitrógeno amoniacal libre cuando la mezcla en destilación se mantiene a un pH alrededor de 7.4. Como las aguas naturales presentan valores variables del pH y diferentes propiedades amortiguadoras, se agrega una solución amortiguadora de fosfato, para que la muestra se mantenga a un pH constante durante el proceso de destilación. Las huellas de amoníaco, características de aguas relativamente no contaminadas, se recuperan en el destilado, libres, y se cuantifican por nesslerización. En concentraciones superiores a 0.05 mg de nitrógeno amoniacal, es mejor practicar la absorción con ácido bórico, para reducir las pérdidas de amoníaco. El amoníaco aislado se puede determinar por nesslerización o por titulación. Con una solución valorada de un ácido mineral fuerte. Para la titulación del amoníaco es adecuado un indicador que responda o vire al pH (aproximadamente de 5.0) de la solución absorbente diluida de ácido bórico. La serie graduada de colores, del amarillo al café, que se produce por la reacción Nessler-amoníaco, se absorbe intensamente en un amplio campo de longitud de onda. El color amarillo, característico de las bajas concentraciones de nitrógeno amoniacal (0.02 - 0.25 mg por 50 ml de solución) se puede medir, con una sensibilidad aceptable, en la región de longitud de onda de 400 a 425 m μ , cuando es posible un trayecto de luz de 1 cm; un trayecto de luz de 5 cm amplía las

mediciones en la gama de 0.005 a 0.06 mg de nitrógeno. Los tonos café - rojizos, típicos de concentraciones de nitrógeno amoniacal en la vecindad de 0.5 mg, se pueden medir en la región de longitud de onda de 450 a 500- μ . Por lo tanto, para un instrumento determinado, una juiciosa selección del trayecto de luz y de la longitud de onda permite la determinación fotométrica de concentraciones de nitrógeno amoniacal dentro de un ámbito considerable.

Se pueden experimentar desviaciones a la ley de Beer, cuando se usan fotómetros equipados con filtros de color de banda amplia. Por esta razón, la curva de calibración se debe preparar bajo condiciones idénticas a las que se adopten para las muestras.

Se tiene una baja recuperación del amoníaco si el agua contiene más de -- 250 mg/l de calcio, a no ser que se trate (preparación de la muestra), - previamente; el calcio y la solución amortiguadora reaccionan, con precipitación del fosfato de calcio y desprendimiento de iones hidrógeno, que abaten el pH. Algunas aminas alifáticas y aromáticas, cloraminas orgánicas, acetona, aldehidos y alcoholes, además de otros compuestos orgánicos indefinidos, producen interferencias en la nesslerización directa y se ha encontrado que, a veces, producen una coloración amarillenta o verdosa, o una turbiedad al agregar el reactivo de Nessler a los destilados provenientes de muestras contaminadas de cloradas. El procedimiento de titulación también está sujeto a la interferencia de las aminas, porque el ácido valorado puede reaccionar con tales sustancias alcalinas; sin embargo, el -- procedimiento de titulación se encuentra libre de las interferencias que producen los compuestos orgánicos neutros. Se ha informado que el sulfuro produce una turbiedad después de la nesslerización, lo que se puede -- evitar agregando carbonato de plomo al matraz, antes de la destilación. - Las sustancias volátiles, como el formaldehído, se pueden eliminar por -- ebullición a bajo pH, después de la cual la muestra se puede destilar y - nesslerizar en la forma normal establecida.

Un reactivo de Nessler, cuidadosamente preparado, puede responder, en condiciones óptimas, a cantidades tan pequeñas como 0.001 mg de nitrógeno -- amoniacal en 50 ml de solución. Sin embargo, con frecuencia resulta --- errática la duplicación de resultados inferiores a 0.005 mg.

APARATOS

- Aparato de destilación

Un matraz de vidrio de 300 - 2000 ml, conectado a un refrigerante vertical dispuesto en tal forma que el destilado caiga directamente en la cristalería receptora. Se puede emplear un aparato íntegro de cristal pyrex.

- Equipo colorimétrico; se necesita uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro, para usarse a 400 - 425 m μ , con un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
 - b).- Fotómetro de filtro, con un trayecto de luz de 1 cm o mayor, --- equipado con un filtro violeta que tenga su transmitancia máxima a 400 ó 425 m μ .
 - c).- Tubos de Nessler, pareados, de 50 ml, forma alta

REACTIVOS

- Agua exenta de amoniaco
El agua exenta de amoniaco se puede obtener por procedimientos de destilación o de permutación iónica.
 - a).- Destilación.
Se pueden eliminar las huellas del amoniaco en el agua destilada por la adición de suficiente agua de bromo o de cloro, para producir un halógeno libre residual de 2 - 5 mg/l. Después de reposar cuando menos por 1 hora, y de preferencia durante la noche, se desechan los primeros 100 ml del destilado, antes de iniciar la recolección.
 - b).- Permutación iónica
La eliminación del amoniaco aislado se puede lograr por un permutador catiónico. Para muchos trabajos se puede lograr un agua satisfactoria agitando 4 litros de agua destilada con 10 g de un permutador catiónico fuerte, o bien pasando el agua destilada a través de una columna de intercambio catiónico.
Cuando es importante producir un agua de alta pureza, libre de -- huellas de los iones comunes, y, por lo tanto, adecuada para propósitos múltiples en otras determinaciones, el método preparatorio más conveniente consiste en pasar a través de una columna de tubo de cristal, de 25 cm (de 12 a 25 mm de diámetro), previamente cargada con dos partes en volumen de una resina de permutación aniónica fuertemente básica, en la forma de oxhidrilo, y una parte en volumen de una resina de permutación catiónica fuertemente ácida, en el ciclo de hidrógeno. Se deben usar resinas de -- permutación iónica de una calidad adecuada para trabajos analíticos. El testigo de reactivo que se obtenga por destilación de -- agua "exenta de amoniaco", preparada por el procedimiento de permutación, puede tener un contenido de nitrógeno amoniacal que se aproxime a 0.01 mg/l. Aunque las resinas se pueden usar repetidas veces, se debe examinar regularmente su efluente, para tomar -- precauciones contra su posible agotamiento, y en consecuencia, -- contra el desprendimiento de amoniaco del agua "exenta de amoniaco" .

- c).- Las huellas de magnesio de algunas aguas destiladas pueden producir cierta nebulosidad después de la nesslerización; ésta se puede evitar por la aplicación de 1 ó 2 gotas de solución de EDTA o de sal de la Rochela.
- Solución amortiguadora de fosfato pH 7.4
Se disuelven 14.3 g de fosfato de potasio monobásico anhidro, KH_2PO_4 , y 68.8 g de fosfato de potasio dibásico anhidro, K_2HPO_4 , y se diluye a 1 litro con agua destilada exenta de amoníaco. Se debe verificar una determinación testigo, para comprobar el contenido de amoníaco de esta solución amortiguadora.
 - Solución de ácido bórico
Se disuelven 20 g de ácido bórico, H_3BO_3 anhidro, en agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.
 - Solución madre de cloruro de amonio
Se disuelven 3.819 g de cloruro de amonio anhidro, NH_4Cl , en agua destilada exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro; 1 ml = 1.00 mg de N = 1.22 mg de NH_3 .
 - Solución patrón de cloruro de amonio
Se diluyen 10 ml de la solución madre de cloruro de amonio a 1 litro con agua destilada exenta de amoníaco; 1 ml = 0.0100 mg de N = 0.0122 mg de NH_3 .
 - Agente neutralizador
 - a).- Solución de hidróxido de sodio 1N.
Se disuelven 40 g de NaOH en agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.
 - b).- Solución de ácido sulfúrico 1N
Se agregan, cuidadosamente, 28 ml de H_2SO_4 conc a 500 ml de agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.
 - Agente decolorador
Es satisfactorio cualquiera de los reactivos siguientes, de los cuales 1 ml neutraliza a 1 mg/l de cloro residual en 500 ml de muestra. Las soluciones de tiosulfato y de sulfito son inestables y se deben preparar el día que se van a usar:
 - a).- Solución de tiosulfato de sodio 1/70N
Se disuelven 3.5 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.
 - b).- Solución de metarsenito de sodio 1/70N
Se disuelve 1 g de $NaAsO_2$ en agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.
 - c).- Solución de sulfito de sodio 1/70N
Se disuelven 0.9 g de Na_2SO_3 en agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.
 - d).- Solución de óxido de fenilarsina 1/70N
Se disuelven 1.2 g de óxido de fenilarsina, C_6H_5AsO , en 200 ml de NaOH 0.3N filtrándose, si es necesario, y diluyendo a un litro --

con agua exenta de amoniaco.

- Reactivo de Nessler

Se disuelven 100 g de yoduro mercurico anhidro, HgI_2 , y 70 g de yoduro de potasio anhidro, KI, en un pequeño volumen de agua exenta de amoniaco; esta mezcla se agrega lentamente, con agitación, a una solución -- fría de 160 g de hidróxido de sodio en 500 ml de agua exenta de amoniaco, diluyéndose a un litro con la misma agua. En las condiciones normales de laboratorio, conservado en recipientes pyrex y preservado de la luz solar, este reactivo es estable por períodos hasta de un año. -- El reactivo debe producir el color característico con 0.1 mg/l de nitrógeno amoniacal dentro de los primeros diez minutos después de su adición y no debe producir un precipitado con pequeñas cantidades de amoniaco dentro de las 2 horas siguientes.

- Soluciones de color permanente

a).- Cloroplatinato de potasio

Se disuelven 2 g de K_2PtCl_6 en 300 ó 400 ml de agua destilada, se agregan 100 ml de HCl conc y se diluye a un litro.

b).- Cloruro cobaltoso

Se disuelven 12 g de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en 200 ml de agua destilada, se -- agregan 100 ml de HCl conc y se diluye a un litro.

PROCEDIMIENTO

Se deben seguir los siguientes pasos, sin ninguna demora entre ellos.

1.- Preparación del equipo

Empleando el mismo matraz que se va a usar en la prueba, se lava con vapor todo el aparato, hirviendo 500 ml de agua destilada, con 10 ml de la solución amortiguadora de fosfato y unas cuantas perlas de vidrio, hasta que el destilado no muestre huellas de amoniaco.

2.- Preparación de la muestra

Se usa generalmente un volumen de muestra de 500 ml, o una porción -- alícuota diluida a 500 ml con agua exenta de amoniaco. Cuando se -- sospecha que el contenido de nitrógeno amoniacal es menor de 0.05 mg por litro, o cuando se intenta una determinación de nitrógeno albuminideo después de la determinación del amoniaco, es recomendable que se usen muestras hasta de 1000 ml. Se elimina el cloro residual de la muestra, agregando una cantidad equivalente de agente de clorador. -- Si es necesario, se neutraliza la muestra a un pH aproximado de 7, -- usando un medidor de pH, con ácido o álcali diluidos. Se agregan -- 10 ml de la solución amortiguadora de fosfato. Para la mayor parte de las aguas es suficiente este volumen para conservar un pH de 7.4 -- ± 0.2 durante la destilación, pero si esto no sucede así, se puede --- agregar otra porción de 10 ml de la solución amortiguadora.

Para muestras que contengan más de 250 mg/l de calcio, se deben agregar -- primero 40 ml de la solución amortiguadora, y, a continuación, se ajusta el pH a 7.4 con ácido o base.

3.- Destilación

Para evitar cualquier posibilidad de contaminación, es mejor dejar -- montado todo el aparato de destilación después del lavado con vapor, -- hasta que se vaya a iniciar la destilación de la muestra. Se vacía el matraz de destilación y se vierte en el mismo la muestra de agua -- previamente dechlorada, neutralizada y amortiguada, agregándose unas -- cuantas perlas de vidrio. La destilación se lleva a una velocidad -- de 6 a 10 ml por minuto, recogiendo el condensado en porciones separa -- das de 50 ml, o mayores, hasta que el destilado se encuentre libre de -- amoníaco. Como recipientes para los destilados, en concentraciones -- inferiores a 0.05 mg de nitrógeno, se pueden emplear tubos de Nessler -- de 50 ml o matraces aforados.

4.- Absorción del amoníaco

Cuando el contenido de nitrógeno amoniacal excede de 0.05 mg, se ab -- sorbe el destilado bajo la superficie de 50 ml de solución de ácido -- bórico. Se usan porciones adicionales de 50 ml de solución de ácido -- bórico por cada miligramo de nitrógeno amoniacal en el destilado. Se -- recogen cuando menos 300 ml de destilado; se separa el matraz recep -- tor del destilado de la descarga del refrigerante y se continúa la -- destilación por uno o dos minutos para lavar el refrigerante.

5.- Reacción colorimétrica

Se agregan 1 ml del reactivo de Nessler a cada porción de 50 ml del -- destilado, o a una parte alcuota diluida a 50 ml con agua destilada -- exenta de amoníaco. Se mezcla bien, tapando los tubos de Nessler o -- los matraces con tapones de caucho limpios e invirtiendo los tubos -- por seis veces, cuando menos, para lograr su mezcla completa.

Se mantienen las mismas condiciones experimentales de temperatura y tiem -- po de la reacción para las muestras, los patrones y los testigos. Se -- deja reposar por 10 minutos después de la adición del reactivo y se com -- para el color desarrollado en las porciones del destilado con los de los -- patrones.

Se puede usar un período de contacto de 30 minutos, si es muy bajo el con -- tenido de nitrógeno amoniacal, pero en este caso se deben preparar patro -- nes y testigos para el mismo período de contacto. La medición del color -- se verifica fotométricamente o visualmente.

6.- Medición fotométrica

Se mide la absorbancia o la transmitancia en un espectrofotómetro o -- en un fotómetro de filtro. La curva de calibración se debe preparar -- bajo las mismas condiciones de temperatura y de tiempo de reacción -- que se apliquen a las muestras. Las lecturas de la transmitancia se -- deben verificar contra un testigo de reactivo y las curvas se deben --

comprobar, con frecuencia, con patrones de amoniaco, de preferencia dentro del ámbito de las muestras.

Con cada nueva preparación del reactivo de Nessler se deben re-determinar las curvas de calibración.

7.- Comparación visual

Se comparan los colores producidos en las muestras contra los patrones de amoniaco. Se pueden usar patrones temporales o permanentes según se indica a continuación:

a).- Patrones temporales

Se puede preparar una serie de patrones visuales, en tubos de Nessler, diluyendo a 50 ml con agua exenta de amoniaco los siguientes volúmenes de solución patrón de cloruro de amonio: 0.0, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 1.4, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y 6.0-ml. Se nesslerizan los patrones y las porciones del destilado, agregando 1 ml del reactivo de Nessler a cada tubo y mezclando bien.

b).- Patrones permanentes

En tubos de Nessler de 50 ml se miden los volúmenes de las soluciones de cloroplatinato de potasio y cloruro cobaltoso que se indican en el cuadro presentado por la tabla No. 31 del Capítulo IV.

Se diluyen hasta el aforo y se mezclan bien. Los valores que se indican en la tabla son aproximados; los equivalentes reales de los patrones que se preparen así pueden diferir con la calidad del reactivo de Nessler, la clase usual de iluminación y la sensibilidad al color del ojo del analizador; es conveniente compararlos con patrones temporales nesslerizados, modificando las porciones en la forma necesaria; estas comparaciones se deben repetir cada vez que se prepare nuevo reactivo de Nessler. Estos patrones pueden servir por muchos meses, si se protegen del polvo. La comparación con los mismos se puede verificar a los 10 o a los 30 minutos después de la nesslerización, dependiendo del tiempo de reacción que se haya aplicado a los patrones de amoniaco nesslerizados con los que se compararon.

CALCULO

Antes de calcular el valor final del nitrógeno, se debe deducir la cantidad de nitrógeno contenida en el volumen de agua exenta de amoniaco, que se haya usado para diluir la muestra original.

También se debe deducir el valor del testigo de reactivo, por el volumen de solución amortiguadora de fosfato que se haya usado en la muestra.

El total de nitrógeno amoniacal, en el volumen original de muestra que se tome para titulación, es igual a la suma de los nitrógenos amoniacales cuantificados en cada porción separada del destilado.

Si los destilados se combinan y se toma una porción alícuota para la nesslerización, el nitrógeno que se cuantifique en la porción alícuota se multiplica por la relación (F) del destilado total (incluyendo al ácido bórico) a la porción alícuota.

mg/l de N amoniacal = mg de N amoniacal x 1000 x F / ml de muestra.

Se pueden calcular los valores del NH_3 libre o radical NH_4 multiplicando los resultados del nitrógeno amoniacal por los factores 1.216 y 1.288 -- respectivamente.

METODO DE NESSLERIZACION DIRECTA

Con muestras que tienen un alto contenido de amoníaco, se omite algunas veces la destilación y la muestra se nessleriza directamente. Se usa un pretratamiento con sulfato de cinc y álcali para precipitar calcio, magnesio, fierro y sulfuro, que pueden producir turbiedad con el reactivo de Nessler; el precipitado elimina los sólidos suspendidos, y, algunas veces, la materia colorida. La adición de solución de EDTA o de sal de la Rochela evita la precipitación de los iones residuales de calcio y magnesio en presencia del reactivo alcalino de Nessler.

Se ha encontrado que algunas aminas alifáticas y aromáticas, cloraminas orgánicas, acetona y aldehidos y alcoholes, entre otros compuestos orgánicos indefinidos, producen tonos desusados amarillentos o verdosos, o dan lugar a cierta turbiedad al agregarse el reactivo de Nessler, durante la práctica de la nesslerización directa. No se puede recomendar un procedimiento específico para eliminar todas estas interferencias, debiendo recurrirse a la destilación en los casos en que se presente. Algunas sustancias volátiles, como el formaldehído, se pueden eliminar por ebullición a bajo pH, terminada la cual se puede nesslerizar la muestra.

APARATOS Y REACTIVOS

Se necesitan tanto el equipo colorimétrico que se describe en el método anterior, como todos los reactivos que se enumeraron, con excepción de la solución amortiguadora de fosfato y la de ácido bórico, además de las siguientes:

- Solución de sulfato de cinc
Se disuelven 100 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.
- Solución de hidróxido de sodio o de potasio
Se disuelven 240 g de NaOH en 500 ml de agua exenta de amoníaco y se diluye a 1 litro.

- Solución estabilizadora

Para evitar la precipitación del calcio o del magnesio, después de la adición del reactivo alcalino de Nessler, se pueden usar el EDTA o la sal de la Rochela.

a).- Solución de EDTA

Se disuelven 50 g de etilendiaminetetracetato disódico, dihidratado, en 60 ml de agua exenta de amoníaco que contenga 10 g de hidróxido de sodio. Si es necesario se calienta ligeramente para completar la disolución. Se enfría a la temperatura ambiente y se diluye a 100 ml.

b).- Solución de sal de la Rochela

Se disuelven 50 g de tartrato doble de sodio y potasio tetrahidratado, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en 100 ml de agua exenta de amoníaco. Se elimina el amoníaco, generalmente presente en la sal, por ebullición de la solución, hasta perder unos 30 ml. Después de enfriar se diluye a 100 ml.

PROCEDIMIENTO

Si la muestra contiene cloro residual, se neutraliza con la cantidad equivalente de solución del agente decolorador.

Se agrega 1 ml de la solución de sulfato de cinc a 100 ml de la muestra y se mezcla bien; a continuación se agregan de 0.4 a 0.5 ml de solución de hidróxido de sodio para obtener un pH de 10.5, según se determine en un potenciómetro con electrodo de cristal, mezclándose de nuevo. Se deja reposar la muestra tratada por unos minutos, para que se sedimente el precipitado, dejando un líquido sobrenadante claro e incoloro, que se puede clarificar por centrifugación o filtración. Si se aplica la filtración, se debe comprobar que el papel filtro se encuentre libre de amoníaco, lo que se verifica haciendo pasar agua exenta de amoníaco y nesslerizando el filtrado. Se filtra la muestra, desechando los primeros 25 ml. Se toman 50 ml de la muestra, o una porción alícuota diluida a 50 ml con agua libre de amoníaco, se agregan 1 ó 2 gotas de solución de sal de la Rochela o EDTA y se mezcla bien. Se adicionan 1 ml de reactivo de Nessler y se mezcla cuidadosamente. Se compara el color desarrollado, bien sea fotométricamente o visualmente, como se describió anteriormente.

$$\text{mg/l de N amoniacal} = \text{mg de N amoniacal} \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

5.- NITRITOS

Siendo un paso en el ciclo del nitrógeno, el nitrito se presenta en las aguas como un producto intermedio de los procesos de oxidación o reducción en aguas superficiales crudas, las huellas de nitrito indican contaminación. También se puede producir el nitrito en las plantas de tratamiento o en los sistemas de distribución, como resultado de la acción bacteriana u por otros organismos sobre el nitrógeno amoniacal que se dosifica a altas temperaturas en el tratamiento del agua para obtener un cloro residual continuado.

La concentración del nitrito se determina por la formación de un colorante azoico, de color púrpura rojizo, que se produce a un pH de 2.0 a 2.5 por la copulación del ácido sulfámico diazotado con el clorhidrato de naftilamina. El método de diazotación es adecuado para la determinación visual del nitrógeno de nitrito en el ámbito de 0.001 a 0.25 mg/l de N; La medición fotométrica es aplicable en concentraciones entre 0.005 y 0.05 mg/l, si se usa un trayecto de luz de 5 cm con un filtro verde; el sistema de color obedece la ley de Beer en concentraciones hasta de 0.18 mg/l de N o 0.6 mg/l de NO_2 con un trayecto de luz de 1 cm a 520 m μ .

Por virtud de su incompatibilidad química es poco probable que en una muestra coexistan nitrito, cloro libre disponible y tricloruro de nitrógeno. El tricloruro de nitrógeno produce falso color rojo cuando se sigue el orden normal de adición de los reactivos; aunque este efecto se puede hacer mínimo agregando, primero, el reactivo de clorhidrato de naftilamina y, a continuación, el ácido sulfámico, aun así se puede producir una coloración anaranjada cuando se tiene una cantidad importante de tricloruro de nitrógeno; en tales circunstancias es recomendable comprobar el cloro libre disponible y el tricloruro de nitrógeno residual. Por virtud de su precipitación en las condiciones de la prueba, interfieren los iones siguientes, que no deben estar presentes en la muestra: Férrico, mercurioso, plata, bismuto, antimoniado, plomo, nítrico, cloroplatinato y metavanadato. El ión cúprico conduce a resultados bajos, al catalizar la descomposición del producto diazotado. No debe haber iones coloridos, que alteren el sistema de color.

En ausencia de interferencias, la concentración mínima de nitrógeno de nitrito que se puede identificar en tubos de Nessler de 50 ml es de 0.001 mg/l.

La determinación se debe verificar en muestras recién tomadas, para reducir la acción bacteriana y conversión por lo tanto de nitrito a nitrato o amoniacal.

APARATOS

- Equipo colorimétrico, se necesita uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro para usarse a 520 mμ, provisto de un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
 - b).- Fotómetro de filtro con un trayecto de luz de 1 cm o mayor equipado con filtro verde que tenga su transmitancia máxima en la vecindad de 520 mμ.
 - c).- Tubos de Nessler, pareados de 50 ml de forma alta

REACTIVOS

Todos los reactivos se deben preparar con sustancias de color blanco.

- Agua exenta de nitrito, se prepara por cualquiera de los siguientes métodos:
 - 1.- Se agrega a 1 litro de agua destilada un pequeño cristal de permanganato de potasio y otro de un álcali, como hidróxido de bario o de calcio. Se redestila en un alambique íntegro de cristal pyrex, desechando los primeros 50 ml de destilado. Se recoge la fracción de destilado que se encuentra exenta de permanganato. -- (se indica la presencia del permanganato por la coloración amarilla que se tiene con el reactivo de ortotolidina usado en la determinación del cloro residual).
 - 2.- Agregue 1 ml de H_2SO_4 conc y 0.2 ml de solución de sulfato manganeso (36.4 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ / 100 ml de solución acuosa) a cada litro de agua destilada y haga una coloración rosa con 1 ó 3 ml de solución de permanganato de potasio (400 mg de $KMnO_4$ / litro de solución acuosa).
- Reactivo de sulfanilamida
Disuelva 5 g de sulfanilamida en una mezcla de 50 ml de HCl conc y -- cerca de 300 ml de agua destilada. Diluya a 500 ml con agua destilada. La solución es estable por varios meses.
- Solución de clorhidrato de naftilamina
Disuelva 500 mg de clorhidrato de naftilamina en 500 ml de agua destilada. Guarde en frasco ambar. Prepare esta solución mensualmente o cuando aparezca coloración en la solución.
- Acido clorhídrico HCl 1 + 3
- Solución madre de nitritos
Disuelva 1.232 g de $NaNO_2$ en agua libre de nitritos y diluya a 1000 ml; 1.00 ml = 250 ug de N. Se preserva con 1 ml de cloroformo.

Valoración de la solución madre

Ponga en el orden siguiente: 50 ml de $KMnO_4$ 0.05N (preparado en la deter

rinación de Calcio). 5 ml de H_2SO_4 conc y 50 ml de solución madre de nitritos en una botella con tapón esmerilado.

Sumerja la punta de la pipeta con nitrato hasta dentro de la solución de permanganato. Agite fuertemente y caliente a 70 - 80°C. Elimine el color del permanganato por adición suficiente de oxalato de sodio 0.05N -- (3.350 g de $Na_2C_2O_4$ por 1000 ml de solución) en adiciones de 10 ml.

Titule el exceso de oxalato de sodio con solución de $KMnO_4$ 0.05N hasta la aparición del color rosa. Corra un blanco con agua libre de nitritos a través de todo el procedimiento y haga las correcciones necesarias en el cálculo final.

Si una solución 0.05N de sulfato ferroso amoniacal se sustituye por la de oxalato de sodio, omita el calentamiento y prolongue el período de reacción entre el ión permanganato y el ión ferroso durante 5 minutos antes de hacer la titulación final con permanganato. Esta solución 0.05N ferroso contiene 19.607 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y 20 ml de H_2SO_4 conc/1000 ml de solución y se estandariza como se recomienda en la determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Calcule el contenido de nitrógeno de nitrito en la solución madre por la ecuación siguiente:

$$A = ((B \times C) - (D \times E)) \times 7 / F$$

donde:

- A = ng/ml de nitrógeno de nitrito en la solución madre
- B = ml totales de solución de permanganato usados
- C = normalidad del permanganato
- D = ml totales de reductor usados
- E = normalidad del reductor
- F = ml de solución madre de nitritos usados en la titulación.

Cada ml de permanganato 0.05N consumido por el nitrito corresponde a --- 1.725 ug de $NaNO_2$ ó 350 ug de N.

- Solución intermedia de nitritos

Calcule el volumen, G de solución madre de nitritos necesarios para la solución intermedia de nitritos por la ecuación siguiente:

$$G = 12.5 / A$$

Diluya a 250 ml del volumen calculado, G (aproximadamente 50 ml) de la solución madre de nitritos con agua libre de nitritos: 1.00 ml = 50ug de N. Prepárese cuando se va a usar.

- Solución patrón de nitritos

Diluya 10 ml de la solución intermedia de nitritos a 1000 ml con agua libre de nitritos. 1.00 ml = 0.500 ug de N. Prepare diariamente.

PROCEDIMIENTO

Si la muestra contiene sólidos en suspensión, filtre a través de un filtro de membrana de 0.45µm.

Desarrollo del color

A 50 ml de muestra neutralizada a pH 7, o a una porción diluida a 50 ml, agregue 1 ml de solución de sulfanilamida por medio de una pipeta automática. Deje reaccionar por no más de 2 minutos agregue 1 ml de solución de 1-naftil-etilendiamina y mezcle inmediatamente.

Medición fotométrica

Después de que hayan pasado 10 minutos y hasta 2 horas, mida la absorbancia de la solución a 543nm.

Las lecturas de transmitancia se deben verificar con un testigo de reactivo, y con frecuencia, se deben hacer comparaciones paralelas con patrones conocidos de nitrito, de preferencia en el ámbito de nitrógeno de las muestras. Con cada nuevo reactivo se deben determinar íntegras las curvas de calibración.

Para la comparación visual en tubos de Nessler, se logra una serie adecuada de patrones diluyendo a 50 ml los siguientes volúmenes de solución patrón de nitrito de sodio: 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 1.4, 1.7, 2.0 y 2.5 ml.

$$\text{mg/l de N de nitrito} = \text{mg de N de nitrito} \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

$$\text{mg/l de NO}_3 = \text{mg/l de N de nitrito} \times 3.29$$

6 - NITRATOS

El nitrato representa la fase más altamente oxidada en el ciclo del nitrógeno y alcanza, normalmente, concentraciones importantes en las etapas finales de la oxidación biológica. Por lo general, se presenta en huellas en aguas superficiales, pero puede alcanzar elevadas concentraciones en algunas aguas subterráneas. Se pueden estimar las concentraciones de nitrógeno de nitrato hasta un límite inferior de 0.01 mg/l por el método del ácido fenoldisulfónico; sin embargo, la eliminación de la interferencia del cloruro constituye un serio problema de este método. El nitrito responde como nitrato, pero esta interferencia resulta secundaria por las bajas concentraciones de nitritos que prevalecen en aguas potables. El método de la brucina es satisfactorio para la determinación de nitrógeno de nitrato en el ámbito de 1 - 10 mg/l y aunque el cloruro no ofrece especial dificultad, se deben encontrar ausentes los agentes fuertemente oxi-

dantes o reductores. Para evitar cualquier cambio en el balance de nitrógeno por la actividad biológica, la determinación del nitrato se debe verificar en seguida del muestreo. Si no es práctico este paso, se recomienda el almacenamiento a una temperatura cercana a la congelación. Si se emplea la preservación por ácido, es importante que la acidez de la muestra se neutralice, cuando menos, a pH 7 justamente antes de iniciar cualquiera de los procedimientos analíticos.

METODO DEL ACIDO FENOLDISULFONICO

El color amarillo, que se produce por la reacción entre el nitrato y el ácido fenoldisulfónico, obedece la ley de Beer en concentraciones hasta de 12 mg/l de N, a una longitud de onda de 480 m μ , cuando se usa una trayectoria de luz de 1 cm. A una longitud de onda de 410 m μ , que es el punto de máxima absorción, se pueden verificar determinaciones hasta de 2 mg/l con el mismo trayecto de luz.

Aun pequeñas concentraciones de cloruro inducen a pérdidas de nitrato -- con este método, por lo que es importante que el contenido de cloruro se reduzca a un mínimo, de preferencia inferior a 10 mg/l. Sin embargo, el sulfato de plata que se usa para este propósito presenta problemas -- con algunas muestras de agua, debidos a la precipitación incompleta de la plata, que produce desviaciones de color o turbiedad al desarrollarse el color final. El álcali preferido para el desarrollo del color, en la fase final de la determinación, es el hidróxido de amonio, en particular cuando se debe practicar en la muestra la eliminación del cloruro; se usa el hidróxido de potasio sólo en los casos en que los humos de amoniaco se deban mantener a un mínimo en la atmósfera del laboratorio. El hidróxido de potasio imparte un leve tinte café al color final, cuando previamente se ha aplicado un compuesto de plata para la precipitación del cloruro. Las concentraciones de nitrito superiores a 0.2 mg/l de N aumentan, en forma errática, la concentración aparente del nitrato. No debe haber iones coloridos ni materiales que modifiquen físicamente el sistema de color.

En ausencia de interferencias, el método del ácido fenoldisulfónico es sensible a 1 μ g de nitrógeno de nitrato, lo que representa 0.01 mg/l en una muestra de 100 ml.

APARATOS

Equipo colorimétrico, se necesita uno de los siguientes:

- Espectrofotómetro para usarse a 410 m μ con un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
- Fotómetro de filtro, que permita un trayecto de luz de 1 cm o mayor y que esté equipado con un filtro violeta que tenga su transmitancia máxima en la vecindad de 410 m μ .

- Tubos de Nessler de 50 ó 100 ml

REACTIVOS

Todos los reactivos se deben preparar de sustancias de color blanco y todas las soluciones deben guardarse en frascos pyrex.

- Solución valorada de sulfato de plata

Se disuelven 4.40 g de Ag_2SO_4 exento de nitrato, en agua destilada y se diluye a 1 litro; 1.00 ml equivale a 1.00 mg de Cl.

- Reactivo de ácido fenoldisulfónico

Se disuelven 25 g de fenol blanco puro en 150 ml de H_2SO_4 conc, se agregan 75 ml de H_2SO_4 fumante (15 % de SO_3 libre); se agita bien y se ca^lienta por 2 horas en baño maría.

- Hidróxido de amonio conc.

Si no se puede usar este reactivo, se prepara una solución 12N de hidróxido de potasio, por disolución de 673 g de KOH en agua destilada, diluyéndose después a 1 litro.

- Solución de EDTA

Se trituran 50 g de etilendiaminotetracetato disódico dihidratado con 20 ml de agua destilada para formar una pasta uniformemente húmeda; se agregan 60 ml de NH_4OH conc y se mezcla bien para disolver la pasta.

- Solución madre de nitrato

Se disuelve 0.7218 g de KNO_3 anhidro y se diluye a 1000 ml con agua destilada. Esta solución contiene 100 mg/l de N.

- Solución patrón de nitrato

Se evaporan a sequedad, sobre baño maría, 50 ml de la solución madre de nitrato; se disuelve este residuo, frotando con 2 ml de reactivo de ácido fenoldisulfónico y se diluye a 500 ml con agua destilada; 1.00 ml = 0.01 mg de N = 0.0443 de NO_3^- .

Reactivos para el tratamiento de interferencias no usuales.

- a).- Hidróxido de aluminio

Se disuelven 125 g de alumbre de potasio o de amonio, $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ ó $(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, en 1 litro de agua destilada. Se calienta a 60°C y se agregan 55 ml de NH_4OH conc, lentamente y con agitación. Se deja que la mezcla repose por 1 hora y se pasa a un recipiente de mayor capacidad para lavar el precipitado por adiciones (con mezclado adecuado) y decantaciones sucesivas, hasta que se encuentre exento de amoníaco, cloruro, nitrito y nitrato.

- b).- Solución de ácido sulfúrico 1N

Con todo cuidado se diluyen 28 ml de H_2SO_4 conc a 1 litro, con agua destilada.

- c).- Permanganato de potasio 0.1N

Se disuelven 0.316 g de $KMnO_4$ en agua destilada y se diluye a 100 ml

- d).- Solución diluida de peróxido de hidrógeno

Se diluyen 10 ml de peróxido de hidrógeno al 30% a 100 ml con agua destilada.

c).- Solución de hidróxido de sodio N.

Se disuelven 40 g de NaOH y se diluye a 1 litro con agua destilada.

PROCEDIMIENTO

Si la muestra presenta color, se decolora por la adición de 3 ml de suspensión de hidróxido de aluminio a 150 ml de muestra; se agita perfectamente, se deja reposar por unos cuantos minutos y se filtra, desechando la primera porción del filtrado.

A 100 ml de muestra se agrega 1 ml de H_2SO_4 y se agita. Se agrega a gotas y con agitación, bien sea la solución de KNO_3 o la de H_2O_2 . Se deja reposar la muestra tratada por 15 minutos, para completar la conversión del nitrito a nitrato. (Cuando se usa suficiente permanganato persiste una ligera coloración rosa, cuando menos por 15 minutos). Al finalizar la determinación del nitrato, se aplica la debida deducción por la concentración del nitrito, según se determine por el método que se describe en nitritos.

Se determina el contenido de cloruro del agua (consúltese determinación de cloro) y se tratan 100 ml de la muestra con una cantidad equivalente de solución valorada de sulfato de plata. Se elimina el precipitado de cloruro, bien sea por centrifugación o por filtración, coagulando por calentamiento el cloruro de plata, si fuera necesario. (se puede lograr una excelente eliminación del cloruro de plata, dejando que la muestra tratada repose durante la noche, a la temperatura ambiente y lejos de luces intensas. Esto se aplica a muestras libres de contaminación por organismos nitrificantes).

Se neutraliza la muestra clarificada a un pH aproximado de 7, se pasa a una cápsula de porcelana y se evapora a sequedad en baño maría. Se frota el residuo perfectamente con 2 ml de ácido fenoldisulfónico, para asegurar la disolución de todos los sólidos. Si se necesita, se calienta suavemente en baño maría para disolver todo el residuo.

Se diluye con 20 ml de agua destilada y se agregan, con agitación, unos 6 a 7 ml de NH_4OH o unos 5 a 6 ml de KOH, hasta que se desarrolle el color máximo. Se elimina cualquier hidróxido flocculento resultante, filtrando por papel filtro o por crisol de filtración, o bien agregando solución de EDTA a gotas y con agitación, hasta que se redissuelve el precipitado. Se pasa el filtrado o la solución clarificada a un matraz aforado o tubo de Nessler, de 50 o 100 ml, se diluye hasta el aforo y se mezcla.

Las lecturas fotométricas se pueden verificar en celdas que permitan un trayecto de luz de 1 cm o mayor, a una longitud de onda de 410 mμ, o con filtros violetas que tengan su transmitancia máxima en el ámbito de 400 a 425 mμ. Es adecuado un trayecto de luz de 5 cm para mediciones en el --

intervalo de nitrógeno de 0.005 a 0.05 mg, usando un trayecto de luz de 1 cm para mayores concentraciones. Las lecturas se deben verificar ---- comparando con un testigo preparado con los mismos volúmenes del reactivo de ácido fenoldisulfónico y NH_4OH y KOH que se usen para las muestras. Se sugieren, para comparación visual, los siguientes volúmenes de solución patrón de nitrato, diluidos a 50 ml: 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, -- 2.0, 3.5, 6.0, 10, 15, 20 y 30 ml. Cuando sea más conveniente usar un volumen total de 100 ml, se deben duplicar los volúmenes de la solución patrón. A cada uno de los patrones se agregan 2 ml del reactivo de ácido fenoldisulfónico y el mismo volumen del mismo álcali que se use en la preparación de la muestra. Estos patrones se conservan, sin deteriorarse, por varias semanas.

mg/l de N de nitrato = mg de N de nitrato x 1000 / ml de muestra

mg/l de NO_3 = mg / l de N de nitrato x 4.43

7.- FOSFATOS

En muchas aguas naturales el fosfato se presenta en huellas, y a menudo en cantidades apreciables en períodos de baja actividad biológica. Las huellas de fosfato estimulan la proliferación de las algas en embalses de agua. Las aguas que reciben aguas negras, crudas o depuradas, drenajes agrícolas y ciertos desechos industriales contienen normalmente concentraciones apreciables de fosfato. Además de esto, con frecuencia se agregan diversas formas de fosfatos a las aguas domésticas o industriales, y en ocasiones, se identifican en una misma muestra tanto ortofosfato como polifosfatos. También se pueden combinar huellas de fosfatos con la materia orgánica, aunque tales fosfatos muy rara vez exceden de unos cuantos décimos de miligramo por litro. En sus varias formas los fosfatos también se pueden presentar en la materia suspendida o en los sedimentos de las muestras. A no ser que se especifique en otra forma, sólo se deben considerar los fosfatos solubles. Los análisis de fosfatos sirven fundamentalmente para el control de la dosificación de productos químicos o como medio para rastrear una corriente o una contaminación.

El método del ácido amino-naftolsulfónico es más aplicable para análisis rutinarios en el ámbito de 0.1 a 50 mg/l de PO_4 , mientras que el método del cloruro estanoico es más sensible y adecuado para concentraciones entre 0.05 y 3 mg/l de PO_4 . Con el método de extracción se amplía la aplicabilidad del método anterior hasta 0.01 mg/l. El método del cloruro estanoico es más susceptible a interferencias y el agente reductor es menos estable. Cuando se sospecha o se tiene la certeza de interferencias, se debe

emplear el paso de extracción.

Se presenta el método para convertir polifosfatos a ortofosfatos, por calentamiento con ácido. Después de este tratamiento, se puede determinar el fosfato total como ortofosfato, calculándose el polifosfato por diferencia, si se determina separadamente el ortofosfato.

Por lo general, los análisis de ortofosfatos, se limitan a las formas solubles; sin embargo, se debe prestar atención a los sedimentos y materias suspendidas, que pueden contener fosfatos, lo mismo que a la posible precipitación, adsorción o deadsorción de los fosfatos durante el muestreo y almacenamiento. El agua debe dejarse sedimentar, para eliminar la materia suspendida antes del muestreo; cuando, relativamente, no es rápida la sedimentación o no es perfectamente claro el líquido sobrenadante, se debe filtrar antes del muestreo; ciertos papeles filtros y auxiliares de filtración contienen cantidades apreciables de fosfatos, y, por ende, no se deben emplear. Otros materiales, como el asbesto, pueden adsorber fosfato de la solución y, por lo tanto, se deben embeber en el agua de muestra antes de que se puedan usar.

Se han de incluir en el análisis las materias semicoloidales y coloidales que pasan a través del filtro. Si durante el almacenamiento de la muestra ocurre una precipitación, se debe agitar vigorosamente el frasco que la contiene, para lograr una suspensión uniforme antes de tomar la porción que se requiere para el análisis. Para evitar este problema se prefiere verificar el análisis de campo. La conversión natural del fosforo orgánico y de los polifosfatos a ortofosfatos, por la actividad microbológica, se puede retardar o detener por la adición de 5 ml de cloroformo a 1 litro de muestra.

METODO COLORIMETRICO CON ACIDO AMINO-NAFTOL-SULFONICO PARA ORTOFOSFATOS

En una solución diluida de fosfato, el molibdato de amonio reacciona en un medio ácido para formar un ácido complejo, ácido fosfomolibdico, que se reduce a un complejo intensamente colorido, un azul de molibdeno, por combinación con el ácido amino-naftol-sulfónico y los sulfitos reductores.

No se deben encontrar ni el arsénico ni el germanio. Los sulfuros se pueden eliminar por oxidación, usándose para este propósito el agua saturada de bromo. El contenido de fierro soluble no debe exceder, en la porción que se tome para el análisis, 0.1 mg. El tanino, la lignina y el cromo-hexavalente sólo producen un error de significación cuando el contenido de fosfato es inferior a 1 mg/l. Los silicatos solubles no interfieren, aún en concentraciones de 100 mg/l de SiO_2 . La presencia de grandes cantidades de polifosfatos en las aguas puede inducir a valores de ortofosfatos ligeramente elevados aunque no es probable, en ningún caso, que este error exceda de 0.1 mg/l. Se puede llegar a resultados deficientes cuando se analizan fosfatos en aguas altamente salinas, como salmueras; en tales casos se puede recurrir bien sea a tomar lecturas de diluciones sucesivas, -

hasta que esencialmente coincidan dos de esas soluciones, o bien se puede aplicar el método siguiente, con extracción.

La concentración mínima determinable (aquella que produce una transmittancia del 1% sobre la desviación normal posible en lecturas a concentración cero), usando un espectrofotómetro (690 μ), con celdas de 10 cm, es alrededor de 0.02 mg/l de PO_4 . La sensibilidad del método, medida al -- 50% de transmittancia, bajo las mismas condiciones anteriores, es alrededor de 0.022 mg/l por cada 1% de variación en la transmittancia. ●

APARATOS

- Cristalería lavada con ácido

Esto puede ser de gran importancia, en particular cuando se determinan bajas concentraciones de fosfatos. Es común la contaminación con fosfatos, debida a la formación de películas delgadas o a la adsorción sobre películas de óxido de hierro depositadas en la cristalería. Se debe evitar el uso de los detergentes comerciales comunes, que contienen fosfatos. La cristalería se debe limpiar con HCl diluido caliente y enjuagar bien con agua destilada.

- Equipo colorimétrico

Normalmente no se recomienda la comparación visual en tubos de Nessler por la dificultad para satisfacer los requisitos de tiempo que conduzcan a resultados exactos. Se requiere uno de los siguientes equipos:

a).- Espectrofotómetro para usarse aproximadamente a 690 μ .

El sistema de color obedece la Ley de Beer a 650 μ , con cierta disminución en su sensibilidad, para el caso de que el instrumento disponible no se pueda operar al valor óptimo de la longitud de onda. Se obtienen resultados satisfactorios con un trayecto de luz de 0.5 cm o mayor.

b).- Fotómetro de filtro, provisto de un filtro rojo que tenga su transmittancia máxima en las longitudes de onda de 600 - 750 μ . Se obtienen resultados satisfactorios con un trayecto de luz de 0.5 cm, o mayor.

- Equipo de filtración

Como el que se describe adelante.

REACTIVOS

- Indicador de fenolftaleína

Se disuelven 5 g de fenolftaleína en 500 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y se agregan 500 ml de agua destilada. A continuación se agrega NaOH 0.02N a gotas, hasta una muy ligera coloración rosa.

- Solución ácido concentrada
Se vierten lentamente 300 ml de H_2SO_4 conc a unos 600 ml de agua destilada. Se enfría la solución, se agregan 4 ml de HNO_3 conc y se diluye a 1 litro.
- Solución ácido concentrada de molibdato de amonio
Se disuelven 31.4 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en unos 200 ml de agua destilada. Se agregan cuidadosamente 252 ml de H_2SO_4 conc a 400 ml de agua destilada; se enfría esta solución, se agregan 3.4 ml de HNO_3 conc; se agrega la solución de molibdato y se diluye a 1 litro.
- Solución de ácido amino-naftol-sulfónico
Se pesan separadamente 0.75 g de ácido 1 - amino - 2 - naftol - 4 - sulfónico; 42 g de sulfito de sodio anhidro, Na_2SO_3 , y 70 g de metabisulfito de sodio anhidro, $Na_2S_2O_5$, en polvo, en un mortero seco y limpio. Se disuelven las sales remanentes en unos 900 ml de agua destilada y en esta mezcla se disuelve el ácido sulfónico finamente triturado; finalmente, se diluye a 1 litro. Se conserva en frasco ámbar de tapón esmerilado, a una temperatura que no exceda de 30°C. Esta solución se puede decolorar ligeramente con el tiempo sin embargo, si no se contamina, puede dar resultados satisfactorios hasta por 4 meses o más.
- Solución madre de fosfato
Se disuelven en agua destilada 0.7165 g de ortofosfato monopotásico -- KH_2PO_4 , previamente secado en estufa a 105°C; la solución se diluye a 1000 ml; 1.00 ml = 0.500 mg de PO_4 .
- Solución patrón de fosfato
Se diluyen 100 ml de la solución madre de fosfato a 1000 ml con agua destilada. Esta solución contiene 0.050 mg de PO_4 por 1.00 ml.

PROCEDIMIENTO

Si se ha presentado la precipitación durante el transporte de la muestra, se mezcla bien y se filtra una porción de la misma, siguiendo las instrucciones del método siguiente y procurando evitar su contaminación, como antes se explica. Si se va a determinar la concentración de polifosfatos, se recogen hasta 200 ml de filtrado. Se conserva la muestra filtrada y sin filtrar para usarse en el método de determinación de fosfatos y polifosfatos totales. Si el pH de la muestra es menor de 4, se diluyen 50 ml a 100 ml en un matraz aforado, con agua destilada, y se mezcla bien; en los pasos siguientes se usa esta muestra diluida. Si el pH es mayor de 10, se agrega una gota de indicador de fenolftaleína a una muestra de 50 ml, y antes de diluir a 100 ml se agrega suficiente solución ácido-concentrada para hacer desaparecer el color. Cuando se hacen las diluciones se debe interpretar correctamente el término "ml de muestra", por ejemplo,

cuando se han diluido 50 ml de la muestra original a 100 ml para el ajuste del pH, el valor de "ml de muestra" en el cálculo es 25, no 50, aunque se hayan usado 50 ml de la muestra diluida en los pasos analíticos siguientes.

Se pipetea 50 ml de la muestra filtrada o clara, que no contenga más de 1.5 mg de PO_4 , en un matraz erlenmeyer de 125 ml, limpio y seco. Se agregan 2 ml del reactivo de ácido sulfónico y se mezcla de nuevo. Como la velocidad e intensidad del desarrollo de color dependen de la temperatura, los reactivos patrones y muestras se deben encontrar a la misma temperatura.

Exactamente después de 5 minutos se mide fotométricamente el color, ajustando el instrumento a 100% de transmitancia con el testigo adecuado. Los trayectos de luz adecuados para las diversas concentraciones de fosfato son como sigue:

Ambito aproximado de PO_4 mg/l	Trayecto de la luz cm
5 - 30	0.5
0.5 - 6	2.0
0.05 - 1	10.0

La interferencia atribuible al color o a la turbiedad, que no se elimine por filtración, lo mismo que la atribuible a cromato, se reduce mucho o se anula preparando el testigo para la muestra exactamente en la misma forma, con la excepción de sustituir la solución de molibdato por la solución ácido-concentrada.

Cuando no se tienen tales interferencias se puede usar el agua destilada, tratada en la misma forma con la solución ácido concentrada y el ácido sulfónico. Se puede usar el mismo testigo de agua destilada para cualquier número de muestras libres de interferencias.

Se estima el peso del ortofosfato en la muestra tomada por medio de la curva de calibración. Se obtiene esta curva localizando, en papel semilogarítmico las lecturas de transmitancia de un número apropiado de patrones de ortofosfato, las que deben formar una línea recta. La línea puede no pasar por el 100% de transmitancia a concentración cero de PO_4 , pero, por lo general, se encuentra entre 98 y 100, dependiendo del instrumento que se use. Se debe comprobar, cuando menos, un patrón con cada serie de muestras, o bien en cada uno de los días en que se verifiquen estos ensayos.

$$\text{mg/l de } PO_4 = \text{mg de } PO_4 \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

METODO DEL CLORURO ESTANOSO PARA ORTOFOSFATOS

El principio de este método es el mismo que el del anterior, con la modificación de que el ácido amino-naftol-sulfónico se sustituye, como agente reductor, por el cloruro estanoso. Este cambio aumenta la sensibilidad del método del azul de molibdeno y también hace posible la extracción, aumentando la seguridad en el método a concentraciones inferiores a 0.1 mg/l y reduciendo también la interferencia.

Se aplican al método directo del cloruro estanoso, esto es, al método sin extracción, las mismas interferencias que se mencionan en el anterior. Como la interferencia del hierro es algo más grande, su concentración no debe exceder de 0.04 mg de Fe, en la porción que se tomó para el análisis. Se pueden tolerar 25 mg/l de silicatos solubles. También interfieren el color y la turbiedad. Los cromatos y otros agentes fuertemente oxidantes, como el peróxido, decoloran al complejo azul. La interferencia por el nitrito se puede vencer por la adición de 0.1 g de ácido sulfámico a la muestra, antes de la adición del molibdato. Por su muy limitado ámbito de PO_4 , la contaminación resulta un problema, y en general, se debe usar el método directo sólo en el caso de que el método anterior no proporcione una adecuada sensibilidad. Se reduce mucho el número de interferencias por la extracción con un disolvente inmisible antes de la reducción, aunque, sin embargo, no se eliminan las que provienen del arsénico y del germanio. La extracción también reduce la cantidad de polifosfato que se determina con el ortofosfato. La concentración mínima determinable es alrededor de 0.01 mg/l de PO_4 . Al 50% de la transmitancia, la sensibilidad es alrededor de 0.01 mg/l por cada variación del 1% en la transmitancia.

APARATOS

Se necesitan los mismos aparatos que en el método anterior, excepto cuando se aplica la extracción, en cuyo caso se necesita un aspirador de seguridad. El espectrofotómetro se debe usar a 625 m μ , en la medición de los extractos del benceno-isobutanol y a 690 m μ para las soluciones acuosas, con cierta reducción en la sensibilidad y precisión, si no se dispone de un instrumento equipado para leer a 690 m μ .

REACTIVOS

- Solución indicadora de fenoltaleína
Se prepara como en el método anterior.
- Solución ácido-concentrada
Se prepara como en el método anterior.

- Solución ácido-concentrada de molibdato de amonio (I)
Se disuelven 26 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 175 ml de agua destilada. Se agregan con todo cuidado, 280 ml de ácido sulfúrico conc a 400 ml de -- agua destilada. Se enfría, se le agrega la solución de molibdato y se diluye a un litro.
- Solución de cloruro estanoso (I)
Se disuelven 2.5 g de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en buen estado, en 10 ml de HCl conc y se diluye a 100 ml con agua destilada, filtrando si presenta turbiedad; se conserva en un frasco aspirados, con llave de cristal. Se --- agrega aceite mineral puro hasta que forme una capa de 5 mm de espesor; para impedir la oxidación. Siempre se debe purgar ligeramente la solución por la llave antes de usar el reactivo. El reactivo se puede preservar por varias semanas si se agrega rasgo de estaño y se conserva en refrigerador.
- Solución madre de fosfato
Se prepara como se indica en el método anterior
- Solución patrón de fosfato
Se prepara como se indica en el método anterior
- Reactivos de extracción
 - a).- Disolvente benceno-isobutanol
Se mezclan volúmenes iguales de benceno y de alcohol isobutílico.
 - b).- Solución ácido-diluida de molibdato de amonio (II)
Se disuelven 40.1 g de molibdato de amonio en unos 500 ml de agua. Se adicionan lentamente 396 ml de la solución de molibdato (I). Se enfría y se diluye a 1 litro.
 - c).- Acido sulfúrico alcohólico
Se agregan, con precaución, 20 ml de ácido sulfúrico conc a 980 ml de alcohol metílico con agitación continua.
 - d).- Solución diluida de cloruro estanoso (II)
Se agregan con precaución 2,8 ml de ácido sulfúrico conc a unos -- 70 ml de agua destilada. Cuando se enfría se diluye a 100 ml y se agregan 8 ml de solución de cloruro estanoso (I). Se prepara - el día que se va a usar.

PROCEDIMIENTO

Si es necesario se filtra la muestra, en la forma en que se indica en el método anterior. A una muestra de 100 ml, que no contenga más de 0.6 mg de PO_4 y que se encuentre libre de color y turbiedad, se agrega una gota de indicador de fenolftaleína. Si la muestra vira a rosa, se agrega a - gotas la solución ácido-concentrada, hasta la desaparición del color; si se necesitan más de 5 gotas, se toma una porción alícuota de muestra y se diluye a 100 ml con agua destilada, después de que se eliminó la coloración rosa con ácido. Se agregan, mezclando perfectamente después de cada adición, 4 ml de solución de molibdato (I) y 0.5 ml de la solución de-

cloruro estanoso (I). Tanto la velocidad del desarrollo del color como la intensidad del color dependen de la temperatura de la solución final y cada aumento de 1°C produce un aumento en el color alrededor del 1%. Por lo tanto, las muestras, los patrones y los reactivos se deben encontrar con una diferencia de temperatura no mayor de 2°C y la temperatura de trabajo debe ser entre 20 y 30°C. Después de 10 minutos, pero antes de 12 minutos, empleando el mismo intervalo específico para todas las de terminaciones, se mide fotométricamente el color a 690 mμ y se compara con una curva de calibración, usando un testigo de agua destilada. Los trayectos de luz que son adecuados para las diversas concentraciones de fosfato son las siguientes:

Ámbito aproximado de PO ₄ mg/l	Trayecto de la luz cm
1 - 6	0.5
0.3 - 3	2.0
0.02 - 0.5	10.0

Siempre se debe llevar un testigo con todos los reactivos y agua destilada. Tomando en cuenta que el color se desarrolla, inicialmente, en forma progresiva y posteriormente se desvanece, es esencial que el tiempo sea el mismo para las muestras y para los patrones. Con cada serie de muestras, o bien cada día que se verifiquen los ensayos, se debe comprobar cuando menos un patrón. La curva de calibración se puede desviar de la línea recta en las concentraciones superiores, dentro del ámbito de 1 a 6 mg/l.

EXTRACCION

Cuando se desea aumentar la sensibilidad o eliminar las interferencias, se extrae el fosfato en la forma siguiente:

Se pipetea una porción alícuota adecuada a una probeta graduada de extracción de 100 ml y se diluye, si es necesario, hasta 40 ml con agua destilada. Se agregan 50 ml del disolvente benceno-isobutanol y 15 ml de la solución de molibdato (II). Se tapa y se agita vigorosamente por 15 segundos exactamente; cualquier demora provoca un aumento en la cantidad de polifosfatos que se incluyen en el valor de los ortofosfatos. Se quita el tapón y se extraen 25 ml de la capa de disolvente orgánico que se ha separado, usando una pipeta y un aspirador de seguridad.

Se pasa a un matraz aforado de 50 ml, se agregan 15 a 16 ml del ácido sulfúrico alcohólico, se agita, se agrega 1 ml de la solución diluida de cloruro estano (II), se agita y se diluye hasta el aforo con ácido sulfúrico alcohólico. Se mezcla bien y después de 10 minutos, pero antes de 30, se lee contra el testigo a 625 mμ. Se prepara el testigo llevando 40 ml de agua destilada a través del mismo procedimiento que la muestra. Se lee la concentración de PO_4 en la curva de calibración que se prepare llevando a la serie de patrones de fosfato a través de todos los pasos del procedimiento analítico que sufren las muestras.

Los resultados del procedimiento directo y de extracción se pueden calcular por la siguiente expresión:

$$\text{mg/l de } PO_4 = \text{mg de } PO_4 \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

FOSFATOS Y POLIFOSFATOS TOTALES

El contenido total de fosfatos de una muestra incluye todos los ortofosfatos y polifosfatos solubles, así como los fosfatos insolubles que se precipiten durante el almacenamiento. Si se tienen presentes fosfatos insolubles, para propósitos prácticos se supone que son ortofosfatos insolubles. A no ser que se solicite expresamente, se sobreentiende que los fosfatos totales no incluyen los fosfatos insolubles que puedan haber estado presentes en el agua original y que se hayan eliminado en el muestreo; cuando se solicite, se manifestarán separadamente tales fosfatos.

Los fosfatos condensados, tales como piro, tripoli y formas de más alto peso molecular de los fosfatos comerciales no se encuentran normalmente presentes en aguas naturales pero se agregan, con frecuencia, en el tratamiento de agua, dependiendo de su aplicación la concentración que se use. Los polifosfatos no responden apreciablemente a las pruebas del ortofosfato, pero se pueden hidrolizar a ortofosfato por ebullición con ácido; también los fosfatos insolubles se pueden disolver por ebullición con ácido. Tanto los polifosfatos como los fosfatos insolubles se pueden determinar, en sus equivalentes de PO_4 , con las combinaciones adecuadas de filtración y ebullición con ácido y con el valor del ortofosfato obtenido en los métodos anteriores.

Las interferencias son las mismas que en los métodos anteriores sin importar cual se use para terminar el análisis. La muestra se debe analizar tan pronto como sea posible después de la recolección, porque, por reposo prolongado o por calentamiento, los polifosfatos decrecen en forma significativa. En ocasiones, los valores totales de fosfato y polifosfatos pueden acusar un error, en más de 0.1 - 0.2 mg/l de PO_4 , debido a la pequeña cantidad de fosfato con que puede contribuir la materia orgánica.

La concentración mínima determinable dependerá del método que se emplee - después de la hidrólisis. La selección se debe basar en la facilidad de su aplicación y en la sensibilidad requerida.

APARATOS

Además de los aparatos necesarios en los métodos anteriores, para acelerar la hidrólisis se puede emplear un autoclave o una olla de presión.

REACTIVOS

- Solución indicadora de fenolftaleína
 - Solución ácido-concentrada
 - Solución de hidróxido de sodio 1N
- Se disuelven 40 g de NaOH en una pequeña cantidad de agua destilada y se diluye a 1 litro.

PROCEDIMIENTO

Si la muestra embotellada presenta precipitados o turbiedad, se deben tomar dos porciones para análisis. Una debe consistir de 100 ml de la muestra filtrada. La otra porción debe consistir de 100 ml de la muestra -- sin filtrar, cuidadosamente homogeneizada. A cada una de las dos porciones de 100 ml, o partes alcuotas diluidas a 100 ml, se agrega una gota - de indicador de fenolftaleína. Si hay vire al color rojo, se agrega a - gotas la solución ácido-concentrada, hasta la desaparición del color y se agrega 1 ml en exceso.

Se hierve, cuando menos por 90 minutos, agregando agua destilada para mantener el volumen entre 25 y 50 ml. Como alternativa, se calienta por 30 minutos en autoclave u olla de presión a 1.0 - 1.35 kg por cm cuadrado. - Se enfría, se neutraliza a una débil coloración rosa con solución de hidróxido de sodio y se restaura a su volumen original de 100 ml con agua - destilada. Se determina el contenido de ortofosfato de cada porción tratada, usando bien sea el método colorimétrico con ácido amino-naftol-sulfónico para ortofosfatos o el método del cloruro estanoico para ortofosfatos, con lo que se obtiene el fosfato total, en términos de PO_4 , de cada - porción.

Se determina el ortofosfato de la muestra original filtrada sin tratar, - por el mismo método anterior.

Si no hay precipitado o turbiedad en la muestra embotellada se tiene:

Fosfato total	=	C_1	
Ortofosfato	=	C_3	
Polifosfato	=	$C_1 - C_3$	

En las que C_1 es el valor obtenido en los métodos antes señalados y C_3 es el valor obtenido en la última parte de éste método, todos ellos expresados en mg/l de PO_4 .

Si en la muestra embotellada se observaron precipitados o turbiedad, se tiene:

$$\begin{aligned}\text{Fosfato total} &= C_1 \\ \text{Ortofosfato} &= C_3 + (C_1 - C_2) \\ \text{Polifosfato} &= C_2 - C_3\end{aligned}$$

En las que C_1 es el valor obtenido en la porción sin filtrar y C_2 es el valor obtenido en la porción filtrada anterior. Todos ellos expresados en mg/l de PO_4 .

8.- SULFURO

En análisis de aguas negras son de importancia las determinaciones de las tres formas de sulfuros.

Los sulfuros totales incluyen el H_2S disuelto y los iones HS^- , así como -- los sulfuros metálicos ácido-solubles que se encuentran en los sólidos sus-
pendidos. El ión S^{2-} no está presente en cantidades importantes a pH meno-
res de 13. El único sulfuro metálico ácido-insoluble, que se encuentra-
comúnmente en aguas negras, es el de cobre. Los sulfuros ácido-insolu-
bles no son determinables por los métodos que se presentan adelante.

Los sulfuros disueltos son los remanentes después de la eliminación de --
los sólidos suspendidos, mediante floculación y sedimentación.

El ácido sulfhídrico no ionizado se calcula a partir de la concentración-
de los sulfuros disueltos y del pH de la muestra.

El método volumétrico y el método colorimétrico se pueden usar para deter-
minar las tres formas y son aplicables a aguas, aguas negras y desechos -
industriales.

El método volumétrico es el más exacto, pero no se puede aplicar directa-
mente a aguas negras, por la presencia de sustancias interferentes. Es-
necesario arrastrar los sulfuros por una corriente de gas y recogerlos en
solución de acetato de cinc, antes de verificar la titulación; únicamente
se puede aplicar a concentraciones de sulfuros mayores de 1 mg/l.

El método colorimétrico es muy útil para la determinación rápida de los -
sulfuros y se recomienda, especialmente, para bajas concentraciones. En-
la forma en que se ha redactado se tiende a lograr más rapidez, sensibili-
dad y conveniencia que a obtener el máximo de exactitud; es aplicable a -
concentraciones de sulfuro de 0.02 a 20 mg/l.

Las muestras se deben recolectar con el mínimo de aereación, pues no sola- mente se pueden volatilizar los sulfuros, sino que el oxígeno absorbido - los destruye por acción química. Aquellas muestras que sólo se vayan a- usar para la determinación del sulfuro total, se pueden preservar por la- adición de solución de acetato de cinc, a razón de 2 ml por litro; en es- ta forma se precipitan los sulfuros, como ZnS inerte, y se evita una pos- terior generación de sulfuro. Las altas determinaciones de sulfuros di- sueltos, lo mismo que el examen de las muestras que no se preserven con - acetato de cinc, se deben comenzar dentro de los 3 minutos siguientes al- muestreo.

Para la determinación de los sulfuros totales, las muestras deben conte- ner una porción representativa de los sólidos suspendidos.

METODO VOLUMETRICO

REACTIVOS

- Bióxido de carbono
Suministrado bien sea por un cilindro de CO_2 o por un generador de CO_2
- Solución de acetato de cinc 2N
Se disuelven 220 g de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 870 ml de agua destilada, - con lo que se obtiene 1 litro de solución.
- Acido sulfúrico conc
- Solución valorada de yodo 0.025N
Se disuelven 20 - 25 g de KI en un poco de agua y se agregan 3.175 g de yodo. Después de la disolución del yodo se diluye a 1 litro y se ti- tula con tiosulfato de sodio 0.025N, usando solución de almidón como in- dicador.
- Acido clorhídrico conc
- Solución valorada de tiosulfato de sodio 0.025N
Se prepara como se indica en la determinación de Oxígeno Disuelto
- Solución de cloruro de aluminio 6N
Por el carácter higroscópico de este reactivo, lo mismo que por su ten- dencia a empastarse, es conveniente adquirir frascos de 100 g del pro- ducto hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El contenido de un frasco original de- 100 g de esta sal se disuelve en 144 ml de agua.
- Solución de hidróxido de sodio 6 N
Se disuelven 24 g de NaOH en lentejas en agua destilada y se diluye a 100 ml.

PROCEDIMIENTO PARA SULFURO TOTAL

Se vierte un volumen medido de la muestra, por lo general alrededor de -- 500 ml en un cilindro de aereación de 1 litro, equipado en el fondo con -

un disco filtrante de almidón, o bien en un frasco de boca ancha de 1 litro, dotado de un tapón de dos agujeros, en el que se fijan el tubo difusor de vidrio poroso y el tubo de escape. Es una buena práctica que, antes de verter y acidular la muestra, se haga pasar por el aparato una corriente de CO_2 para desplazar el oxígeno.

En el escape se conecta un tubo de absorción de 10 bulbos, que contengan la solución de acetato de cinc, o un juego de 2 matraces cónicos de 125 ml, conteniendo cada uno 5 ml de la solución de acetato de cinc, diluidos a 100 ml dispuestos con conexiones adecuadas para pasar el gas a través de la serie. Se acidula la muestra con 10 ml de ácido sulfúrico conc y se hace burbujear a través de la muestra, CO_2 o cualquier otro gas inerte por 1 hora o por el período necesario, hasta que se demuestre por ensayo que no se está arrastrando más sulfuro.

A la solución de acetato de cinc se le agrega solución de yodo, en suficiente exceso, para que reaccione con todos los sulfuros recolectados; -- 1.00 ml de yodo 0.025N equivale a 0.400 mg de sulfuro.

Se agregan 5 ml de HCl conc se tapa y se agita. Si se ha usado la serie de 2 matraces, se agrega casi todo el yodo al primer matraz, pero se agrega la mitad del ácido en cada unidad.

Se pasa el líquido a un vaso y se retitula con tiosulfato de sodio 0.025N empleando almidón como indicador. Para resultados exactos se debe correr un testigo de reactivos, en especial si es bajo el contenido de sulfuro.

$$\text{mg/l de sulfuro total como S} = \frac{(\text{ml de yodo} - \text{ml de tiosulfato}) \times 400}{\text{ml de muestra.}}$$

PROCEDIMIENTO PARA SULFURO DISUELTO

Los sulfuros disueltos se determinan en una muestra de la que previamente se han eliminado los sólidos suspendidos, por floculación y sedimentación. Se llena un frasco de 1 litro con la muestra, haciendo fluir el líquido a través del frasco de 1 litro con la muestra, en la misma forma que en el muestreo del oxígeno disuelto, para asegurarse que la muestra ha tenido el mínimo de contacto con el aire. Se agregan 2 ml de solución de AlCl_3 y 2 ml de solución de NaOH, se tapa cuidadosamente para que no queden burbujas dentro del frasco al que, colocado en posición horizontal, se le da un movimiento de rotación, en vaivén, lo más vigoroso posible, por un minuto cuando menos, para que se floccule debidamente su contenido. Se puede variar, según la experiencia, el volumen de estos reactivos, siendo la meta la obtención de una buena clarificación sin usar cantidades excesivamente grandes de reactivos. Siempre deben emplearse cantidades iguales de los dos reactivos.

Se deja sedimentar 15 minutos, o hasta que el líquido sobrenadante se encuentre razonablemente claro, y se sifonea una porción apropiada de este líquido al aparato de aereación indicado anteriormente. Se acidula y se continúa en la misma forma que con el sulfuro total.

PROCEDIMIENTO PARA EL ACIDO SULFHDRIDICO NO IONIZADO

Se determina el valor del pH de la muestra original, y a la vez, se determinan los sulfuros disueltos por el método anterior. Se tiene la concentración del H_2S no ionizado multiplicando la concentración del sulfuro disuelto por el factor apropiado de acuerdo con la tabla que se presenta en el No. 33 del capítulo IV.

METODO COLORIMETRICO

La base de este método es la reacción que se verifica, en condiciones adecuadas, entre la para-aminodimetilanilina, el cloruro férrico y el ión sulfuro, que da por resultado la formación del azul de metileno. Se agrega fosfato de amonio antes de la comparación del color, para eliminar el color impartido por el ión férrico.

Algunos agentes reductores intensos evitan la formación del color o disminuyen su intensidad; las altas concentraciones de sulfuro, de varios cientos de mg/l , pueden inhibir completamente la reacción, pero se elimina este problema por la dilución de la muestra y el análisis subsecuente.

En concentraciones hasta de $10 mg/l$, en términos de SO_2 , no tienen efecto nocivo los sulfitos, aunque se retarda la reacción a mayores concentraciones.

Las concentraciones de tiosulfato inferiores a $10 mg/l$ no interfieren seriamente, pero a mayores concentraciones evitan la formación del color, a no ser que se oxide el tiosulfato. La interferencia del sulfito y del tiosulfato, en concentraciones hasta de $40 mg/l$ de SO_2 o de $S_2O_3^{--}$, se puede eliminar aumentando la cantidad de solución de $FeCl_3$ de 2 a 6 gotas, y prolongando a 5 minutos el período de reacción.

Si se encuentra presente el hidrosulfito de sodio, $Na_2S_2O_4$, puede interferir al producir algo de sulfuro, al acidular la muestra. Los nitritos producen una coloración amarillo pálida, en concentraciones tan bajas como $0.5 mg/l$ de NO_2 , pero no es probable que coexistan nitritos y sulfuros, por lo que esta interferencia carece de significación práctica.

Para eliminar el ligero color interferente del reactivo, que puede ser apreciable a concentraciones de sulfuro inferiores a $0.1 mg/l$, se recomienda el empleo de una solución diluida de amina-ácido sulfúrico. La concentración mínima determinable por este método es de $0.05 mg/l$ de sulfuro.

APARATOS

- Tubos de ensayo pareados, aproximadamente de 125 mm de longitud y 15 mm de diámetro exterior, que son los más convenientes para trabajos de campo. También se pueden usar tubos de Nessler de 50 ml, aumentando proporcionalmente las cantidades de muestra y reactivos; se logra con ellos mayor espesor de las soluciones coloridas, y en consecuencia, mayor sensibilidad.
- Goteros graduados para que entreguen 20 gotas por mililitro de las soluciones de azul de metileno. Para lograr resultados exactos al medir por gotas, es esencial que se mantenga el gotero en posición vertical y que se permita que las gotas se formen lentamente, para que se drene el exterior del gotero antes de que se desprenda la gota. Otra precaución necesaria es que se mantenga limpia la boquilla del gotero para que la gota se adhiera uniformemente en el exterior. Si se siguen estas precauciones, es exacta la medición de las gotas, y en caso contrario, se tienen serias inexactitudes. Para mayor exactitud, se puede medir la solución de azul de metileno con una pipeta de 1 ml graduada en 0.01 ml.
- Frascos de tapón esmerilado de 100 - 300 ml de capacidad. Se recomiendan los frascos para la DBO, porque la misma forma de su tapón esmerilado reduce la posibilidad de aprisionar burbujas y porque su boca permite un sello hidráulico.

REACTIVOS

- Solución madre de amina-ácido sulfúrico
Se agregan 50 ml de ácido sulfúrico concentrado a 30 ml de agua destilada; a esta solución se adicionan 20 g de amina redestilada, ó 27.2g de sulfato de amina, agitando hasta completa disolución y llevándola a 100 ml con agua destilada. Esta solución madre se decolora ligeramente con el tiempo, pero no afecta su utilidad.
- Solución de ensayo de amina-ácido sulfúrico (I)
Se diluyen 25 ml de la solución madre de amina-ácido sulfúrico con 975 ml de ácido sulfúrico 1 + 1. Esta solución se usa para la cuantificación de concentraciones de sulfuros de 0.2 - 20 mg/l.
- Solución de ensayo de amina-ácido sulfúrico (II)
Se diluyen 10 ml de la solución madre de amina-ácido sulfúrico con 990 ml de ácido sulfúrico 1 + 1. Esta solución se enfría antes de usarla. Es preferible esta solución para bajas concentraciones de sulfuros, dando origen a mejores coloraciones, aunque no se debe usar para concentraciones superiores a 5 mg/l.
- Solución de ácido sulfúrico 1 + 1
Se agregan cuidadosamente 500 ml de ácido sulfúrico conc a 500 ml de agua destilada con agitación continua. Esta solución se enfría antes

de usarla.

- Solución de cloruro férrico
Se disuelven 100 g de cloruro férrico hexahidratado en 39 ml de agua destilada, con lo que se logran 100 ml de solución.
- Solución de fosfato de amonio
Se disuelven 400 g de $(NH_4)_2HPO_4$ en 805 ml de agua destilada, con lo que se obtiene un litro de solución.
- Solución de azul de metileno (I)
Se disuelven en agua 1 g de azul de metileno en polvo y se diluye a 1 litro; esta solución debe tener, aproximadamente, la concentración correcta pero por las variaciones entre los distintos lotes de colorantes, se debe titular con soluciones de sulfuro de concentración conocida, para ajustarla al título conveniente: 1 gota de solución equivale a 1.0mg/l de sulfuro.

TITULACION

Se prepara una suspensión de sulfuro de cinc, ZnS, agregando 3 gotas de la solución de acetato de cinc 2N a 1 litro de agua destilada y haciendo burbujear H_2S en la misma por unos 2 minutos. Se lleva a ebullición, se hierve por 2 - 5 minutos para eliminar el exceso de H_2S y se enfría. Conservando bien homogénea la solución, se miden 200 ml de ella en un matraz y se determina en esta porción la concentración del sulfuro por el procedimiento volumétrico indicado anteriormente, sin verificar primero el arrastre gaseoso. Si se usan 3 gotas de solución de acetato de cinc, la adición inicial de yodo debe ser aproximadamente de 12 ml.

Después de verificar este análisis se hace una prueba por el procedimiento colorimétrico. Si la concentración aparente por la prueba colorimétrica es inferior a la de la titulación, se diluye la solución de azul de metileno; si es mayor se agrega más colorante en la proporción debida para que el resultado de la prueba volumétrica coincida con la prueba colorimétrica. Después del ajuste se repite la determinación colorimétrica, y si se ha procedido con cuidado, el resultado se debe encontrar dentro del 5 % de los resultados volumétricos. Si la diferencia excede del 10% se practican nuevos ajustes o se refina la técnica hasta que las pruebas duplicadas se encuentren dentro del límite del 10%.

La suspensión de ZnS se puede usar únicamente el día en que se prepare. La solución de azul de metileno es estable por un año, si se conserva en la obscuridad y herméticamente tapada.

- Solución de azul de metileno (II)
Esta solución se prepara diluyendo 10 ml de la solución previamente ajustada de azul de metileno (I) a 100 ml; 1 gota (0.05 ml) de la solución II equivale a 0.1 mg/l de sulfuro.
- Solución de acetato de cinc 2N
Se prepara como se indicó en el método anterior.

PROCEDIMIENTO PARA SULFURO TOTAL

El muestreo y el análisis se deben verificar con toda la rapidez posible teniendo la precaución de no aerear la muestra y de tomar una porción representativa de la materia suspendida existente, se pipetea 7.5 ml de la muestra en cada uno de los 2 tubos de ensayo; si se necesita la dilución se procede como se indica más adelante. Al primer tubo se agregan 0.5 ml de las soluciones de amina-ácido sulfúrico (I ó II); al segundo tubo se agregan 0.5 ml de H_2SO_4 1 + 1; a continuación se agregan a cada tubo - 0.1 ml (2 gotas) de la solución de cloruro férrico, se tapan los tubos con los pulgares y se mezclan lentamente, invirtiéndolos dos veces.

En presencia de sulfuros se forma inmediatamente, en el primer tubo, una coloración azul, que con la solución I se desarrolla íntegramente al cabo de 1 minuto. Después de 1 a 5 minutos, se agregan a cada tubo 1.6 ml de solución de fosfato de amonio y se mezcla; cuando se usa la solución II, se esperan no menos de 5 minutos antes de agregar el fosfato de amonio. El color resultante es estable por unas 2 horas, si las soluciones se mantienen fuera de la luz intensa.

Al segundo tubo se agregan, progresivamente, pequeñas porciones de las soluciones de azul de metileno I ó II (dependiendo de la intensidad de color que se haya obtenido) hasta que coincidan las dos coloraciones. Para concentraciones de sulfuros menores de 3 mg/l, la comparación de color se verifica, de modo más conveniente, observando los tubos longitudinalmente, contra un fondo blanco; para concentraciones de 3 a 20 mg/l, es más conveniente observar los tubos transversalmente, una vez que se haya igualado con agua destilada el volumen del primer tubo con el del segundo.

Si se usa para la prueba la solución de (II) amina-ácido sulfúrico y se encuentra que el color corresponde a valores mayores de 5 mg/l, es muy probable que el color ya no sea proporcional a la cantidad presente de sulfuro, y en este caso, sólo es permisible registrar el resultado como ' mayor de 5 ". Cuando se usa la solución I, se impone un límite similar a 20 mg/l. Se pueden determinar concentraciones mayores por dilución de la muestra, procediendo de la siguiente forma: En un tubo de ensayo se miden 6 ml de agua destilada recién hervida y enfriada, se agregan 0.5 ml de la solución de amina-ácido sulfúrico (I), y a continuación 1.5 ml de la muestra; se agregan 0.1 ml (2 gotas) de la solución de $FeCl_3$ y se continúa el procedimiento normal, multiplicando el resultado por cinco. Para otras diluciones, hasta de quince veces, se sigue el mismo procedimiento con distintas proporciones de agua de dilución y de muestra, para lograr un total de 7.5 ml. Para diluciones aún mayores se usan volúmenes proporcionalmente más grandes de agua y de muestra, para obviar el error inherente a la medición de pequeños volúmenes de líquidos.

Cuando la solución de azul de metileno (I) se ajusta para que 1 gota ---- 0.05 ml corresponda a 1.0 mg/l de sulfuro, operando sobre 7.5 ml de muestra, se tiene:

$$\text{mg/l de sulfuro} = \text{número de gotas} = \text{ml} \times 20$$

Cuando la solución de azul de metileno (II) se ajusta para que 1 gota --- (0.05 ml) corresponda a 0.1 mg/l de sulfuro, operando sobre 7.5 ml de muestra, se tiene:

$$\text{mg/l de sulfuro} = \text{número de gotas} \times 0.1 = \text{ml} \times 2$$

Cuando se usan diluciones se multiplica el resultado por el factor apropiado.

PROCEDIMIENTO PARA SULFURO DISUELTO

Por eliminación de la materia suspendida, mediante floculación y sedimentación, se obtiene una muestra en la que se puede determinar el sulfuro disuelto por el método colorimétrico, lo mismo que por el volumétrico. Se sigue el procedimiento indicado en el método volumétrico, con la única diferencia de que se puede usar un frasco de 100 ml en vez del frasco de un litro. Las cantidades de AlCl_3 y NaOH se reducen a cuatro gotas, o a cualquier otro volumen con el que se logre una buena clarificación de la muestra, usando siempre igual volumen de cada uno de los reactivos.

PROCEDIMIENTO PARA ACIDO SULFIDRICO NO IONIZADO

El ácido sulfhídrico no ionizado se calcula en la forma indicada en el método volumétrico. Se debe tener la seguridad de aplicar para este cálculo el pH de la muestra original y no el valor del pH después de la adición de los reactivos.

9.- GRASAS, ACEITES Y CERAS

En la determinación de grasa no se cuantifica una cantidad absoluta de una sustancia específica, sino más bien, se determina cuantitativamente un grupo de sustancias con características físicas similares, que se basan en su mutua solubilidad en el disolvente usado. Por lo tanto, se puede decir que el término "grasa" incluye: grasas, ceras, aceites y otros materiales no volátiles que se extraen con el hexano de una muestra acidulada de aguas negras o desechos industriales.

Es bien conocido el efecto deletéreo de estos materiales sobre la operación de plantas de depuración de aguas negras y sobre los procesos de digestión, lo mismo que las condiciones ofensivas que presentan en las aguas superficiales. Es importante un conocimiento de la cantidad de grasa -- que se tiene en un desecho tanto para buscar la forma de vencer las dificultades en la operación de la planta, como para juzgar la eficiencia de la planta y para controlar las descargas subsecuentes de grasa en las corrientes receptoras. Se presentan dos métodos de extracción, el método Soxhlet y el método semihúmedo; para completar una determinación por el método Soxhlet se requiere un período de 6 horas, mientras que el método semihúmedo sólo demanda de 2 horas. De los dos, el método Soxhlet tiene la mayor precisión y exactitud. Se ha encontrado que ambos métodos conducen a resultados reproducibles con concentraciones de grasa de hasta -- 650 mg/l.

Quando es posible, la muestra se debe tomar en un frasco de boca ancha, -- previamente calibrado, y en el mismo envase se verifican los pasos analíticos iniciales.

Quando se requieren informes sobre la concentración promedio de la grasa en un desecho, durante un determinado período, se recomienda el examen de las porciones individuales que se tomen a intervalos prescritos, con el fin de eliminar las pérdidas de grasa en el equipo de muestreo durante la preparación de una muestra compuesta.

METODO DE EXTRACCION SOXHLET

Los jabones metálicos solubles se hidrolizan por acidulación. Las grasas sólidas o viscosas que se absorben en el auxiliar de filtración, se separan por filtración, de la muestra líquida. A continuación, se extrae la grasa en un aparato Soxhlet, usando hexano como disolvente, y el residuo remanente después de la evaporación del hexano, se pesa para determinar el contenido de grasa de la muestra. Cuando se seca el filtro se pierden los compuestos que se volatilizan a 103°C o menos.

El método es enteramente empírico y sólo se pueden obtener resultados duplicados si se siguen estrictamente todos los detalles. Por definición, cualquier material que se recupere se considera como grasa y cualquier sustancia filtrable, soluble en hexano, como es el caso del azufre elemental y de ciertos colorantes orgánicos, se extrae como grasa. Por las distintas solubilidades de las diferentes grasas en el hexano, se deben seguir con toda exactitud las indicaciones sobre la velocidad y tiempo de extracción. Además, no se puede variar el tiempo estipulado para el secado y enfriamiento de la grasa extraída, pues se puede presentar un aumento gradual del peso, posiblemente debido a la absorción del oxígeno, o bien una pérdida gradual del peso debida a la volatilización.

APARATOS

- Aparato de extracción Soxhlet
- Bomba de vacío u otro sistema de vacío

REACTIVOS

- Acido clorhídrico conc
- n-hexano comercial, con punto de ebullición de 65 - 67°C
- Papel filtro, Whatman Núm. 40 a 11 cm
- Discos de muselina de 11 cm
- Suspensión de auxiliar de filtración de sílice de diatomeas, 10 g por litro de agua destilada.

PROCEDIMIENTO

Se toma un volumen de 1 litro de aguas negras en un frasco de boca ancha, previamente aforado a 1 litro. Se acidula a pH 1.0; por lo general son suficientes 3 ml de HCl conc.

Se prepara un filtro que se forma con un disco de tela de muselina al que se sobrepone un disco de papel filtro. Se humedece el papel y la muselina y se presan bien en las orillas. Con la aplicación de vacío, se pasan a través del filtro 100 ml de la suspensión de auxiliar de filtración y se lava con un litro de agua destilada. Se sigue aplicando el vacío hasta que no escurra más agua del filtro.

Por medio de unas pinzas se pasa el papel filtro a un vidrio de reloj y se le agrega el material que se adhiera en las orillas de la tela de muselina. Se limpian los lados y el fondo del envase de muestra, lo mismo que el agitador y el embudo Buchner, con pedazos de papel filtro empapado en hexano, teniendo cuidado de remover toda película que se deba a la grasa y de recoger todos los materiales sólidos. Los pedazos de papel filtro se agregan al papel filtro del vidrio de reloj. Se enrolla el papel filtro, con los pedazos de papel filtro usados en la limpieza, hasta que se puedan introducir en un cartucho de papel para extracción, al que se vierten todas las partículas que hayan quedado en el vidrio de reloj.

Se seca el cartucho con el papel filtro en estufa a 103°C por 30 minutos. Se llena el cartucho con perlas pequeñas de vidrio. Se pesa el matraz de extracción, y empleando hexano como disolvente, se extrae la grasa en un aparato Soxhlet, a una velocidad de 20 ciclos por hora, durante 4 horas a partir del primer ciclo.

Se destila el disolvente del matraz del extractor, por calentamiento en baño maría a 85°C (si se redestila se puede volver a usar el hexano). Se seca el matraz en baño de vapor y se hace circular aire por el matraz, por la inducción de un vacío que se aplica durante 15 minutos.

Se enfría en desecador por 30 minutos y se pesa.

$\text{mg/l de grasa total} = \text{mg de aumento de peso del matraz} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$

METODO DE EXTRACCION SEMIHUMEDA

El principio es el mismo que en el método de Soxhlet, con la diferencia de que el contacto entre el disolvente y la grasa se fuerza mecánicamente con un agitador de cristal.

Por la composición variable de la grasa, es imposible decir que un número fijo y práctico de extracciones elimina una determinada proporción del total de la grasa en todos los tipos de aguas negras. Si se fija un límite al número de extracciones, aunque sean hasta diez, pueden no determinarse por este método las fracciones más difícilmente solubles de las grasas. Como en el método Soxhlet, el hexano extrae algunas sustancias no grasas. Se deben observar estrictamente todos los detalles establecidos para que se puedan obtener resultados reproducibles.

APARATOS

- Embudo Buchner de 12 cm
- Matraz de destilación de 300 ml

REACTIVOS

Los mismos que en el método Soxhlet

PROCEDIMIENTO

Se sigue el mismo procedimiento que para el método Soxhlet, hasta el punto en que se retira el papel filtro del embudo Buchner. En lugar de colocarlo en el cartucho de extracción, se pasa a un matraz erlenmeyer de 300 ml, al que también se agregan los pedazos de papel filtro usados para la limpieza del envase.

Se agregan al matraz 25 ml de hexano y con la ayuda de un agitador de vidrio de longitud apropiada, aplastado en un extremo, se agita el papel filtro en el disolvente por 1 minuto, oprimiendo con el mismo agitador, de cuando en cuando, el papel filtro contra las paredes del matraz. Se deja reposar el matraz por unos instantes, y a continuación, se pasa su contenido por un embudo de 12 cm preparado con un papel filtro Whatman - Núm. 40, de 18.5 cm. El disolvente se recibe en un matraz de destilación de 300 ml.

Se repite el anterior procedimiento de extracción por nueve veces más, -- recogiendo todo el disolvente en el mismo matraz de extracción.

Se lava con hexano el papel filtro en el embudo, usando el agitador de vidrio para ayudar a disolver, por frotación, la grasa del papel filtro, frotando los residuos visibles a la vez que se hace llegar una corriente de disolvente a cada mancha. Todos los lavados se incorporan al contenido del matraz. Se destila el hexano del matraz de destilación, por calentamiento en baño maría a 85°C, hasta un volumen aproximado de 25 ml. Se transfiere el concentrado a un matraz más pequeño, tarado, a través de un embudo de 6 cm y se lavan el matraz grande y el embudo con dos pequeñas porciones de hexano, que se pasan al matraz tarado.

Se destila el hexano del matraz tarado, por calentamiento en baño maría a 85°C; se seca el matraz en baño de vapor, a la vez que, por aplicación del vacío, se hace pasar aire por el matraz durante 15 minutos.

Se enfría en desecador por 30 minutos y se pesa.

mg/l de grasa total = $\frac{\text{mg de aumento de peso del matraz} \times 1000}{\text{ml de muestra}}$

ANALISIS QUIMICO PARA SUBSTANCIAS TOXICAS

- 1.- Detergentes (Substancias activas al azul de metileno)
- 2.- Cromo Hexavalente
- 3.- Fenoles
- 4.- Plomo
- 5.- Cianuro
- 6.- Arsénico

1.- DETERGENTES (SUBSTANCIAS ACTIVAS AL AZUL DE METILENO)

La popularidad creciente del uso de los detergentes sintéticos (que contienen agentes de activación superficial) para propósitos generales de limpieza, ocasionalmente ha producido formaciones de espuma en las aguas de algunos abastecimientos. Como el agente de activación superficial -- más comunmente usado es el sulfonato de alquil-bencilo (ABS), es el que -- con mayor probabilidad se puede encontrar en las aguas crudas de los abastecimientos. Por esta razón se ha seleccionado al ABS como el compuesto patrón para los dos siguientes métodos analíticos.

Se recomienda que el químico que se interese en el contenido de ABS de -- las aguas crudas de los abastecimientos siga una secuela de dos etapas, -- analizando primero la muestra por el método del azul de metileno; si el resultado es bajo, alrededor de 1 mg/l, generalmente no se necesitan mayores investigaciones, puesto que la suma de las interferencias (positivas por lo general), más el verdadero ABS es de tal magnitud, que el contenido de ABS en el agua no es un factor de significación. La experiencia -- ha demostrado que es suficiente el procedimiento del azul de metileno cuando no se observan problemas en el agua del abastecimiento pero, si son al todos los resultados del azul de metileno, es muy importante que se conozca cuánto representa el verdadero ABS y cuánto las interferencias; para tal caso se recomienda la determinación infrarroja, pero si no se dispone del equipo infrarrojo, el análisis por el método del infrarrojo se puede desarrollar hasta la recuperación del ABS purificado y determinarse colorimétricamente por el procedimiento del azul de metileno. Esta alternativa elimina la necesidad del costoso equipo infrarrojo, que pocos laboratorios pueden adquirir.

El principal obstáculo para el método infrarrojo es que, en comparación -- con el proceso del azul de metileno, es bastante complicado y demanda mucho tiempo.

METODO DEL AZUL DE METILENO

Este método está basado en la formación de una solución de color azul, al reaccionar el azul de metileno con agentes aniónicos de activación superficial que incluyen no solamente al ABS sino también a los sulfatos de al quilo. La sal es soluble en cloroformo y la intensidad del color es proporcional a la concentración; la intensidad se mide por lecturas espectro fotométricas en este disolvente a una longitud de onda de 652 mμ. Este método es aplicable en el ámbito de 0.025 - 100 mg/l como ABS.

Tanto compuestos orgánicos, como inorgánicos, interfieren en la determinación del ABS. Algunas de las interferencias comprobadas se pueden predecir basándose en las propiedades químicas.

Entre las interferencias positivas se tienen los sulfatos orgánicos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos y fenoles, que forman complejos con el azul de metileno, lo mismo que los cianatos, cloruros, nitratos y tiocianatos inorgánicos, que forman pares de iones con el azul de metileno. Pueden inducir a bajos resultados los materiales orgánicos, especialmente las aminas, que compiten con el azul de metileno en la reacción. Cuando se determina el ARS en las aguas, los errores positivos son mucho más comunes que los negativos. La concentración mínima determinable por éste método es de 0.01 mg como ARS.

APARATOS

- Espectrofotómetro para usarse a 652 mμ con un trayecto de luz de 1 cm o más
- Embudos de separación de 500 ml.

REACTIVOS

- Solución patrón de sulfonato de alquil-bencilo (ARS)
Se pesa una cantidad de esta sustancia que equivalga a 1.000 g de ARS sobre la base de 100% de producto activo. Se disuelve en agua destilada y se diluye a 1,000 ml. Se diluyen 10 ml de esta solución madre a 1000 ml con agua destilada: 1.00 ml = 0.010 mg de ARS.
- Solución indicadora de fenolftaleína
Se disuelven 5 g de fenolftaleína en 500 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y se agregan 500 ml de agua destilada. Se agrega NaOH 0.02N a gotas hasta que aparezca una débil coloración rosa.
- Hidróxido de sodio 1N
Se disuelven 40 g de NaOH en agua destilada y se diluye a 1 litro
- Acido sulfúrico 1N
Se diluyen cuidadosamente 28 ml de ácido sulfúrico conc a un litro, con agua destilada
- Cloroformo
- Reactivo de azul de metileno
Se disuelve 0.1 g de azul de metileno en 100 ml de agua destilada. Se pasan 30 ml de esta solución a un matraz de 1 litro. Se agregan 500 ml de agua destilada, 6.8 ml de ácido sulfúrico conc y 50 g de ortofosfato monosódico monohidratado, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, agitándose hasta completa disolución. Se diluye hasta el aforo de un litro.
- Solución de lavado
En un matraz de 1 litro se agregan 6.8 ml de ácido sulfúrico conc a 500 ml de agua destilada. Se agregan a continuación 50 g de ortofosfato monosódico monohidratado y se agita hasta completa disolución. Se diluye hasta el aforo de 1 litro.

PROCEDIMIENTO

Preparación de la curva de calibración

Se prepara una serie de diez embudos de separación con 0.00, 1.00, 3.00, - 5.00, 7.00, 9.00, 11.00, 13.00, 15.00, y 20.00 ml de la solución patrón de ABS. Se agrega suficiente agua destilada para completar, en cada embudo un volumen de 100 ml. Se trata cada patrón como se describe más adelante y se traza una curva de calibración de mg de ABS en función de la absorbancia.

Volumen de la muestra

Los volúmenes de ensayo de la muestra de agua se basan en la concentración probable del ABS.

Concentración probable como ABS mg/l	Volúmen a tomar ml
0.025 - 0.080	400
0.080 - 0.400	250
0.400 - 2.000	100
2.000 - 20.000	20
10.000 - 100.000	2

Si el volúmen indicado de la muestra es menor de 100 ml, se diluye a 100-ml con agua destilada; si se usan 100 ml o más, se hace la extracción en toda la muestra.

Extracción y desarrollo del color

- a).- Se alcaliniza la solución por la adición de NaOH, usando fenolftaleína como indicador. A continuación se acidula con ácido sulfúrico y se pasa a un embudo de separación.
- b).- Se agregan 10 ml de cloroformo y 25 ml de azul de metileno. Se agita vigorosamente por 30 segundos y se permite que se separen las fases. Una agitación excesiva puede producir pérdidas por emulsificación. Algunas muestras requieren un período más largo para la separación de las fases que otras.
- c).- Se extrae la capa de cloroformo a un segundo embudo de separación; - se lava el tubo de descarga del primer embudo de separación con una pequeña cantidad de cloroformo.

Se repite la extracción por tres veces, usando 10 ml de cloroformo cada ocasión. Si se desvanece y desaparece el color azul en la fase acuosa, se agregan 25 ml de azul de metileno adicionales.

d).- Se combinan todos los extractos en el segundo embudo de separación, se agregan 50 ml de solución de lavado y se agita vigorosamente por 30 segundos; en esta etapa no se forman emulsiones. Se deja reposar y se extrae la capa de cloroformo, a través de lana de vidrio, a un matraz aforado de 100 ml. Se repite el lavado por otras dos veces, usando 10 ml de cloroformo en cada ocasión. Se lava la lana de vidrio y el embudo con cloroformo.

Se recogen los lavados en el matraz aforado, se diluye hasta el aforo y se mezcla bien.

Medición

Se determina la absorbancia de la solución a 652 m μ , contra un testigo de cloroformo.

mg/l de ARS total aparente = mg de ARS x 1000 / ml de muestra.

METODO INFRARROJO TENTATIVO

Este método comprende la recolección y aislamiento de unos cuantos miligramos de ARS y también su determinación cuantitativa, que se basa en la absorción infrarroja de un complejo amínico de ARS. Aunque demanda mucho tiempo, este método es específico y exacto para bajas concentraciones de ARS en las aguas y elimina los sulfatos de alquilo. Cuando no se dispone de un espectrofotómetro infrarrojo, se puede substituir por la determinación colorimétrica, usando el ARS recuperado y purificado, aplicando el método del azul de metileno.

Este método sólo es aplicable a muestras de aguas crudas y no se aplica para aguas negras o desechos industriales.

Muchas muestras contienen tanto fases sólidas como líquidas y el ARS se concentra particularmente en la fase sólida. Para análisis exactos, los sólidos se deben excluir o muestrear en forma representativa.

APARATOS

- Cristalería lavada con ácido

Toda la cristalería que se use en el método infrarrojo se debe encontrar libre de contaminación. Se debe aplicar un lavado completo con HCl 1 + 1 para eliminar el ARS absorbido.

- Tubo de adsorción de carbón
La columna de vidrio, de unos 5 x 60 cm, se carga con 100 g de carbón. Para dividir las secciones de 20, 30, 40 y 10 g se usan telas de acero o latón, de unas 30 mallas.
- Embudo Buchner de 500 ml de vidrio poroso de porosidad media
- Medidor de pH
- Matraces volumétricos
- Embudos de separación de 250 ml
- Espectrofotómetro infrarrojo para usarse en el ámbito de 2 a 15 micras.

REACTIVOS

- Patrón de sulfonato de alquil-bencilo (APS)
Para calibración. Se obtiene en las casas distribuidoras de reactivos Q.P.
- Carbón activado sin moler
De 30 mallas para el tubo de adsorción

Prueba para impurezas en el carbón

Se lleva a cabo una extracción sobre 100 g de carbón por ebullición, durante una hora, con un litro de solución benceno-alcohol. Se filtra el carbón, se lava con 100 ml de alcohol metílico, se agregan los lavados al filtrado de la mezcla de disolventes, se evapora a sequedad en baño de vapor y se pesa. El residuo consiste de impurezas orgánicas solubles y debe ser menor de 10 mg, no incluyendo cualquier residuo del disolvente.

- Solución benceno - alcohol
Se mezclan 500 ml de benceno exento de tiofeno, 420 ml de alcohol metílico y 80 ml de KOH 0.5N.
- Alcohol metílico absoluto
- Acido clorhídrico conc
- Hidróxido de sodio 1N
- Eter de petróleo, de ámbito de ebullición 35 - 60°C
- Alcohol etílico al 95%
- Acido sulfúrico 1N
- Solución amortiguadora
Se disuelven 6.8 g de ortofosfato monopotásico KH_2PO_4 , en 1 litro de agua destilada. Se ajusta el pH a 6.8 - 6.9 con NaOH 6N
- 1-Metilheptilamina
- Solución extractora de APS
Se disuelven 400 mg (20 gotas) de metilheptilamina en 400 ml de cloroformo. Esta solución debe prepararse el día que se va a usar.
- Cloroformo
- Bisulfuro de carbono o tetracloruro de carbono.

PROCEDIMIENTO

Preparación de la curva de calibración

Se ponen 25 mg del patrón de ABS en un recipiente de cristal de unos 18 -- litros (5 galones) y se diluye con unos 14 litros (4 galones) de agua destilada. Se mezcla bien y, usando tubo de hule sintético, se sifonea -- toda la solución a través de la columna de carbón. Se trata como se describe más adelante. Se repite el procedimiento con 20, 15, 10, 5 y 0 mg de ABS. Se preparan dos curvas de calibración, empleando como abscisas - las cantidades de ABS agregado y como ordenadas las absorbancias de la máxima a 9.6 y 9.9 micras. La técnica de la línea de referencia es mejor para determinar la absorbancia de la máxima.

Volumen de la muestra

Se estima la concentración del ABS presente en la muestra y se calcula el volumen de la misma que se necesite para lograr 10 - 25 mg de ABS. Si el volumen es de 2 litros o menos, se agregan unos 10 g de carbón activado granular en una probeta graduada de tapón esmerilado, se agrega la --- muestra y se agita bien por dos minutos. Se filtra a través del embudo Buchner de cristal poroso, de porosidad media. Si se necesitan más de 2 litros, se pasa a través de la columna de carbón a un gasto de 40 litros por hora o menos.

Extracción y cuantificación del ABS

- a).- Se pasa el carbón del embudo Buchner o de la columna, tratando separadamente las secciones, a cápsulas de porcelana para evaporación y se secan a 105 - 110°C. Se vierte, con el auxilio de brocha, el -- carbón seco de cada cápsula a frascos o matraces separados, de 2 litros, con cuello cónico normal, y se agrega 1 litro de la solución - benceno-alcohol. Se agregan perlas de vidrio o productos similares y se pone a reflujo con un refrigerante de aire por 1 hora. Se filtra al vacío, a través del embudo Buchner, se extrae todo el líquido se corta el vacío y se agregan 100 ml de alcohol metílico. Se remueve con un agitador de vidrio y se extrae el lavado al vacío. Se lava por segunda vez con otra porción de 100 ml de alcohol metílico. Se regresa el carbón al matraz, se le agrega disolvente como antes y se somete a reflujo por una hora. Mientras se hace esta segunda extracción, se evapora el disolvente del primer extracto y de los lavados; esta evaporación se verifica en un vaso de 2 litros en baño de vapor; una corriente suave de nitrógeno o de aire sobre la superficie acelera la evaporación.

- b).- Se filtra el segundo extracto y se lava el carbón como antes. Se -- agrega el extracto y los lavados al vaso que contenga el primer ex-- tracto; se desecha el carbón y se evapora suficientemente, para combi-- nar en un solo vaso los extractos de las secciones de 20, 30 y 40- g de la columna. Los extractos de la sección de 10 g se tratan se-- paradamente en todo el procedimiento. Después de que se haya elimi-- nado el disolvente, se disuelve el residuo con 50 ml de agua destila-- da caliente y se pasa a un matraz erlenmeyer, de 250 ml, de cuello c6-- nico normal. Se lava el vaso con 30 ml de HCl conc y se agregan -- lentamente al matraz, lo que produce desprendimiento de bióxido de - carbono. Se lava el vaso con 50 ml de agua destilada y se combina-- con los otros lavados del matraz. Se somete a reflujo por una hora con refrigerante de aire.
- c).- Se quita el refrigerante y se continúa la ebullición hasta que el vo-- lumen se reduzca a 20 - 30 ml, se pasa a un baño de vapor y se evapo-- ra casi a sequedad. Se disuelven los sólidos en 100 ml de agua des-- tilada y se neutraliza con solución de NaOH a un pH de 8 - 9. Se - extrae una vez con 50 ml de éter de petróleo; si es necesario se pue-- de agregar hasta 70% de alcohol etílico para destruir la emulsión. Se lava el éter de petróleo, por dos veces, con porciones de 25 ml - de agua destilada, se desecha la capa de éter de petróleo y se agre-- gan los lavados a la solución acuosa, sometiéndose a ebullición para expulsar el alcohol que se haya agregado.
- d).- Se pasa cuantitativamente a un embudo de separación de 250 ml, se -- neutraliza con H₂SO₄ justamente hasta la acidez del tomasol. Se -- agregan 50 ml de la solución amortiguadora y 2 gotas de metilheptil-- amina, agitándose vigorosamente. Se agregan 50 ml de la solución ex-- tractora de APS y 25 ml de cloroformo; se agita por 3 minutos y se - permite que se separen las dos fases. Si se forma emulsión, se ext-- trae la capa inferior, incluyendo cualquier emulsión, y se filtra a través de un tapón de lana de vidrio mojado con cloroformo, usando - la succión si fuera necesario y recibiendo en un embudo de separa-- ción de 250 ml. Se extrae la fase de cloroformo en un vaso de 400- ml y se regresa cualquier solución acuosa al primer embudo de separa-- ción. Se lava el tapón de lana de vidrio con 10 ml de cloroformo y se agrega al extracto de cloroformo.
- e).- Se verifica una extracción adicional con 50 ml de la solución extrac-- tora de APS y 25 ml de cloroformo. Se agita por 2 minutos y si es-- necesario se separan las fases. Se extrae una tercera vez con 5 ml de solución de amina y 45 ml de cloroformo. Los extractos combina-- dos de cloroformo se evaporan a sequedad en baño de vapor. Con 10- ml de cloroformo se pasa cuantitativamente el residuo a un vaso de - 50 ml, usando como lavados tres porciones de 5 ml de cloroformo. Se evapora a sequedad y se continúa el calentamiento, en baño de vapor,

por un período de 30 minutos, para eliminar el exceso de amina. Se disuelve el residuo en 1 ml, aproximadamente de bisulfuro de carbono o de tetracloruro de carbono y se filtra a través de un tapón de lana de vidrio situado en el vástago de un embudo de 2 mm de diámetro o un matraz volumétrico de 2 o de 5 ml. Se diluye el volumen a través del filtro, con varios lavados del vaso.

f).- Se pasa una porción de la muestra a una celda infrarroja sin mayor dilución. Se corre la curva de la absorción infrarroja desde 9 hasta 10.5 micras empleando un testigo del disolvente. Se mide la absorbancia a los máximos de 9.6 y 9.9 micras, usando las líneas de referencia desde 9.5 hasta 9.8 y desde 9.8 hasta 10.1 micras.

De la curva de calibración que sea apropiada, se calcula el ABS en la muestra original.

Los valores se reportan separadamente, basados en cada longitud de onda. Si no se dispone de equipo infrarrojo, se puede determinar o terminar la manipulación por colorimetría. El complejo de sulfonato-amina se desdobra fácilmente por ebullición con un álcali acuoso. Después de expulsar la amina (lo que se indica por la ausencia del olor a amina) y después de preparar diluciones apropiadas los resultados colorimétricos se pueden comprobar con los valores infrarrojos.

g).- Se evapora una porción de 0.5 - 1.0 ml de la solución de ABS sobre una placa de cloruro de sodio. Se registra el espectro de absorción de 2 a 15 micras, para la identificación cualitativa positiva del ABS.

Se debe usar en todas las muestras la adsorción con carbón. Se separa así el ABS de muchas otras sustancias presentes y se reducen las dificultades de la emulsión.

Se pueden perder de 10 a 50 ml de agua a través del refrigerante de aire de 60 x 1 cm, durante la hidrólisis ácida. Aunque esta pérdida no afecta los resultados de la hidrólisis, disminuye la cantidad de agua que es necesario eliminar por ebullición después de quitarse el refrigerante.

2.- CROMO

Las sales de cromo se usan ampliamente en los procesos industriales y también como inhibidores de la corrosión, por lo que pueden llegar a las aguas potables por las descargas de desechos industriales. Para el control de la corrosión se agregan frecuentemente compuestos de cromatos a las aguas. El cromo se puede presentar en las aguas, tanto en la forma hexavalente como en la trivalente, aunque la forma trivalente rara vez se presenta en aguas potables.

El primer método es aplicable para la determinación del cromo hexavalente presente en aguas naturales o tratadas, que se destinen para usos potables. El método del permanganato-nitrato se recomienda para la determinación del cromo total en muestras que contengan materia orgánica y es el método de selección para la determinación del cromo total en muestras desconocidas. El método del hipobromito alcalino es útil como método de control para el cromo total en aguas tratadas, aunque no se puede considerar adecuado para muestras que contengan una cantidad apreciable de materia orgánica.

Como los iones cromato tienen la tendencia a adsorberse en las paredes de los recipientes y como también se puede reducir por varios agentes, se deben observar precauciones para la recolección y almacenamiento de la muestra. Para la recolección de las muestras se deben usar frascos nuevos, en vez de recipientes viejos y rayados. La muestra se debe examinar el mismo día de su recolección y no se recomienda su almacenamiento por más de 2 ó 3 días.

CROMO HEXAVALENTE

El cromo hexavalente reacciona con la difenilcarbazida para producir una coloración violeta rojiza, en soluciones ligeramente ácidas.

En el paso del desarrollo de color se pueden tener las siguientes interferencias: Los iones mercuriosos y mercurícos producen coloraciones azul a azul violeta, aunque la reacción no es sensible con la acidez que se emplea. El hierro en concentraciones mayores de 1 mg/l, interfiere produciendo una coloración amarilla con el reactivo. El vanadio interfiere en la misma forma, pero con mayor intensidad; el color que produce el vanadio se desvanece con bastante rapidez y es despreciable después de 10 minutos de la adición de la difenilcarbazida.

Por comparación visual en tubos de Nessler de 50 ml, se puede identificar una concentración de 0.003 mg/l de cromo. El límite es de 0.005 mg/l, cuando se usa un trayecto de luz de 5 cm en mediciones fotométricas.

APARATOS

- Equipo colorimétrico, se necesita uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro, para usarse en 540 m μ , con un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
 - b).- Fotómetro de filtro, con un trayecto de luz de 1 cm o mayor equipado con un filtro verde que tenga su transmitancia máxima en la vecindad de 540 m μ .
- Tubos de Nessler, de 50 ml, pareados de forma alta.

REACTIVOS

- Agua exenta de cromo
Se redestila, si es necesario, en un aparato íntegro de cristal pyrex. Se puede obtener agua satisfactoria pasando agua destilada a través de un lecho mixto de resinas de intercambio iónico.
- Reactivo de difenilcarbazona
Se disuelven 0.2 g de 1,5-difenilcarbohidrazida en 100 ml de alcohol etílico a isopropílico al 95%; se agrega, con agitación, una solución ácida que se prepare con 40 ml de H_2SO_4 conc y 360 ml de agua destilada. Si se conserva refrigerada, la solución es estable aproximadamente por un mes. Su color cambia del incoloro al amarillento, sin afectar su utilidad.
- Solución madre de cromo
Se disuelve 0.1414 g de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, en agua destilada y se diluye a 1000 ml con agua destilada. Esta solución contiene 50 mg/l de Cr.
- Solución patrón de cromo
Se diluyen 20 ml de la solución madre de cromo a 1000 ml. Esta solución contiene 0.01 mg de cromo hexavalente por 1.00 ml, se debe preparar el día que se va a utilizar.

PROCEDIMIENTO

Se usa una muestra de 50 ml o una porción alícuota diluida a 50 ml con agua destilada exenta de cromo. Si es necesario, se clarifica por centrifugación. Se agregan 2.5 ml del reactivo de difenilcarbazona y se mezcla bien. Se compara visualmente con patrones que contengan de 0.003 a 0.20 mg/l de Cr. Se prepara una curva de calibración en el ámbito de cromo de 0.005 a 0.40 mg/l, si se va a aplicar la medición fotométrica a 540 m μ , con un trayecto de luz de 5 cm. Las comparaciones o lecturas se verifican entre los 5 y los 15 minutos después de la adición del reactivo.

mg/l de Cr hexavalente = mg de Cr hexavalente x 1000 / ml de muestra.

METODO DEL PERMANGANATO-NITRURO PARA CROMO TOTAL

El contenido original de cromo hexavalente de la muestra se reduce, con sulfito de sodio, a la forma trivalente. La muestra se evapora a humos, con ácido sulfúrico, para destruir la materia orgánica. El cromo trivalente se oxida a la condición hexavalente por un ligero exceso de permanganato de potasio y se hace reaccionar al cromo con la difenilcarbazona, después de eliminar el exceso de permanganato por medio del nitruro de sodio.

APARATOS

- Cristalería lavada con ácido
Para evitar lo más posible la adsorción del cromo durante el procedimiento de oxidación, se debe usar cristalería nueva, sin rayaduras. Toda la cristalería que se haya tratado previamente con mezcla crómica - lo mismo que la cristalería nueva, se debe lavar con ácido clorhídrico o nítrico para eliminar las huellas de cromo.
- Equipo colorimétrico

REACTIVOS

Se necesitan todos los reactivos enumerados en el método anterior además de los siguientes:

- Acido sulfúrico 1 + 1
- Solución de sulfito de sodio
Se disuelven 1.26 g de Na_2SO_3 en agua destilada y se diluye a 100 ml. Se prepara diariamente. Un mililitro de esta solución reduce, aproximadamente 3.4 mg de cromo hexavalente a trivalente.
- Permanganato de potasio 0.1N
Se disuelven 0.316 g de KMnO_4 en agua destilada y se diluye a 100 ml.
- Solución de nitruro de sodio
Se disuelve 0.5 g de NaN_3 en agua destilada y se diluye a 100 ml.

PROCEDIMIENTO

Se estima el volumen de la muestra por un análisis preliminar aproximado. A la muestra, contenida en un matraz erlenmeyer, se agregan 5 ml de H_2SO_4 y 1 ml de solución de Na_2SO_3 ; se deja reposar por 10 minutos para la reducción íntegra del cromo hexavalente; se agregan tres perlas de vidrio o material similar y se cubre el matraz con un pequeño embudo que actúa como condensador de reflujo. Se evapora a humos y se mantiene en digestión por 15 minutos o hasta que clarifique. Se enfría y se diluye cuidadosamente a unos 50 - 80 ml. Se lleva a ebullición y se agrega suficiente KMnO_4 , a gotas, hasta que persista un ligero color rosa mientras la solución se hierve por 10 minutos. Se agrega la solución de NaN_3 , a gotas, manteniendo la ebullición hasta que la solución se vuelva incolora. Se hierve durante cerca de 2 minutos entre cada adición de nitruro, para precaverse contra el empleo de un exceso de nitruro. Se enfría la muestra.

Si no se tienen sólidos suspendidos y color, se pasa a un tubo de Nessler o matraz aforado de 50 ml, se elimina cualquier materia suspendida por filtración a través de un crisol de cristal poroso, de porosidad tosca o media. Se usa un filtro tosco para muestras incoloras. Si se tiene un precipitado de bióxido de manganeso se pasa la muestra a través de un filtro de porosidad media, bajo succión. Se lava bien el filtro. Se -

recoge el filtrado en un tubo de Nessler o matraz aforado de 100 ml, para permitir suficientes lavados. Se procede como en el método anterior para cromo hexavalente y se verifica la lectura entre los 5 y los 15 minutos después de la adición del reactivo. Se prepara la curva fotométrica para cantidades conocidas de cromo que se someten al mismo procedimiento que la muestra. Los resultados se corrigen con un testigo que se haya llevado a través de todos los pasos del procedimiento.

mg/l de Cr total = mg de Cr total x 1000 / ml de muestra.

METODO DEL HIPOBROMITO ALCALINO PARA EL CROMO TOTAL.

Se determina el cromo total por oxidación de la forma trivalente al estado hexavalente con una solución alcalina de hipobromito. Después de la eliminación del exceso de bromo con fenol, se desarrolla el color en la forma normal con difenilcarbazida.

Con cantidades importantes de materia orgánica o de otras sustancias reductoras se puede impedir la oxidación completa del ión crómico y obtener por lo tanto, bajos valores de cromo.

APARATOS

- Cristalería lavada con ácido
- Equipo colorimétrico

REACTIVOS

Se necesitan todos los reactivos que se enumeran en el primer método.

- Solución oxidante
Se agregan 50 ml de NaOH 1N a 3 ml de agua saturada de bromo
- Acido sulfúrico 6N
Cuidadosamente se agregan 167 ml de H_2SO_4 conc a un volumen de agua - destilada y se diluye a 1 litro
- Solución de fenol
Se disuelve 1.2 g de fenol redestilado en agua destilada y se diluye a 100 ml. Se conserva en frasco ámbar.
- Hidróxido de sodio 1N.
Se disuelven 40 g de NaOH y se diluye a 1 litro con agua destilada.

PROCEDIMIENTO

Se estima el volumen de la muestra por un análisis aproximado. A 25 ml - de la muestra, o a una porción alícuota diluida a 25 ml, contenida en un matraz erlenmeyer de 125 ml, se agregan 2 ml de la solución oxidante y se

pone en baño de vapor por 45 minutos. Se elimina, en este punto, cualquier precipitado que se presente, por filtración a través de un crisol de cristal poroso de porosidad media o tosca. Se enfría la muestra, se agregan 0.4 ml de H_2SO_4 y se mezcla. Se agrega 0.5 ml de solución de fe nol y 2.5 ml de NaOH, mezclando después de cada adición. Se diluye a 50 ml en un tubo de Nessler o en un matraz aforado y se completa el desarrollo y medición del color como se describe en el primer método para romo-hexavalente. Se corrigen los resultados con un testigo que se haya llevado a través de todos los pasos del procedimiento.

mg/l de Cr total = mg de Cr total x 1000 / ml de muestra.

3.- FENOLES

En desechos industriales, como en aguas potables, los compuestos fenólicos que se mencionan colectivamente como fenoles, se definen como aquellos derivados oxhidrúlicos del benceno, o de su núcleo condensado, que se pueden determinar por los métodos que se describen a continuación. La presencia de estos compuestos y de sus derivados clorados en aguas, puede tener un efecto pronunciado sobre los peces y sobre la calidad del agua. Para algunas especies de peces, el límite incipiente de toxicidad, en tiempo infinito, parece ser del orden de unos cuantos miligramos por litro, pero sin embargo, algunos fenoles clorados son tóxicos en concentraciones tan bajas como 0.2 mg/l. Los peces que viven en aguas con bajas concentraciones de fenoles pueden adquirir un gusto desagradable y molesto. La presencia de cantidades tan pequeñas de clorofenoles, como de 1 ug/l, puede impartir un gusto desagradable al agua potable. Los límites dependen para cualquier efecto particular, de factores tales como la calidad y temperatura del agua y la composición de los fenoles que se tengan presentes. La determinación de fenoles en aguas contaminadas y en desechos industriales, presenta dificultades mucho mayores que en aguas potables, por la presencia de compuestos inorgánicos y orgánicos que interfieren con los reactivos que se aplican para los métodos colorimétricos. Muchas de estas interferencias se eliminan o se reducen al mínimo por un procedimiento preliminar de separación.

PROCEDIMIENTO PRELIMINAR DE SEPARACION

Debe hacerse especial hincapié en la importancia de los diversos pasos en el tratamiento preliminar, puesto que tienen por objeto evitar la degrada

ción o pérdida de los fenoles en la muestra y preparar una solución fenólica substancialmente exenta de compuestos que puedan interferir con los métodos colorimétricos. Se explican por sí mismos los principios que establecen los métodos para la preservación de la muestra y para eliminar las interferencias reconocidas. La purificación normal de los fenoles se verifica por destilación de la muestra y extracción del destilado.

Los fenoles se destilan, a una velocidad más o menos constante, de las impurezas no volátiles. Como es gradual la velocidad de volatilización de los fenoles, el volumen de destilación debe ser igual al volumen de la muestra puesta a destilar. La aplicación del CuSO_4 , durante la destilación de una muestra ácida, permite la formación de sulfuro cúbico, que no se descompone, subsecuentemente, a ácido sulfhídrico. La acidez de la solución evita también la precipitación del hidróxido cúbico, que pudiera actuar como agente oxidante del fenol.

Se logra la extracción completa de los fenoles del destilado, por medio del cloroformo y altas concentraciones de NaCl , con extracción en serie. Cualquier interferencia residual se elimina por la extracción del fenol con una solución acuosa alcalina.

Las interferencias comunes en los análisis de fenoles son aquellas que se meten al fenol a cambios biológicos y químicos. Se inhibe la degradación biológica por la adición de CuSO_4 a la muestra. La acidulación de la muestra con H_3PO_4 asegura la presencia del ión de cobre y elimina cualquier cambio químico resultante de la presencia de condiciones fuertemente alcalinas.

Los agentes oxidantes que se identifiquen por la prueba yoduro-almidón, se eliminan inmediatamente después del muestreo por la adición de un exceso de sulfato ferroso o de arsenito de sodio.

Los compuestos de azufre se eliminan por la acidulación de la muestra a un pH menor de 4.0 con H_3PO_4 usando el indicador de anaranjado de metilo, y por una aereación breve, por agitación, antes de la adición del CuSO_4 .

Los fenoles en aceites y alquitranes se recuperan por tratamiento de la muestra antes de la adición del CuSO_4 . Se ajusta el pH de la muestra a 12 - 12.5 por la adición de un álcali concentrado. Los aceites y alquitranes se extraen de la solución acuosa por el tetracloruro de carbono y cualquier remanente de éste en la solución se elimina por calentamiento en baño maría, antes de seguir con el procedimiento de separación.

En las concentraciones que generalmente se presentan en desechos industriales, los fenoles quedan expuestos, por el almacenamiento, a cambios biológicos y químicos. Todas las muestras se deben acidular a un pH menor de 4 con H_3PO_4 usando anaranjado de metilo como indicador y se preservan con 1 g de CuSO_4 por litro; la muestra se debe mantener fría, a una temperatura de 5 - 10°C. Aún así tratadas, las muestras se deben analizar dentro de las 24 horas siguientes a su recolección.

APARATOS

- Aparato de destilación de cristal
- Medidor de pH
- Embudos de separación

REACTIVOS

- Solución de sulfato de cobre
Se disuelven 100 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y se diluye a 1 litro.
- Solución de ácido fosfórico
Se diluyen 10 ml de H_3PO_4 al 85% a 100 ml con agua destilada
- Indicador de anaranjado de metilo
Se disuelven 0.5 g de anaranjado de metilo en 1 litro de agua destilada.
- Cloruro de sodio
- Cloroformo ó éter
- Solución de hidróxido de sodio 1N
Se disuelven 4 g de NaOH en agua destilada y se diluye a 100 ml
- Solución de hidróxido de sodio 2.5N
Se disuelven 10 g de NaOH en agua destilada y se diluye a 100 ml

PROCEDIMIENTO

A una porción de 500 ml del desecho se agregan 5 ml de la solución de sulfato de cobre y se acidula, con la solución de H_3PO_4 , a un pH menor de 4, usando anaranjado de metilo para indicar el pH deseado. Se omiten estas adiciones, si se aplicaron para la preservación de la muestra. Se vierte la mezcla en el aparato de destilación, y se destilan unos 450 ml; se detiene la destilación, y, al cesar la ebullición, se agregan al matraz - 50 ml de agua destilada y se continúa la destilación hasta lograrse 500 - ml de destilado.

Se acidula la muestra destilada con 1 ml de solución de H_3PO_4 y se agregan 5 ml de solución de CuSO_4 . Se pasa a un embudo de separación y se agregan 150 g de NaCl. Se verifican tres extracciones con cloroformo, usando 50 ml de disolvente en cada una de ellas; antes de la primera extracción se debe observar que todo el NaCl se encuentre en solución. Se combinan los extractos de cloroformo y se descarta la porción acuosa después de la tercera extracción.

Para los primeros tres métodos, se extraen los extractos de cloroformo o de éter con dos porciones sucesivas de 75 ml de NaOH 1N, se combinan los extractos alcalinos y se diluye a 250 ml con agua destilada; se calienta después a baño maría para eliminar el cloroformo o el éter, y finalmente, se diluye el conjunto a su volumen original de 500 ml. Para el método -

siguiente, se extraen los extractos de cloroformo o éter tres veces con -- NaOH 2.5N, primero con 4 ml y las dos veces siguientes con 3 ml. Se combinan los extractos alcalinos, se calienta en baño maría para eliminar el cloroformo o éter y se enfría, sin diluir.

METODO DE LA AMINOANTIPIRINA

Los fenoles purificados, no así el paracresol y fenoles similares para--- sustituidos, reaccionan con 4 - aminoantipirina a un n^{ll} de 10 ± 0.2 , en presencia de ferricianuro, para formar una anilina de antipirina. La -- anilina se extrae de la solución acuosa con cloroformo y se lee la absorbancia a 460 m μ . El pequeño volumen que se obtiene por extracción permite la determinación en soluciones que no contengan más de 0.05 mg de fenoles, expresados como fenol, C_6H_5OH . Si se usa en la determinación todo el destilado de 500 ml, no debe contener más de 0.1 mg/l de fenol. Si se usan volúmenes tan pequeños como porciones alícuotas de 50 ml o si se usan muestras de 50 ml del destilado para la determinación, no debe contener más de 1 mg/l de fenol.

Todas las interferencias se eliminan o se reducen al mínimo usando el extracto del procedimiento preliminar de separación. La cantidad mínima determinable es 0.5 μ g de fenol, cuando se usa para la medición fotométrica un extracto de 25 ml con celda de 5 cm o un extracto de 50 ml con celda de 10 cm. Si se usa en la determinación todo el destilado de 500 ml, la cantidad mínima determinable es 1 μ g/l de fenol.

APARATOS

- Pipetas volumétricas
- Equipo colorimétrico
 - a).- Espectrofotómetro para usarse a 460 m μ , con un trayecto de luz de 1 cm o mayor
 - b).- Fotómetro de filtro, con un trayecto de luz de 1 cm, o más, y --- equipado con un filtro azul que tenga su transmitancia máxima en la vecindad de 460 m μ .
- Embudos tipo Buchner con disco poroso
- Medidor de pH
- Embudos de separación de 750 ml
- Tubos de Nessler pareados de 50 ml forma alta

REACTIVOS

- Soluciones de fenol
 - a).- Madre
 - Se disuelve 1 g de fenol en agua destilada y se diluye a 1 litro se titula como se indica posteriormente.

b).- Intermedia

Se diluyen 10 ml de la solución madre de fenol a 1000 ml con agua destilada: 1.00 ml = 10 µg de fenol

c).- Patrón

Se diluyen 50 ml de la solución intermedia a 500 ml con agua destilada: 1.00 ml = 1.0 µg de fenol

- Solución de bromato-bromuro 0.1N
Se disuelven 2.784 g de $KBrO_3$ en agua destilada, se agregan 10 g de KBr , se disuelven y se diluye a 1000 ml
- Acido clorhídrico conc
- Yoduro de potasio en cristales
- Solución valorada de tiosulfato de sodio, 0.025N
Preparada y titulada como en Oxígeno Disuelto
- Solución de almidón
Se prepara como en Oxígeno Disuelto
- Solución de cloruro de amonio
Se disuelven 50 g de NH_4Cl en agua destilada y se diluye a 1 litro
- Hidróxido de amonio conc
- Solución de aminoantipirina
Se disuelven 2 g de 4-aminoantipirina en agua destilada y se diluye a 100 ml. Esta solución se debe preparar el día que se vaya a usar.
- Solución de ferricianuro de potasio
Se disuelven 8 g de $K_3Fe(CN)_6$ en agua destilada y se diluye a 100 ml. Se filtra si es necesario. Esta solución es estable por una semana.
- Cloroformo
- Sulfato de sodio anhidro.

TITULACION DE LA SOLUCION DE FENOL

Se vierten aproximadamente 100 ml de agua destilada en un matraz conico de tapón esmerilado, de 500 ml, y se agregan 50 ml de la solución madre de fenol. A esto se agregan 10 ml de la solución bromato-bromuro, y a continuación, aproximadamente 5 ml de HCl. Con el matraz tapado se mezcla suavemente por rotación. Si no persiste el color café del bromo libre, se agrega más reactivo bromato-bromuro, en porciones de 10 ml, hasta que persista el color. Se tapa y se deja reposar por 10 minutos; a continuación se agrega aproximadamente 1 g de KI. Si la solución madre contiene 1000 mg/l de fenol, se necesitan cuatro porciones de 10 ml del reactivo bromato-bromuro.

Se prepara un testigo, en una forma exactamente igual, usando agua destilada y 10 ml de la solución bromato-bromuro.

Se titula tanto el testigo como la muestra con solución de tiosulfato de sodio, con indicador de almidón. Se calcula la concentración de la solución de fenol como sigue:

$$\text{mg/l de fenol} = (A \times B - C) \times 7.842$$

en la cual:

- A = ml de tiosulfato para el testigo
- B = ml de solución de bromato-bromuro usados para la muestra divididos entre 10
- C = ml de tiosulfato usado para la muestra

PROCEDIMIENTO

Se purifica una porción de 500 ml de la muestra de desecho industrial, en la forma que se indica en el procedimiento preliminar de separación.

Se determina, por un tanteo preliminar, la porción alícuota del destilado que resulte adecuada para la determinación final (la porción alícuota no debe contener más de 50 ug de fenol). Esto se puede verificar, sin extracción con cloroformo, desarrollando la reacción en tubos de Nessler de 50 ml y comparando con patrones adecuados.

La porción alícuota que se seleccione se diluye a 500 ml con agua destilada y se vierte en un vaso de 1 litro. En forma similar se preparan un testigo y una serie de patrones de fenol, de 500 ml, que contengan 5, 10, 20, 30,40 y 50 ug de fenol.

Se tratan la muestra, el testigo y los patrones en la forma siguiente: - Se agregan 10 ml de solución de cloruro de amonio y se ajusta con hidróxido de amonio a pH de 10 ± 0.2 , lo que generalmente demanda de 3.5 a 5 ml de NH_4OH . Se pasan a embudos de separación y se agregan 3 ml de la solución de aminoantipirina, se mezcla inmediatamente, se agregan 3 ml de solución de ferricianuro de potasio, y de nuevo se mezcla inmediatamente. - Se deja reposar por 3 minutos y se extrae en seguida con cloroformo, empleando porciones de 25 ml para una celda de 5 cm y de 50 ml para una celda de 10 cm. Se filtra cada uno de los extractos de cloroformo a través de embudos de disco poroso, que contengan una capa de 5 g de sulfato de sodio y se recogen los extractos secos en vasos secos. No se agregue más OCl_2 .

Se lee la absorbancia de la muestra y de los patrones contra el testigo en un equipo fotométrico a una longitud de onda de 460 mμ, empleando la celda de 5 cm para el extracto de 25 ml y la celda de 10 cm para el extracto de 25 ml y la celda de 10 cm para el extracto de 50 ml.

Si las absorbancias son mayores de 1.0 con la celda que se use, se deben hacer las lecturas con la siguiente celda más pequeña. Se localizan los valores de las absorbancias en función de las concentraciones de fenol de los patrones. Se estira el contenido de fenol de la muestra.

Si se usa un fotómetro de filtra de banda amplia, puede no ser lineal la curva absorbancia-concentración, y por esto, siempre se debe usar la curva de calibración. También puede variar de un día para otro la curva de calibración.

$\text{mg/l de fenol} = \text{ug de fenol en la muestra} \times 1000 / \text{ml de la muestra --}$
original que correspondan a la muestra colorida.

METODO MODIFICADO DE LA AMINOANTIPIRINA

Los fenoles purificados no así el paracresol y los fenoles para-substituidos similares, reaccionan con la aminoantipirina, a pH de 10 ± 0.2 en presencia de ferricianuro, para formar un colorante de antipirina. El colorante se mantiene en solución acuosa y se lee la absorbancia a 510 m μ . Como en este método no se requiere una sensibilidad extrema, se pueden usar volúmenes de muestra para el análisis de un tamaño pequeño. Se permite con esto la determinación de soluciones que contengan de 0.1 a 0.5 mg de fenoles, expresados como fenol, C_6H_5OH . Si se usa íntegramente un destilado de 100 ml en la determinación, no debe contener menos de 1 mg/l ni más de 5 mg/l. Con muestras o con porciones alícuotas más pequeñas, se puede aumentar el máximo de contenido fenólico determinable.

Todas las interferencias se eliminan o se reducen al mínimo usando el extracto del procedimiento preliminar de separación. Este método tiene -- una sensibilidad considerablemente menor que el método anterior. La cantidad mínima determinable es de 5 ug de fenol, cuando se usa una celda de 5 cm en la medición fotométrica. Si se usa íntegramente el destilado de 100 ml para la determinación, la cantidad mínima determinable es del orden de 50 ug/l de fenol.

APARATOS

- Equipo colorimétrico
 - a).- Espectrofotómetro para usarse a 510 m μ con un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
 - b).- Fotómetro de filtro, que permite un trayecto de luz de 1 cm o mayor, y que esté provisto de un filtro verde que tenga su transmisión máxima cercana a 510 m μ .
- Tubos de Nessler pareados de 100 ml de forma alta
- Medidor de pH
- Pipeta volumétrica de 2 ml

REACTIVOS

Los reactivos son los mismos que para el método anterior

PROCEDIMIENTO

Se purifica una porción de la muestra del desecho industrial en la forma que se indica en el procedimiento preliminar de separación.

Se determina por un tanteo preliminar la porción alícuota del extracto -- que resulte adecuada para la determinación final (la porción alícuota no debe contener más de 0.5 mg de fenol). Esto se puede hacer desarrollando la reacción en tubos Nessler de 100 ml y comparando con patrones adecuados.

Se diluye la porción alícuota que se defina a 100 ml con agua destilada, en un tubo de Nessler de 100 ml. En forma similar se procede a preparar un testigo y una serie de patrones de fenol, de 100 ml que contengan 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, y 0.5 mg de fenol.

Se tratan la muestra, el testigo y los patrones en la forma siguiente:

Se agregan 2 ml de solución de NH_4Cl y se ajusta con NH_4OH a pH de 10 ± 0.2 , lo que generalmente demanda de 0.7 a 1.0 ml de NH_4OH . Se agregan 2 ml de la solución de aminoantipirina, se mezcla en seguida, se agregan 2 ml de solución de ferricianuro de potasio y de nuevo se mezcla inmediatamente. Se verifican las lecturas dentro de los 15 minutos siguientes a la adición de los reactivos.

Se lee la absorbancia de la muestra y de los patrones contra el testigo - en el equipo fotométrico, a una longitud de onda de 510 m μ , usando una -- celda de 5 cm o se compara visualmente la muestra contra los patrones en tubo de Nessler de 100 ml. Se estima el contenido de fenol de la muestra por las lecturas fotométricas, en la forma en que se indica en el método anterior, y se calcula de la misma manera.

METODO DE GIBBS

Los fenoles purificados no así el paracresol y fenoles para-substituidos similares, reaccionan con 2-6-dibromoquinonaclorimida, a pH de 9.4 ± 0.2 , para formar un colorante de indofenol. El colorante se extrae de la solución acuosa con alcohol butílico y se lee la absorbancia a 670 m μ . El pequeño volumen que se obtiene por extracción permite la determinación en soluciones que contengan no más de 30 μg de fenoles expresados como fenol. Si se usa un destilado o una porción alícuota de 300 ml, puede contener - no más de 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ de fenol; con muestras o porciones alícuotas más pequeñas se puede aumentar el contenido máximo determinable de fenoles.

Todas las interferencias se eliminan o se reducen al mínimo usando el extracto del procedimiento preliminar de separación. La cantidad mínima -determinable es de 0.3 μg de fenol cuando se usa celda de 5 cm en la red ci ón f o t o m é t r i c a.
Si se usa un destilado o una porción alícuota de 300 ml, la concentración mínima determinable es de 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ de fenol.

APARATOS

- Equipo colorimétrico
 - a).- Espectrofotómetro para usarse a 670 m μ , con un trayecto de luz de 1 cm o mayor
 - b).- Fotómetro de filtro, con un trayecto de luz de 1 cm o mayor y equipado con un filtro rojo de banda restringida que tenga su transmisión máxima a 670 m μ .
- Papel filtro Schleicher & Schuell # 589, Black Ribbon ó Whatman # 41.
- Medidor de pH
- Embudos de separación de 500 ml.

REACTIVOS

- Solución de fenol.
Las mismas que se formularon en el método anterior
- Solución amortiguadora de borato
Se disuelven 3.1 g de ácido bórico y 3.5 g de KCl en agua destilada, se agregan 32 ml de NaOH 1N y se diluye a un litro. Se diluyen 5 ml de esta solución a 100 ml, se determina el pH y, si es necesario, se ajusta el pH de la mezcla original con NaOH hasta que la dilución 5 + 95 -- presente un pH de 9.4 ± 0.2 .
- Reactivo de Gibbs
El compuesto sólido de 2,6-dibromoquinonaclorimida es inestable si se ex pone a la luz y al aire, y se debe adquirir en frascos de color café, que contengan 1 g cada uno. En ocasiones, el contenido de un frasco-recién abierto se descompone en unas pocas semanas. El reactivo sólido puro tiene un punto de fusión de 83°C y se debe repurificar si presenta impurezas.
 - a).- Solución madre
Se disuelven 0.2 g de 2,6 - dibromoquinonaclorimida en 50 ml de - alcohol etílico al 95%. Se elimina por filtración cualquier residuo y se conserva en refrigerador. La vida útil de esta solución madre es aproximadamente una semana.
 - b).- Solución de trabajo
Se diluyen 4.5 ml de la solución madre a 100 ml con agua destilada. Debe usarse dentro de los 30 minutos siguientes a su preparación.
- Alcohol n-butílico.

PROCEDIMIENTO

Se purifica una porción de la muestra del desecho industrial, como se indica en la sección sobre el procedimiento preliminar de separación.

Se diluye una porción alícuota del extracto, que no contenga más de 30 ug de fenol, a 300 ml con agua destilada y se vierte en un vaso de 1 litro.

Se preparan en forma similar un testigo y una serie de patrones de fenol de 300 ml, que contengan 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ug de fenol.

Se ajusta la temperatura de las muestras, del testigo y de los patrones para que no presenten una variación mayor de 1°C.

Se agregan 15 ml de la solución amortiguadora de borato a cada vaso y se comprueba el pH que debe ser de 9.4 ± 0.2 .

Se agregan 5 ml del reactivo de Gibbs y se mezcla bien. Se deja reposar por 6 - 24 horas antes de extraer el color.

Después del desarrollo del color se agregan 75 ml de alcohol butílico y se agita cuidadosamente. Se pasa a un embudo de separación y se deja que se separen las dos capas. Se filtran los extractos alcohólicos a través de papel filtro y se lava cada papel filtro con una porción de 5 ml de alcohol butílico. Se diluyen a 60 ml con alcohol butílico y se mezclan.

Se leen las absorbancias de las muestras y de los patrones contra el testigo, en equipo fotométrico a una longitud de onda de 670 mμ empleando una celda de 5 cm. Se estima el contenido de fenol de la muestra a partir de las lecturas fotométricas como se indica en el método anterior.

4.- P L O M O

El plomo es un elemento que no se encuentra naturalmente en el cuerpo humano. Es acumulativo y tóxico y la ingestión de agua que lo contenga en pequeñas cantidades puede dar lugar a síntomas de envenenamiento con plomo (conocido como "saturnismo").

El método que se bosqueja a continuación para la determinación del plomo es aplicable a aguas potables.

La ditizona disuelta en cloroformo extrae completamente al plomo de soluciones ligeramente básicas que contengan citrato. El plomo y la ditizona forman un complejo metálico, ditizonato de plomo, que es soluble en cloroformo, impartiendo un color rojo. La medición de la intensidad del color rojo que se forme proporciona una estimación cuantitativa del plomo presente.

Interfieren el bismuto, el talio y el estaño estanoico, pero son elementos poco comunes en la mayor parte de las aguas. Los análisis se deben verificar bajo luz difusa, pues la luz diurna brillante tiende a destruir la-

ditizona y los ditizonatos. La concentración mínima determinable es de aproximadamente 0.005 mg de Pb.

APARATOS

- Equipo colorimétrico: se necesita uno de los siguientes;
 - a).- Espectrofotómetro para usarse en 510 mμ
 - b).- Fotómetro de filtro, equipado con un filtro verde que tenga su transmitancia máxima cercana a 510 mμ.
- Tubos de Nessler pareados de 50 ml de forma alta

REACTIVOS

- Agua exenta de plomo
Se prepara redestilando agua destilada en un alambique de cristal pyrex, o pasando agua destilada a través de un lecho mixto de resinas de intercambio iónico.
- Acido clorhídrico 1 + 1
- Solución de citrato de sodio
Se disuelven 10 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 90 ml de agua. Se extrae con porciones de 10 ml de la solución madre de ditizona hasta que la última porción se mantenga verde. Se lava con cloroformo para eliminar el exceso de ditizona.
- Hidróxido de amonio conc libre de plomo o redestilado sobre agua helada.
- Solución madre de ditizona
Se disuelven 50 mg de difeniltiocarbazona en 1 litro de cloroformo, CHCl_3 . Esta solución es estable por varias semanas si se conserva a 5°C en la obscuridad o en refrigerador.
- Solución normal de ditizona
Se diluyen 100 ml de la solución madre de ditizona a 500 ml con cloroformo, se normaliza con un espectrofotómetro, usando un testigo de aire a 510 mμ. Como la solución diluida muestra una degradación progresiva en su concentración, ésta se debe verificar antes de usarla. Si se conserva a 5°C en la obscuridad o en refrigerador, esta solución es estable por varios días.
- Acido nítrico 1 + 99
- Cloroformo
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina
Se disuelven 20 g de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ en agua destilada llevándose a 100 ml.
- Solución amoniacal de cianuro
Se disuelven 40 g de KCN en 80 ml de agua. Se extrae esta solución, repetidamente, con porciones de 10 ml de la solución madre de ditizona, hasta que la última porción se mantenga verde. Se lava a continuación la solución con cloroformo hasta que el extracto de cloroformo se mantenga --

claro. Se agregan 1160 ml de hidróxido de amonio conc a la solución de KCN y se diluye la mezcla a 2 litros con agua destilada, se conserva en frasco pyrex de tapón esmerilado.

- Solución patrón de plomo

Se pesan 0.1599 g de nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, secado a 110°C. Se disuelve y diluye a 500 ml con HNO_3 1 + 99 (1.00 ml de esta solución es equivalente a 0.200 mg de Pb). De ella se prepara una solución de concentración tal que 1.00 ml sea equivalente a 0.010 mg de Pb.

PROCEDIMIENTO

Preparación de la curva de calibración

A porciones de 100 ml del agua bidestilada se agregan: 0.00 (testigo), --- 0.010, 0.020, 0.030, 0.040 y 0.050 mg de Pb y un ml de HCl 1 + 1. Se -- evapora cada porción aproximadamente, a 40 ml, se agregan 10 ml de la solución de citrato de sodio y 2 ml de hidróxido de amonio conc. Se mezcla y se pasa a un embudo de separación de 125 ml, se extrae con agitación -- vigorosa, por 30 segundos, con porciones de 5 ml de la solución madre de ditizona, hasta que el color de la última porción se mantenga sin alteración. Se agregan a los extractos combinados 25 ml de HNO_3 1 + 99 y se -- agita por 1 minuto, desechándose la capa de cloroformo. Al extracto áci do se agregan 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina, 5 ml de -- solución amoniacal de cianuro y exactamente 20 ml de la solución normal de ditizona; es importante el orden de la adición. Se agita vigorosamente por 1 minuto y se deja que las capas se separen. Se desechan los pri meros 2 ml del extracto de cloroformo y se pasa el resto a una celda de -- adsorción, seca, con un trayecto de luz de 2 cm. Se ajusta el testigo a 100% de transmitancia y se determinan las absorbancias de las soluciones patrones a 510 mμ. Se traza la curva de absorbancia-concentración, que -- debe ser lineal.

Procedimiento para la muestra

Se toma un volumen adecuado de agua que contenga de 0.010 a 0.050 mg de -- Pb, se agrega 1 ml de HCl 1 + 1, y se evapora a unos 40 ml. Se prepara un testigo de comparación usando agua exenta de plomo y se trata en la -- misma forma que los problemas. A no ser que se determine al mismo tiempo la curva de calibración es recomendable que se preparen una o dos soluciones patrones que contengan un total de 0.020 y 0.040 mg de Pb en unos -- 40 ml de agua destilada y que se traten al mismo tiempo que el problema, -- se procede como se indicó anteriormente y se lee el contenido de plomo en la curva de calibración.

Estimación colorimétrica del plomo usando tubos de Nessler.

Se pasa el extracto final de ditizona-plomo obtenido en la sección anterior a tubos de Nessler de 50 ml. Se compara visualmente el problema con los patrones que se preparan de la misma manera observando a través de los tubos de Nessler a ángulo recto con el eje mayor. Este procedimiento permite una estimación con aproximación de ± 0.010 mg de Pb, siempre que el contenido de plomo en la porción alícuota se encuentre en el ámbito de 0.010 mg a 0.050 mg.

$$\text{mg/l de Pb} = \text{mg de Pb} \times 1000 / \text{ml de muestra}$$

METODO PARA PLOMO EN AGUAS NEGRAS

El método se basa en el hecho de que los elementos que interfieren con la extracción del plomo a un pH de 8 a 9, en un medio de cianuro, se pueden eliminar por una extracción preliminar a pH de 2 a 3. Han servido como guía para el desarrollo del método que aquí se describe, las curvas provisionales de equilibrio de Wichmann, para los ditizonatos metálicos en cloroformo.

Después de la eliminación de los elementos interferentes se agrega tartrato para evitar la formación de hidróxido y se lleva la solución a pH de 8.0 - 9.0 con hidróxido de amonio y cianuro de sodio. A continuación el plomo se extrae con una solución diluida de ditizona. Como se usa un exceso de ditizona, el color rosa del ditizonato de plomo se enmascara por el intenso color verde del exceso de ditizona; este exceso se elimina de la capa de tetracloruro de carbono con una solución alcalina de cianuro, que deja al ditizonato de plomo en el disolvente orgánico. La solución de ditizonato de plomo se diluye a un volumen dado y se determina la intensidad del color con un colorímetro o espectrofotómetro o por comparación de patrones.

Los elementos que interfieren con la extracción del plomo en el medio de cianuro a pH de 8 - 9 son estaño estannoso, talio y bismuto. El talio se encuentra tan rara vez que su interferencia a penas se puede tomar en consideración, por otro lado, el bismuto, y particularmente el estaño, se presentan con cierta frecuencia, por lo que se les debe prestar atención.

La muestra se lleva primero a humos con ácido perclórico y nítrico para eliminar los compuestos orgánicos, y a continuación se trata con acetato de hidracina para reducir el estado de oxidación de aquellos elementos y compuestos que son capaces de oxidar a la ditizona. Con la reducción se logra que el estaño y el hierro se encuentren en estados de valencias inferiores. A pH de 2 a 3 la ditizona forma complejos con cobre, bismuto, estaño, mercurio y plata, y tanto estaño como bismuto se eliminan en esta forma para que no puedan causar interferencia con la extracción del plomo a pH de 8 a 9. Como pueden existir cantidades relativamente grandes de bismuto, estaño o cobre, se usa una solución concentrada de ditizona en -

cloroformo, para que se puedan eliminar estos elementos.

APARATOS

- Equipo colorimétrico, se necesita una de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro que se pueda usar a 520 mμ y que permita un trayecto de luz de 1 cm o mayor.
 - b).- Fotómetro de filtro que permita un trayecto de luz de 1 cm o mayor y que se encuentre equipado con un filtro verde que tenga su transmitancia máxima en la vecindad de 520 mμ.
- Medidor de pH
- Embudos de separación de 125 ml

REACTIVOS

- Agua redestilada en alambique de cristal pyrex
- Solución patrón de plomo
Se disuelven 100 ml de plomo metálico en una mezcla de 2 ml de ácido nítrico conc y 2 ml de agua destilada. Se calienta suavemente, si es necesario y se diluye a 1000 ml con agua destilada. Se conserva en frasco de plástico: 1.00 ml = 0.100 mg de Pb.
- Solución indicadora de fenolftaleína
Se disuelven 5 g de fenolftaleína en 500 ml de alcohol etílico o isopropílico y se agregan 500 ml de agua destilada. Se agregan a continuación, NaOH 0.02N, a gotas, hasta la aparición de un ligero color rosa.
- Hidróxido de amonio conc
- Se vierten 900 ml del reactivo de hidróxido de amonio a un matraz de destilación de 1500 ml y se destila recibiendo en un frasco enfriado de polietileno de 1 litro que inicialmente contenga 250 ml de agua redestilada hasta que el volumen del líquido en el frasco se aumente a 900 ml manteniendo la descarga del refrigerante abajo de la superficie del líquido.
- Solución de acetato de hidrazina
Se mezclan 15 ml de hidrato de hidrazina al 64%, exenta de plomo, con 50 ml de ácido acético glacial y se diluye a 100 ml con agua.
- Hidróxido de amonio 1 + 1
- Solución de tartrato de sodio
Se disuelven 10 g de $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada. Para purificarla se agita con solución de ditizona en tetracloruro de carbono hasta que la capa de disolvente orgánico tenga un color verde-puro. Se lavan las huellas de ditizona en la solución, por extracción con cloroformo puro, hasta que la solución sea incolora, a continuación se extrae dos veces con CCl_4 .
- Solución de ácido tartárico

Se disuelven 50 g de $H_2C_4H_4O_6$ en 100 ml de agua destilada.

- Solución de ditizona (I)

Para eliminar la principal impureza, la difeniltiocarbodiazona, se procede en la forma siguiente:

La purificación depende de la insolubilidad de la difeniltiocarbodiazona en soluciones básicas acuosas. Se disuelven 250 mg de cristales de ditizona en 50 ml de $CHCl_3$, se filtra a través de un pequeño papel-filtro y se lava el filtro con varias porciones pequeñas de $CHCl_3$. Se pasa el filtrado a un embudo de separación y se extrae con porciones de NH_4OH 1 + 99, hasta que la capa de $CHCl_3$ se encuentra casi desprovista del color verde. Se descarta la capa de $CHCl_3$ y se lavan los extractos combinados con cuatro porciones de 15 ml de $CHCl_3$. Se desechan los extractos de $CHCl_3$. Se precipita la ditizona por la adición de 2 ml de HCl conc y se agita para neutralizar completamente el amoníaco. Se extrae la ditizona precipitada con porciones de 25 ml de $CHCl_3$, y finalmente, se diluyen los extractos combinados con $CHCl_3$ puro, a un volumen de cerca de 250 ml. La solución se conserva bien en el frío y es preferible mantenerla en refrigerador o en agua fría corriente. En lugar de mantener la solución fría se puede preparar cuando se necesite. La descomposición de esta solución se pone en evidencia por una disminución gradual del color verde.

- Solución de ditizona (II)

Se disuelven 125 mg de ditizona en 50 ml de $CHCl_3$, se filtra a través de un pequeño papel filtro, que se lava con pequeñas porciones de $CHCl_3$ y se combina el lavado con el filtrado. Se extraen los filtrados con NH_4OH 1 + 99, hasta que la capa de $CHCl_3$ se encuentra casi desprovista del color verde. Se lava la capa acuosa con CCl_4 puro para eliminar las huellas de $CHCl_3$ y de difeniltiocarbodiazona. Se desechan los extractos de CCl_4 . Se neutraliza el NH_4OH agitando bien con 2 ml de HCl conc y se extrae la ditizona precipitada con CCl_4 , diluyéndose los extractos con CCl_4 puro a 500 ml. Esta solución se debe conservar siempre fría en refrigerador, o lo que es menos recomendable, en agua corriente.

- Cloroformo

Todo el cloroformo, y en especial el disolvente recuperado, se deben tratar en la forma siguiente:

Se le purga de toda el agua. Se lava con H_2SO_4 conc hasta que el disolvente y la capa ácida se mantengan incoloras y claras; se usan de 50 a 100 ml de ácido por litro de disolvente. Se agita el disolvente con una solución diluida de bicarbonato de sodio, y a continuación, se lava cuidadosamente. Se le agrega óxido de calcio para secar el disolvente, se le separa el CaO y se agrega un 2% de su volumen de alcohol metílico absoluto puro. Se destila lentamente el disolvente, conservando una lenteja de CaO en el alambique. Se desechan los primeros 50 a 100 ml y no se lleva la destilación a sequedad.

- Tetracloruro de carbono

El recuperado se trata de la siguiente manera: Se agitan 1000 ml del disolvente con 50 ml de una solución de KOH al 50%, remitiendo varias veces la extracción.

A continuación se lava el CCl_4 varias veces con porciones de 25 - 50 ml de H_2SO_4 conc, cuidando que el lavado final con ácido no presente coloraciones. Se trata el CCl_4 con una solución diluida de bicarbonato de sodio y se lava repetidamente con agua hasta que los lavados sean perfectamente neutros al papel tornasol. Se seca durante la noche -- con CaCl_2 y se destila; en lugar de secarlo durante la noche se puede desechar el 10% del destilado inicial, y a continuación, se recoge el destilado puro. Después de recoger la fracción principal se dejan -- sin destilar los últimos 50 a 100 ml.

- Solución indicadora de azul de timol

Se disuelven 0.4 g del indicador en 100 ml de agua destilada

- Solución de cianuro de potasio

Se disuelven 10 g de KCN en 100 ml de agua destilada

- Solución alcalina de cianuro de potasio

A 175 ml de NH_4OH conc puro se agregan 15 ml de solución de KCN (anterior) y 7.5 ml de solución de sulfito de sodio (10 g en 100 ml de agua) exenta de plomo; finalmente, se diluye a 500 ml con agua destilada. (Para eliminar el plomo del sulfito de sodio se disuelven 10 g de Na_2SO_3 en 100 ml de agua destilada y se extrae con solución de diti zona (I) hasta que se mantenga verde el color del disolvente orgánico. Se eliminan las huellas de CHCl_3 por 4 - 5 extracciones con CCl_4 puro).

- Acido clorhídrico conc

PROCEDIMIENTO

En un vaso de 125 ml se pipetea una porción alícuota de la muestra digerida que contenga 10 - 100 ug de Pb. Se lleva simultáneamente un testigo con agua destilada exenta de plomo.

Se traza una curva de calibración usando 1 - 10 ml de una solución patrón de plomo, que se prepara diluyendo 10 ml de la solución patrón a 100 ml - 1.00 ml = 10 ug de Pb. Se somete a los patrones al mismo procedimiento que la muestra.

Se diluye la muestra con 10 ml de agua destilada. Se agregan 10 - 15 gotas de indicador de fenolftaleína y casi se neutraliza con hidróxido de amonio 1 + 1. Se agregan 20 ml de solución de acetato de hidrazina y se calienta a 90 - 95°C en baño maría, por no menos de 10 minutos, se enfría.

En ausencia de estaño y bisruto se pueden omitir los siguientes pasos, -- hasta el momento de desechar la capa de CCl_4 .

Se agregan 20 ml de solución de tartrato de sodio. Se ajusta el pH de la solución aproximadamente a 2.5, usando el medidor de pH, por la adición de hidróxido de amonio o de ácido tartárico. Se pasa a un ebuldo de separación.

Se extrae la solución en el embudo con porciones de 3 ml de la solución de ditizona (I) hasta que la capa orgánica tenga un color verde puro. Se agita bien en cada ocasión y se separa la capa de cloroformo, que se descarta. Se extrae la solución con dos porciones de 5 ml de cloroformo puro, con lo que se elimina la ditizona retenida. Se desechan las porciones de cloroformo. Se elimina el cloroformo remanente por extracción con una porción de 5 ml de CCl_4 . Se desecha la capa de CCl_4 .

Se agregan 10 ml de solución de tartrato de sodio y 5 gotas del indicador de azul de timol. Si es necesario se agrega NH_4OH para hacer que el indicador vire al azul. Se agregan 10 ml de solución de KCN. Se ajusta el pH a 8.5, por la adición de solución de ácido tartárico o de hidróxido de amonio, hasta que el indicador vire al verde.

Se extrae con una porción de 5 ml de solución de ditizona (II) en CCl_4 . Se agita bien y se pasa cuidadosamente la capa de disolvente a otro embudo de separación. No se debe permitir que la porción acuosa pase con el extracto de CCl_4 .

Se extrae sucesivamente la fase acuosa con porciones de 2 ml de solución de ditizona (II) hasta que el color verde de la ditizona persista por dos extracciones, cuando menos. Se combinan todos los extractos con el primeramente obtenido. Se extrae la fase acuosa con una porción de 5 ml de CCl_4 puro y se agrega a los otros extractos.

A los extractos combinados de CCl_4 se agregan 20 ml de la solución alcalina de KCN y se agita bien. La coloración verde de la ditizona cambiará a la coloración rosa del ditizonato de plomo; la solución alcalina acuosa se tomará amarillenta por la formación de la sal de ditizona.

Se pasa la capa de CCl_4 a un matraz aforado de 25 o 50 ml. Se extrae la fase acuosa con dos porciones de 2 ml de CCl_4 puro. Se combinan todos los extractos y se desecha la capa acuosa.

Se diluyen los extractos hasta el aforo del matraz aforado con CCl_4 puro y se agita bien.

Se filtra la solución de CCl_4 a través de un papel filtro pequeño y seco, para eliminar las gotillas suspendidas de agua.

Se lee la absorbancia de esta solución, con CCl_4 puro como líquido de referencia, en un fotómetro de filtro e en un espectrofotómetro a 520 mμ.

Las correcciones del testigo se verifican deduciendo la absorbancia del testigo de las lecturas de las muestras.

mg/l de Pb = lectura de mg de Pb x 1000 / ml de muestra x 100/ml de alícuota.

5.- CIANURO

En el exarcon de desechos industriales y de otras aguas, el término "cianuro" se aplica a todos los grupos CN de los compuestos de cianuro existentes que se puedan determinar como ion cianuro, CN^- , por los métodos -- que se apliquen. Los compuestos de los que el cianuro se puede obtener como CN^- se clasifican como cianuros simples y complejos.

Los cianuros simples se representan por la fórmula $A(CN)_x$, en la cual "A" es un álcali (sodio, potasio, amonio) o un metal y "x" la valencia de "A", es el número de grupos CN. En los compuestos solubles, en particular en los cianuros alcalinos simples, el grupo CN está presente como CN^- . En la industria de acabado de metales, éstos se clasifican como cianuros "libres", o sean los cianuros que se pueden titular directamente con nitrato de plata. En desechos industriales, el cianuro libre incluye los cianuros simples solubles inicialmente presentes, más aquellos que se --- formen por cualquiera descomposición de los cianuros complejos.

Los cianuros complejos tienen una cierta variedad de fórmulas, pero, normalmente, los cianuros metálicos-alcalinos se pueden representar por --- $A_yM_x(CN)_x$. En esta fórmula, "A" representa al álcali presente "y" veces "M" el metal pesado (fierro ferroso ó férrico, cadmio, cinc, cobre, níquel, plata y otros), y "x" es el número de grupos CN; "x" es igual a la valencia de "A" tomada "y" veces más la del metal pesado. En estos cianuros metálico-alcalinos solubles, el anión no se constituye por grupos - CN, sino por el radical $M(CN)_x$.

Los cianuros presentan diversos grados de actividad química. Los cianuros simples se cambian fácilmente a HCN durante la destilación con ácido y muchos de los cianuros metálicos, como los de cadmio, cinc, cobre y níquel, reaccionan casi con la misma facilidad. Los cianuros complejos de hierro presentan, bajo condiciones similares, mayor resistencia a su conversión a HCN, mientras que los cobaltocianuros se descomponen lentamente.

El ión cianuro, CN^- , es muy tóxico; como los cianuros alcalinos simples - forman CN^- cuando se disocian en soluciones acuosas, presentan, en consecuencia, una alta toxicidad. Muchos de los cianuros metálico-alcalinos son bastante estables en soluciones acuosas, y por lo tanto, poseen escasa o nula toxicidad. Bajo ciertas condiciones, algunas de ellas no bien definidas, estos complejos se descomponen y presentan varios grados de toxicidad, dependiendo del metal presente y de la proporción de grupos CN - que se convierta a cianuros alcalinos simples con su CN^- tóxico.

La presencia de cianuro en el agua tiene un efecto de significación sobre la actividad biológica del sistema. Por ejemplo Dodge y Beams encontraron que el límite incipiente de toxicidad hacia los peces, en un tiempo in finito, es de 0.1 mg/l como CN^- . Ludzack y sus colaboradores observaron que los microorganismos causantes de la autpurificación se inhiben por - un contenido de CN^- de 0.3 mg/l, o más.

Los límites de toxicidad del CN^- se afectan por la calidad del agua, por la temperatura y por el tipo y tamaño de los organismos, por lo que es difícil definirlos, aunque las cifras mencionadas indican la naturaleza de los efectos que producen los cianuros en las aguas.

A continuación se presentan los procedimientos para la eliminación de las sustancias interferentes y para la conversión de todos los cianuros, con excepción de los cabalticianuros, al ión más simple, CN^- , por la aplicación del tratamiento preliminar de la muestra, lo mismo que para la determinación del CN^- después del desarrollo de ese tratamiento.

El procedimiento de separación que se ha seleccionado para el tratamiento preliminar es aplicable a varios tipos de aguas. Se ha encontrado que es efectivo con aguas relativamente puras, con aguas fluviales, con aguas negras y con varios desechos industriales, que incluyen los de operaciones de coquización y de producción de gas de hulla, los de refinación de petróleo y los de electrodeposición de metales.

El procedimiento preliminar de separación elimina las interferencias o las reduce al mínimo; tal separación está sujeta a modificaciones, atendiendo a la naturaleza de la interferencia. La destilación es una parte importante del procedimiento de separación porque no sólo aísla el cianuro de la mayor parte de las interferencias, sino que también convierte a la mayor parte de los cianuros complejos en el CN^- simple, que se cuantifica fácilmente por titulación o por prueba colorimétrica. Es permisible omitir el procedimiento de destilación cuando se sabe que la muestra únicamente contiene cianuros alcalinos simples y se encuentra completamente libre de interferencias. Si se satisfacen todas las condiciones para la determinación directa del CN^- , con excepción de la turbiedad, puede ser posible extraer el color piridina-pirazolona, y en consecuencia, evitar la destilación; este procedimiento es similar al de Nushaum y Skapeko y es muy efectivo si la turbiedad es la interferencia principal. En tales casos se comprueba la efectividad de la prueba si se obtienen los mismos resultados con destilación y sin destilación. Después del procedimiento preliminar de separación, la concentración del cianuro en la muestra se puede determinar por el método modificado de titulación de Liebig, usando la rodanina de Ryan y Culshaw como indicador interno, o por el método colorimétrico, usando la piridina-pirazolona, propuesta por Epstein.

Se ha justificado la proposición de Serfass y sus colaboradores para que se use el método de titulación con muestras que tengan una concentración de cianuro mayor de 1 mg/l, como CN^- , y que el método colorimétrico se aplique para concentraciones inferiores, pues la sensibilidad y precisión de los métodos así lo han demostrado. Si se desconoce la concentración del cianuro, se usa el método colorimétrico sólo cuando la titulación de una parte del destilado indica menos de 1 mg/l como CN^- .

Se puede adaptar el método de titulación para concentraciones más elevadas de cianuro, bien sea aumentando la concentración de la solución de nitrato de plata, tomando menores volúmenes de muestra y diluyéndolos antes de la destilación o tomando menores porciones alícuotas del destilado y diluyendo antes de la titulación.

PROCEDIMIENTO PRELIMINAR DE SEPARACION

PRECAUCION:

Por su toxicidad, se debe tener cuidado en la manipulación de las muestras de cianuro. Las operaciones se deben hacer bajo campana o en lugares bien ventilados, evitando la inhalación o la ingestión de la muestra o de los productos de la misma. No se debe intentar acidular la muestra mientras no se pueda controlar y recoger adecuadamente el HCN resultante.

La naturaleza del tratamiento de separación ha de variar con la naturaleza de las sustancias interferentes que se tengan presentes. Los sulfuros, los ácidos grasos y los agentes oxidantes se eliminan por procedimientos especiales, que se explican por sí mismos, mientras que muchas de las otras sustancias interferentes se eliminan por destilación. Es sumamente importante la destilación, pues no sólo elimina la interferencia, sino que también da lugar a la conversión de los cianuros a la forma más simple de cianuro de sodio, que se puede cuantificar fácilmente por titulación o por colorimetría.

La prueba colorimétrica es particularmente sensible a variaciones en las concentraciones salinas. Aunque la reacción de color de la piridina-pirazolona es reproducible en el ámbito de pH de 3 a 8, las variaciones de significación en el contenido salino inducen a cambios en la absorbancia del color; por lo tanto, es esencial aislar estas sales para que se pueda usar una concentración salina controlada en las porciones alícuotas del destilado y en los patrones, como se estipula para la prueba colorimétrica.

La destilación de la muestra en presencia de ácido sulfúrico convierte fácilmente los cianuros simples en HCN. Los cianuros complejos de hierro y algunos otros no se descomponen tan fácilmente, pero los de cobalto, cinc, cobre, níquel y plata también se convierten en HCN por ebullición en presencia de ácido. La conversión se acelera por la presencia de sales de magnesio y mercurio; estas sales son extremadamente efectivas en la reducción de ferrocianuros y ferricianuros a los cianuros más simples de magnesio y mercurio, que, a su vez, se descomponen por el ácido a HCN, aunque, a pesar de esta transición favorable, se necesita un período adicional de destilación para la conversión de todo el cianuro a HCN.

No se logra la completa descomposición del cobaltocianuro complejo aún después de destilar la muestra, bajo condiciones similares, por más de 24 horas.

El gas HCN y el vapor de agua se desprenden de la muestra en ebullición: por el reflujó y por la aplicación de una corriente de aire, el vapor de agua regresa al matraz de destilación y el HCN se hace pasar por una solución cáustica, donde se convierte al cianuro de sodio simple, para la prueba siguiente.

Las interferencias comunes en los análisis de cianuros incluyen: sulfuro, iones de metales pesados, ácidos grasos y otros compuestos orgánicos destilables a vapor, que afectan adversamente la titulación con nitrato de plata; interfieren así mismo, tiocianato, cianato, glicina, urea y otras sustancias que se pueden hidrolizar para formar cianuros en las condiciones anfóteras. Las sustancias que contribuyen con color o turbiedad afectan tanto a la titulación como al desarrollo del color. Finalmente los agentes oxidantes pueden dar lugar a la destrucción del cianuro durante la manipulación, en particular durante la fase de destilación.

El sulfuro se elimina por tratamiento de la muestra, a pH 11.0 con pequeñas porciones de carbonato de plomo pulverizado; en muestras que contienen sulfuros se precipita el sulfuro de plomo negro y la operación se repite hasta que no se forme más sulfuro de plomo. Se filtra y se lava el precipitado, agregando el agua de lavado al filtrado y usando una porción alícuota para el análisis. Se debe evitar un gran exceso de carbonato de plomo y un período prolongado de contacto, para lograr el mínimo de formación de complejos y la oclusión del cianuro por el material precipitado.

Los ácidos grasos, forman jabones bajo las condiciones alcalinas de la titulación y hacen difícil o imposible la identificación del viré. Se puede eliminar por extracción este tipo de interferencia, como lo sugirieron Kruse y Mellon. La muestra se acidula con ácido acético a pH 6-7 y se extrae con isooctano, hexano o cloroformo. Por lo general, es suficiente una extracción con un volumen de disolvente igual al 20% del volumen de la muestra, para disminuir los ácidos grasos a un punto inferior a su nivel de interferencia. Se deben evitar las extracciones múltiples o un prolongado período de contacto a bajo pH, para mantener en el mínimo las pérdidas de HCN.

Los agentes oxidantes se eliminan por el procedimiento de Serfass y sus colaboradores. Si la muestra da una prueba positiva con el papel de almidón-yoduro, se titula con sulfito de sodio (12.6 g. de Na_2SO_3 anhídrido -- por litro de solución) hasta que se obtenga una prueba negativa.

Otras sustancias interferentes, después de la eliminación de sulfuros, ácidos grasos y agentes oxidantes, las demás interferencias se pueden eliminar por destilación.

Como los cianuros son químicamente muy activos e inestables, el análisis se debe verificar tan pronto como sea posible después del muestreo. Si no se puede analizar inmediatamente la muestra, se le agrega NaOH para elevar el pH a 11.0 o más, y se conserva en lugar frío.

APARATOS

- Matraz Claissen de destilación de 500 ml
- Embudo de cola larga de seguridad
- Refrigerante del tipo Allihn
- Lavador de gas, del tipo de flujo en espiral de 100-250 ml
- Matraz de filtración al vacío de 500 ml
- Trompa de vacío
- Elementos térmicos para el matraz Claissen.
- Tubos de conexión, de hule o de vidrio

REACTIVOS

- Solución de hidróxido de sodio 1N
Se disuelven 4 g de NaOH en 100 ml de agua destilada
- Solución de cloruro mercurico
Se disuelven 34 g de $HgCl_2$ en 500 ml de agua destilada (tóxico)
- Solución de cloruro de magnesio
Se disuelven 51 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en 100 ml de agua destilada
- Acido sulfúrico conc

PROCEDIMIENTO

Se vierte la muestra que no debe contener más de 500 mg de CN (diluída si es necesario a 250 - 500 ml con agua destilada) al matraz Claissen. Se agregan exactamente 50 ml de solución de NaOH al lavador de gas y se diluye, si es conveniente, con agua destilada para tener suficiente profundidad de líquido en el aparato de absorción. Se monta cuidadosamente el tren consistente en el tubo de admisión de aire, matraz, refrigerante, lavador de gas, matraz de filtración al vacío y aspirador. Se ajusta la succión para que, aproximadamente, entre una burbuja por segundo al matraz de destilación, a través de la admisión de aire; con esta velocidad de absorción se tiene un arrastre efectivo del gas de HCN del matraz al lavador y se evita por lo general, el paso inverso del HCN a través de la entrada de aire. Si no se evita así el paso inverso del gas, se puede aumentar la entrada de aire. Si es necesario a razón de dos burbujas por segundo, sin pérdida de eficiencia. Si es demasiado rápido el paso del aire, el lavador de gas no llega a fijar todo el HCN.

A través del tubo de admisión de aire se agregan 20 ml de solución de $HgCl_2$ y 10 ml de solución de $MgCl_2$; se lava el tubo con agua destilada y se permite el paso del aire, durante 3 minutos, para mezclar el contenido del matraz. Del mismo modo se agrega H_2SO_4 conc al matraz de destilación, a razón de 5 ml por cada 100 ml de solución y, una vez más, se lava el tubo de admisión del aire.

Se calienta a una velocidad suficiente para lograr una ebullición rápida pero sin permitir que los vapores pasen de la mitad del refrigerante. En esta forma se conserva en reflujo por 1 hora. Se corta el calor, pero se continúa el arrastre por aire. Después de 15 minutos de enfriamiento, se vacía el contenido del lavador de gas a un recipiente separado. Se lava con agua destilada el tubo que conecta el refrigerante con el lavador de gas y se agrega el agua de lavado al líquido drenado que, finalmente, se diluye a 250 ml en un matraz aforado.

Se determina el contenido de cianuro por el método de titulación, si la concentración de cianuro es mayor de 1 mg/l como CN^- , o por el método colorimétrico si la cantidad de cianuro es inferior a ese nivel. Si se desconoce la cantidad de cianuro, se recomienda que se titulen 200 ml del destilado por el método de titulación, y si se encuentra que el valor del cianuro es inferior al límite deseado de 1 mg/l, el remanente de 50 ml de destilado se diluye, si es necesario, y se examina por el método colorimétrico.

Se rellena el lavador de gas con una carga fresca de solución de $NaOH$ y se procede de nuevo al procedimiento de reflujo.

Si la muestra sólo contiene cianuros fácilmente hidrolizables, la primera carga del líquido del aparato de absorción lleva todos los cianuros disponibles; si hay cianuros complejos estables, se obtendrá un rendimiento apreciable en el líquido del aparato de absorción, al finalizar el segundo período o los que se verifiquen sucesivamente, dependiendo de su grado de estabilidad.

METODO DE TITULACION

El CN^- contenido en el destilado alcalino del procedimiento preliminar de separación se titula con solución valorada de $AgNO_3$ para formar el cianuro complejo soluble, $Ag(CN)_2^-$. Tan pronto como haya entrado en el complejo todo el CN^- y se haya agregado un pequeño exceso de Ag^+ , este exceso de Ag^+ se identifica por un indicador sensible a la plata, la paradietilaminobenzalrodanina que, inmediatamente, vira del amarillo al color salmón; el indicador es sensible a 0.1 mg/l de Ag , aproximadamente. Si la titulación demuestra que el contenido de CN^- es inferior a 1 mg/l, se examina la otra porción alícuota por el método colorimétrico.

Como se indica en la discusión sobre la selección del método, el procedimiento se puede adaptar para mayores concentraciones.

Todas las interferencias se eliminan o se hacen mínimas usando el destilado del procedimiento preliminar de separación.

Alrededor de 0.1 mg de Ag o aproximadamente 0.05 mg de CN^- , es la concentración mínima determinable. Si en la determinación se usa todo el destilado de una muestra de 500 ml, la concentración mínima determinable se aproxima a 0.1 mg/l de CN^- .

APARATOS

- Microbureta de Koch de 5 ml de capacidad

REACTIVOS

- Solución de hidróxido de sodio N
Se disuelven 4 g de NaOH en 100 ml de agua destilada
- Solución de indicador
Se disuelven 0.02 g de paradimetilaminobenzalrodanina en 100 ml de acetona.
- Solución valorada de nitrato de plata 0.0102N
Se disuelven 3.27 g de $AgNO_3$ en 1 litro de agua destilada. Se titula con solución valorada de NaCl usando el método de Mohr, con indicador de K_2CrO_4 , como se indica en el método para determinación de cloruro: 1.00 ml de esta solución equivale a 1.00 mg de CN.

PROCEDIMIENTO

Si en el tratamiento preliminar se ha incluido la destilación, se toma -- una porción alícuota del destilado, sin ajustar el pH. Si no se ha destilado la muestra se ajusta el pH a 11.0, o mayor, con solución de hidróxido de sodio. Se diluye la porción alícuota a 250 ml, o a cualquier -- otro volumen conveniente que se use en todas las titulaciones, y se agrega 0.5 ml del indicador.

Se titula con la solución valorada de nitrato de plata hasta el primer virre de color del amarillo canario al tono salmón. Se titula, asimismo, -- un testigo que contenga el mismo volumen de álcali y de agua.

Es recomendable que se ajuste el volumen de la muestra, o la concentración de la solución de $AgNO_3$ para que se gasten en la titulación de 2 a 10 ml. El químico debe usar la cantidad de indicador con la que obtenga mejores -- resultados, pero debe aplicar la misma cantidad en todas las titulaciones.

$$\text{mg/l de CN}^- = (A - B) \times 100 / \text{ml de muestra original} \times 250 / \text{ml de alícuota.}$$

siendo:

- A = ml de solución valorada de $AgNO_3$ para la porción alícuota
- B = ml de solución valorada de $AgNO_3$ para el testigo

METODO COLORIMETRICO

En el destilado alcalino del procedimiento preliminar de separación, el -- CN^- se convierte a cloruro de cianógeno, $CNCl$, por reacción con la cloramina-T a un pH inferior a 8, sin hidrolizar a cianato. Después de termi -- nar la reacción, el $CNCl$ forma un colorante azul por la adición del reac-

tivo de piridina-pirazolona. Si el colorante se mantiene en solución acuosa, se puede leer la absorbancia a 620 mμ. Para obtener colores de intensidad comparable, es esencial tener el mismo contenido salino tanto en la muestra como en los patrones.

La prueba anterior, que fué formulada por Epstein, se puede modificar para mejorar su sensibilidad y precisión, por medio de la extracción del color con alcohol butílico, después de lo cual se lee la absorbancia del extracto a 630 mμ. Si el color es demasiado intenso, se toman providencias para usar menores porciones alícuotas para el desarrollo del color.

Todas las interferencias se eliminan o se hacen mínimas usando el destilado del procedimiento preliminar de separación.

APARATOS

- Equipo colorimétrico, se necesita uno de los siguientes:
 - a).- Espectrofotómetro, para usarse a 620-630 mμ, con un trayecto de luz de 1 cm.
 - b).- Fotómetro de filtro, que permita un trayecto de luz de 1 cm y que se encuentre equipado con un filtro rojo que tenga su transmitancia máxima a 620-630 mμ.
- Tubos de reacción, o tubos de ensayo, aproximadamente de 25 x 200 mm, dotados de tapones de hule.

REACTIVOS

- Solución de hidróxido de sodio 0.2N
Se disuelven 8 g de NaOH en 1 litro de agua destilada.
- Acido acético, glacial 1 + 4
- Solución madre de cianuro
Se disuelven 2.51 g de KCN en 1 litro de agua destilada. Se titula como se indica en el método anterior con nitrato de plata. La solución pierde concentración gradualmente y se debe comprobar cada semana. Concentración aproximada, 1 ml = 1 mg de CN.
- Solución patrón de cianuro
Se diluyen 10 ml de la solución madre de cianuro a 1000 ml con agua destilada, se mezcla y se verifica una segunda dilución de 10 ml a 100 ml; 1.00 ml = 1.0 ug de CN. Esta solución se debe preparar el día que se vaya a usar.
- Solución de Cloramina-T
Se disuelve 1 g de cloramina-T en 100 ml de agua. Se prepara el día que se vaya a usar.
- Solución de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona
Se prepara una solución acuosa saturada agregando la pirazolona al agua a unos 75°C y agitando ocasionalmente.

Mientras la solución se enfría a la temperatura ambiente. Si es necesario, la pirazolona (punto de fusión 127 - 128°C) se puede purificar por recristalización en alcohol etílico, aunque generalmente esto no llega a requerirse.

- Piridina

- Bispirazolona

Se disuelven 17.4 g de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 100 ml de alcohol etílico. Se agregan 25 g de fenilhidracina, recién destilada a vacío parcial, y se sorete a reflujo. Se necesitan varias horas del tratamiento a reflujo, en un aparato íntegro de cristal, para producir la bispirazolona, lo que se indica por la formación de cristales en la mezcla a reflujo. Se obtiene generalmente un buen rendimiento por un reflujo de 6 - 8 horas. Un período de reposo durante la noche a la temperatura ambiente y un período adicional de 1 - 2 horas de reflujo al día siguiente. Se filtra mientras se encuentra caliente, se lava con alcohol etílico caliente, al 95%, y se seca al aire. El producto es estable indefinidamente en forma seca.

- Reactivo mixto piridina-pirazolona

Se mezclan 125 ml de la solución acuosa, saturada y filtrada, de pirazolona con una solución filtrada que contenga 0.025 g de bispirazolona disuelta en 25 ml de piridina. Para disolver la bispirazolona en la piridina se necesitan varios minutos de agitación. El reactivo mixto desarrolla un color rosa por el reposo, pero si se usa dentro de las 24 horas no se afecta con ello la producción de color con el cianuro.

- Alcohol butílico normal

- Solución de ortofosfato disódico

Se disuelven 5 g de Na_2HPO_4 anhidro en 100 ml de agua.

PROCEDIMIENTO

En tubos de reacción, previamente lavados con todo cuidado, junto con sus tapones, con agua destilada, se preparan una o más porciones alícuotas -- del líquido de absorción obteniendo en el procedimiento de destilación. Se diluye cada una a 15 ml con NaOH y se neutraliza con ácido acético a pH 6 - 7.

Se prepara un testigo agregando 15 ml de NaOH a un tubo de reacción cuidadosamente enjuagado. También se preparan una serie de patrones que contengan 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 ug de CN. Se neutralizan el testigo y los patrones a pH 6 - 7 con ácido acético. Debe ser aproximadamente la misma cantidad de ácido tanto para las porciones alícuotas diluidas como para el testigo y los patrones.

Se agrega 0.2 ml de solución de cloramina-T, se tapa y se mezcla por inversión dos o tres veces. Se deja que la reacción proceda por 1-2 minutos.

Se agregan 5 ml del reactivo mixto de piridina-pirazolona, se tapa y se mezcla por inversión. Se deja que el color se desarrolle por 20 minutos.

Si se va a medir el color acuoso, se diluyen todos los tubos de reacción, con exactitud, a un volumen definido (por lo general, 25 ml), se mezcla y se lee la absorbancia a 620 mμ en todas las muestras y en los patrones. Si es demasiado intenso el color de la porción alícuota del destilado, se repite la prueba usando una muestra o una porción alícuota más pequeña.

Es posible una mayor sensibilidad si se usa el color extraído para las lecturas fotométricas, para lo que se procede en la forma siguiente:

Al finalizar el período de desarrollo de color, se agrega 1 ml de la solución de ortofosfato disódico y 10 ml, cuidadosamente medidos, de alcohol butílico. Se tapa y se mezcla por inversión. Si no desaparece al cabo de 1 a 3 minutos la emulsión que se forma, se agrega más solución de fosfato y se mezcla de nuevo. Se extrae una porción alícuota de la capa alcohólica y se mide su absorbancia a 630 mμ. Un gran volumen de muestra o huellas de cianuro pueden requerir una modificación en el volumen de disolvente.

No se desarrolla cuantitativamente el color piridina-pirazolona en la capa alcohólica si se agrega el fosfato antes de que se haya desarrollado totalmente el color en la fase acuosa.

$$\text{ug/l de CN} = \text{ug de CN en la muestra por la curva de calibración} \times 1000 / \text{ml de muestra original que representen a la muestra colorida.}$$

6.- ARSENICO

Se pueden determinar huellas del elemento tóxico arsénico, por el método colorimétrico del azul de molibdeno y por el método Gutzeit, de comparación de las manchas que se producen sobre tiras de papel sensible. Ambos métodos se aplican para aguas, aguas negras y desechos industriales.

Debe usarse el método del azul de molibdeno cuando se sospecha la presencia de antimonio, o cuando se desea mayor precisión de la que es posible esperar con el método de Gutzeit.

Con el método de Gutzeit el mínimo cuantificable es de 0.001 mg de As, pero sólo se debe usar cuando se desea una estimación cualitativa o semicuantitativa. Para el éxito en la aplicación de los dos métodos se requiere a menudo de una práctica considerable.

METODO DEL AZUL DE MOLIBDENO

Después de la concentración de la muestra, el arsénico se libera como arsina, AsH_3 , por la acción del cinc en solución ácida, en un generador Gutzeit. La arsina producida se pasa a través de una columna que contiene un rollo de algodón huredecido con solución de acetato de plomo. A continuación, se absorbe la arsina en una solución de hipobromito de sodio y se oxida al estado pentavalente. En solución ácida, en presencia del sulfato de hidrazina como agente reductor, el molibdato de aronio produce -- una coloración que es adecuada para la determinación colorimétrica.

La sílice y el fósforo interfieren solamente si se encuentran presentes -- como contaminantes en el tubo de absorción o en la cristalería que se emplee después de la absorción. Por ende, toda la cristalería que se use en la determinación se debe lavar con HNO_3 diluido y enjuagar con agua -- destilada.

En la porción de muestra tomada para el análisis, puede identificarse una concentración hasta de 0.001 mg, por el método del azul de molibdeno. Se lograrán mejores resultados cuando la parte alícuota de la muestra contenga de 0.01 a 0.04 mg de As.

APARATOS

Generador Gutzeit y tubo de absorción.- Se ha de lavar cuidadosamente con HNO_3 diluido y enjuagar con agua destilada.

- Perlas de cristal pyrex de 2 a 3 mm de diámetro

Se han de lavar cuidadosamente con ácido nítrico y enjuagar con agua -- destilada.

- Tubos de ensayo de 16 x 152 mm, pareados y calibrados a 25 ml.

Se han de lavar cuidadosamente con ácido nítrico diluido y enjuagar -- con agua destilada.

- Equipo colorimétrico

a).- Espectrofotómetro para usarse a 820 m μ .- El sistema de color obedece también a la ley de Beer a 650 m μ con una sensibilidad apreciablemente reducida, en el caso de que el instrumento disponible no se pueda operar a la longitud de onda óptima. Un trayecto de luz de 1 cm o mayor proporciona resultados satisfactorios.

b).- Fotómetro de filtro, provisto de un filtro rojo que presente su -- transmitancia máxima en el ámbito de longitud de onda de 600 -820 m μ , mejorando la sensibilidad con un aumento en la longitud de onda. Un trayecto de luz de 1 cm o mayor proporciona resultados -- satisfactorios.

REACTIVOS

- Solución de ácido sulfúrico 1 + 1
- Acido nítrico conc
- Rollo de algodón
Se cortan tramos de algodón dental, en longitudes de 25 cm.
- Solución de acetato de plomo
Se disuelven 10 g de $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ en 100 ml de agua destilada.
- Solución de hipobromito de sodio
Se agregan 2 ml de Br a 470 ml de agua destilada, contenida en un frasco ámbar de tapón esmerilado. Se agregan 30 ml de NaOH 6N y se agita inmediatamente, con intensidad, hasta disolución del bromo. Se prepara diariamente.
- Solución de yoduro de potasio
Se disuelven 15 g de KI en agua destilada, diluyéndose a 100 ml. Se conserva en frasco ámbar y se substituye cuando presente un decidido color amarillo.
- Solución de cloruro estannoso
Se disuelven 40 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, exento de arsénico, en 25 ml de HCl conc y se diluye a 100 ml con agua destilada.
- Cinc, 20 - 30 mallas, exento de arsénico
- Solución de ácido sulfúrico 1N
Se agregan cuidadosamente 28 ml de ácido sulfúrico conc al agua destilada y se diluye a 1 litro.
- Solución de molibdato de amonio
Se agregan, cuidadosamente, 310 ml de ácido sulfúrico conc a 400 ml de agua destilada y se enfría. Se disuelven 50 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en 200 ml de agua destilada. Se mezclan las dos soluciones y se diluye a un litro.
- Solución de sulfato de hidrazina
Se disuelve 1.5 g de $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ en 100 ml de agua destilada.
- Solución madre de arsénico
Se disuelve 0.1320 g de trióxido de arsénico en 10 ml de NaOH 1N. Se agregan 10 ml de H_2SO_4 1N y se diluye a 1000 ml con agua destilada: --
1.00 ml = 0.100 mg de As.
- Solución patrón de arsénico
En un matraz aforado de 100 ml se diluyen, hasta el aforo, con agua -- destilada, 10 ml de la solución madre de arsénico; 1.00 ml = 0.010 mg de As. Se prepara diariamente.

PROCEDIMIENTO

Concentración de la muestra y oxidación de la materia orgánica.

A un volumen adecuado de muestra, que contenga de 0.002 a 0.040 mg de As, se le agregan 7 ml de H_2SO_4 1 + 1 y 5 ml de HNO_3 conc, evaporándose a - humos de SO_3 . Se enfría, se agregan 25 ml de agua destilada y se evapora de nuevo a humos de SO_3 para expeler los óxidos de nitrógeno.

Es necesario mantener un exceso de ácido nítrico hasta la destrucción de la materia orgánica. Si se permite que la solución se oscurezca durante la descomposición de la materia orgánica, es posible que el arsénico se reduzca y se pierda. Dilúyase a 25 ml.

Preparación de la columna y tubo de absorción.

Se sumerge un extremo del rollo de algodón, de 25 mm de longitud, en la solución de acetato de plomo y se coloca dentro de la columna de cristal. El tubo de absorción se llena hasta unos 50 o 75 mm con perlas de vidrio y se agregan 3 ml de solución de hipobromito de sodio.

Tratamiento de la muestra concentrada.

Se vierten 25 ml del concentrado en el generador Gutzeit, se agregan 7 ml de H_2SO_4 1 + 1, se enfría, se agregan 5 ml de solución de KI y 4 gotas de solución de $SnCl_2$. Se vierten en el generador de 2 a 5 g de cinc e inmediatamente se conecta al tubo de absorción. Se coloca el generador en un baño maría a temperatura de 20 a 25°C por 1 a 1.5 horas. Al terminar el desprendimiento de la arsina se lava el contenido del tubo de absorción con 6 porciones de 2 ml de agua destilada, que se vierten a un tubo de ensayo calibrado. A estos lavados se agregan, mezclando después de cada agitación, 5 ml de H_2SO_4 1N, 1.0 ml de solución de molibdato (medido exactamente con una pipeta) y 1.0 ml de solución de sulfato de hidrazina, diluyéndose a 25 ml con agua destilada. Se deja reposar una hora y se compara con patrones preparados como se describe más adelante. Para obtener resultados correctos es necesario que la concentración de los reactivos y los volúmenes adicionales se ajusten siempre a los especificados.

Preparación de los patrones

Si el aparato se monta cuidadosamente y se aplica una técnica adecuada, la recuperación del arsénico es completa. Por lo tanto, es innecesario tratar los patrones por el procedimiento de generación de arsina, aplicándose el desarrollo directo de color; sin embargo, como una comprobación de la recuperación íntegra del arsénico, debe llevarse cuando menos un patrón a través de todo el procedimiento. Usando la solución patrón de arsénico se prepara, en los tubos de ensayo calibrados, la serie de patrones, en el ámbito de 0.000 a 0.040 mg de As; se agregan 3 ml de la solu-

ción de hipobromito, se diluye aproximadamente a 15 ml con agua destilada y se agregan 5 ml de H_2SO_4 1N y se mezcla. Se agrega con exactitud, con pipeta, 1.0 ml de reactivo de molibdato, se mezcla y se diluye hasta el aforo de 25 ml con agua destilada, mezclando y dejando reposar una hora. La comparación visual puede hacerse con los tubos pareados y la comparación fotométrica se verifica usando un trayecto de luz de 1 cm o mayor y empleando un filtro rojo o una longitud de onda, bien sea de 820 o de 650 m μ , con el patrón de valor cero ajustado al 100% de transmitancia.

$$\text{mg/l de As} = \text{mg de As} \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

METODO DE GUTZEIT

Después de la concentración de la muestra, se libera el arsénico como arsina, AsH_3 , por medio del cinc, en solución ácida, en un generador Gutzeit. La arsina producida se pasa a través de una columna que contiene un rollo de algodón humedecido con una solución de acetato de plomo. La arsina generada produce una mancha amarillo-café en tiras de papel impregnadas con bromuro mercuríco. La longitud de la mancha es aproximadamente proporcional a la cantidad de arsénico presente.

El antimonio interfiere al producir una mancha similar al arsénico, si se encuentra presente en cantidades mayores de 0.10 mg. La concentración mínima determinable es de 0.001 mg de As.

APARATOS

- Generador Gutzeit

REACTIVOS

- Solución de ácido sulfúrico 1 + 1
- Acido nítrico conc
- Rollo de algodón
- Solución de acetato de plomo como la utilizada en el método anterior.
- Papel de bromuro mercuríco

Se usa papel comercial de arsénico, cortado en tiras de longitud y anchura uniforme, alrededor de 12 cm de longitud y 2.5 mm de anchura. Se maceran las tiras de papel en una solución filtrada, preparada por disolución de 3 - 6 g de $HgPr_2$ en alcohol etílico o isopropílico al 95%, se secan haciéndolas ondear al aire y se conservan en un lugar seco y obscuro. Para mejores resultados, el papel se debe preparar justamente antes de usarse.

- Solución de yoduro de potasio, se prepara como en el método anterior.
- Solución de cloruro estannoso, se prepara como en el método anterior.
- Cinc, 20 - 30 mallas, exento de arsénico.
- Solución patrón de arsénico, se prepara como en el método anterior.

PROCEDIMIENTO

La muestra se concentra, oxidándose su materia orgánica, como se indica en el método anterior. Se prepara la columna depuradora como se indicó en el método anterior. Se coloca en su lugar el tubo angosto de cristal y se inserta el papel sensible de $HgBr_2$, asegurándose que la tira quede sin arrugas.

A la muestra concentrada, de 25 ml, contenida en el generador, se le agregan 7 ml de H_2SO_4 1 + 1 y se enfría. Se agregan 5 ml de solución de KI, cuatro gotas de solución de $SnCl_2$ y, finalmente, de 2 a 5 g de cinc, conectándose inmediatamente el tubo de absorción al generador. Se sumerge el aparato en un baño maría a una temperatura de 20 a 25°C, permitiéndose que la arsina se desprenda por 1.5 horas.

Se retira la tira de papel y se calcula la longitud promedio de la mancha en ambas caras. Se estima la cantidad de arsénico presente usando la curva de calibración que se indica enseguida.

Preparación de los patrones

Se prepara una serie de patrones, que se inicia con un testigo, a intervalos de 0.003 mg en el ámbito de 0.000 a 0.030 mg de As, agregándose 14 ml de H_2SO_4 1 + 1, a la solución de 25 ml contenida en el generador.

Cada uno de los patrones se trata como se describió para el concentrado de la muestra.

Se retira la tira y se calcula la longitud promedio de la mancha en ambas caras, en mm.

Se traza la gráfica de las longitudes de la mancha, en mm, en función de los microgramos de As, usándose como curva de calibración.

ANALISIS BACTERIOLOGICOS

La calidad sanitaria del agua y su adaptabilidad a usos generales, con respecto a la presencia de bacterias, se determina por medio de los análisis bacteriológicos rutinarios.

Los estudios bacteriológicos del agua sirven para determinar focos de organismos de importancia para la salud pública así como establecer procedimientos que permitan descubrirlos, identificarlos y destruirlos. En general, la microbiología del agua estudia además de estos aspectos, los concernientes a la flora microbiana natural de lagos, ríos, pantanos y mares; de gran importancia en las diferentes funciones que tienen lugar en la naturaleza, pues la actividad de los organismos microbianos interviene en diversas transformaciones químicas que permiten un equilibrio normal de la vida acuática y cooperan además en varios procesos bioquímicos.

Un gran variedad de microorganismos se presentan en todas las fases del ciclo hidrológico; el agua atmosférica contiene la flora microbiana presente en las pequeñas partículas que arrastra el aire, el agua superficial (arroyos, ríos, pantanos, lagos y mares) alberga infinidad de microorganismos naturales y extraños, presentes estos últimos por causa de contaminación, y los aportados durante los primeros minutos de la precipitación pluvial; mientras que la calidad bacteriológica del agua edáfica comúnmente es buena.

Los gérmenes patógenos que con más frecuencia se propagan por el agua son generalmente causantes de infecciones intestinales (fiebre tifoidea, paratifoidea, disentería y cólera).

Comúnmente, el agua superficial es contaminada por las descargas residuales domésticas e industriales. Las aguas residuales pueden contener millones de bacterias por mililitro, entre las que se incluyen coliformes, estreptococos, bacterias *Proteus* y otras más que proceden del tracto intestinal humano y animal, además de protozoarios, virus, nematelmintos, platelmintos y agentes causantes de enfermedades.

Los agentes etiológicos más comunes y presentes en las aguas residuales son:

- *Escherichia coli*.- Ciertos tipos producen diarrea e infecciones gastrointestinales y urogenitales.
- *Aerobacter aerógenes*.- Comúnmente se le encuentra como patógeno de las plantas, sin embargo también se le ha encontrado, aunque muy raras veces en infecciones del tracto urogenital.
- *Ylebsiella pneumoniae*.- Produce neumonía (con un alto índice mortal), sinusitis, faringitis, abscesos del hígado, peritonitis, endocarditis y otras enfermedades.
- *Proteus*.- Causa infecciones gastrointestinales y urogenitales (*Proteus*, no fermenta la lactosa).
- *Salmonella typhosa*.- Produce fiebre e infección aguda, fiebre tifoidea. *Salmonella paratyphi*, *S. Shottmulleri* y *S. Birshfeldii*.- Producen fiebre paratifoidea, de carácter menos agudo que la tifoidea.

- Salmonella enteritidis y S. Typhimurium.- Producen salmonellosis y diarrea aguda.
 - Shigella.- Produce disenteria bacilar.
 - Vibrio comma y Cólera asiática.- Graves enfermedades en los humanos.
 - Brucella abortus (bobina), B. melitensis (caprina) y B. Suis (porcina).- Producen fiebre de malta en el ganado y su contagio ariquina abortos.
 - Entamoeba histolytica (protozoo).- Produce disenteria bacilar.
- Las aguas residuales evacuadas sin tratamiento adecuado, pueden ocasionar los siguientes daños y posibles peligros.
- 1.- Diseminación de microorganismos patógenos
 - 2.- Mayor peligro al usar las reservas hidrográficas naturales con riesgo de enfermedades.
 - 3.- Contaminación de las diversas formas de vida acuática que las hace peligrosas para el consumo humano.
 - 4.- Devaluación de los lugares destinados a recreación.
 - 5.- Extermínio de la vida acuática por agotamiento del oxígeno disuelto en el agua por acción de la materia orgánica inestable de las aguas residuales.
 - 6.- Devaluación de la propiedad por causa de malos olores y acumulación de residuos.
- Muchas de las bacterias no tienen significación sanitaria, debido a:
- 1.- Una rápida muerte en el agua
 - 2.- Por dificultades bacteriológicas para su clasificación.
 - 3.- No tener conocimiento o asociación sospechosa con desechos animales o humanos.

OBJETIVOS DEL ANALISIS BACTERIOLOGICO

Los objetivos que se pretenden en un análisis bacteriológico son los siguientes:

- 1.- Conocer el grado de contaminación de las aguas por desechos de origen animal o relacionado con condiciones sanitarias precarias de los pueblos.
- 2.- Calificar la calidad sanitaria del agua y tener control de las mismas, sometidas a previo tratamiento de potabilización.
- 3.- Fijar las normas de calidad referentes al número de bacterias permisibles, dependiendo del uso o usos a que se destine el agua.
- 4.- Conocer la recuperación de los cauces dañados por aguas residuales.

INDICADORES DE CONTAMINACION

Los análisis bacteriológicos que se practican, habitualmente están encaminados a la obtención y determinación de microorganismos cuya presencia indique contaminación por aguas residuales domésticas y aguas residuales agrícolas-ganaderas.

PROPIEDADES DE UN INDICADOR BACTERIOLÓGICO DE CONTAMINACION FECAL

- Ser de origen animal (del aparato digestivo)
- Estar presentes en el agua cuando los patógenos estén presentes
- No reproducirse en el agua
- Su densidad debe tener relación directa con el grado de contaminación fecal.
- Mayor supervivencia en el agua que los patógenos entéricos
- Desaparición rápida, posterior a los patógenos
- Siempre ausente en aguas bacteriológicamente seguras
- Requerir de técnicas sencillas para su identificación.

GRUPOS INDICADORES DE CONTAMINACION

- Coliformes totales
- Coliformes fecales
- Estreptococos fecales
- Otros indicadores de contaminación.

Los análisis bacteriológicos no permiten el aislamiento de organismos -- patógenos debido principalmente a las siguientes razones:

- a).- Los gérmenes patógenos no sobreviven en el agua durante mucho tiempo.
- b).- Si existen en pequeño número, es fácil que escapan a las técnicas -- de investigación.

RECOLECCION DE LA MUESTRA

El muestreo deberá someterse estrictamente a las siguientes recomendaciones:

- 1.- La muestra ha de recogerse en un refrigerante esterilizado.
- 2.- La muestra deberá ser representativa del abastecimiento del que procede.
- 3.- Deberá evitarse la contaminación de la muestra durante su recolección y transporte.
- 4.- Deberá analizarse lo más pronto posible (en un tiempo menor de 6 horas, pues en un tiempo mayor, los resultados empiezan a ser inciertos).
- 5.- Durante el transporte, la muestra deberá conservarse a temperaturas -- entre 0 y 10°C.
- 6.- La frecuencia de muestreo permitirá establecer la calidad sanitaria -- del agua.

Los frascos de muestreo deben ser de vidrio resistente o refractario, de boca ancha, preferentemente con tapones de cristal esmerilado o bien tapones de rosca de materiales que no produzcan compuestos tóxicos durante la esterilización.

Para evitar la acción bactericida del cloro residual, se usa el tiosulfato de sodio, el cual se aplica a los frascos limpios y secos antes de la esterilización en una cantidad que proporcione una concentración aproximada de 100 mg/l (se logra agregando 0.1 ml de solución de tiosulfato de sodio al 10%).

APARATOS DE LABORATORIO Y MATERIAL USUAL EN UN ANALISIS BACTERIOLOGICO

- 1.- Incubadoras equipadas con dispositivos mecánicos para la circulación del aire; termómetro exacto; con termostato de funcionamiento perfecto.
- 2.- Estufas de esterilización de aire caliente capaces de indicar con precisión, temperaturas entre 160 y 180°C.
- 3.- Autoclaves en perfecto funcionamiento con termómetro y manómetro exactos. Las autoclaves pueden ser substituidas por ollas de presión.
- 4.- Baño de agua con control de temperatura
- 5.- Contadores de colonias.- De preferencia usar el aparato "Quebec Colony Counter", o un equivalente.
- 6.- Equipo para la determinación de pH, potenciómetro o papel pH
- 7.- Balanzas en perfecto estado y de sensibilidad menor de 2 g.
- 8.- Recipientes de cristal pyrex o de acero inoxidable para la preparación de medios.
- 9.- Pipetas con error de calibración menor de 2.5%
- 10.- Pipeteros de aluminio o acero inoxidable de medidas necesarias para conservar las pipetas estériles. Los pipeteros pueden ser substituidos por papel aluminio.
- 11.- Frascos o tubos de dilución de cristal pyrex, con tapones de cristal caucho o cápsulas de rosca de materiales que no produzcan sustancias tóxicas durante el proceso de esterilización.
- 12.- Cajas de Petri de 100 mm de diámetro, de cristal pyrex, o bien, de plástico desechable.
- 13.- Tubos de ensayo con capacidad necesaria (25 x 200 mm, 25 x 150 mm, 20 x 150 mm) de cristal pyrex, de preferencia con tapón de rosca.
- 14.- Tubos Durham o de hemólisis
- 15.- Frascos de muestreo de vidrio resistente o cristal refractario de boca ancha, con tapón de cristal esmerilado o tapón de rosca de material que no produzca sustancias tóxicas al ser esterilizados.
- 16.- Gradillas metálicas
- 17.- Mecheros
- 18.- Asas de siembra

ALMACENAMIENTO DE LOS MEDIOS DE CULTIVO Y PROCESO DE ESTERILIZACION.

- 1.- Almacenamiento.- Los medios de cultivo listos para ser usados deben almacenarse a temperaturas de 4°C.

2.- Esterilización.- Todos los medios, excepto los caldos con azúcares, se deben esterilizar en autoclaves a 121°C, por un período de 15 minutos; para los medios que contengan carbohidratos se da un período de 12 minutos a la misma temperatura.

El material de cristal se esteriliza a temperaturas de 170°C por 60 minutos en la estufa de esterilización.

Los recipientes metálicos a 170°C por 2 horas.

Los frascos de muestreo a 121°C por 30 minutos (15 libras).

AGUA DE DILUCION Y DILUCIONES

Preparación del agua de dilución

- Solución madre.- Disolver 34 g de fosfato monobásico de potasio KH_2PO_4 en 500 ml de agua destilada, se ajusta el pH a 7.2 con NaOH 1N y se diluye a 1 litro con agua destilada.
- Agua de dilución.- Se agregan 1.25 ml de la solución madre a un litro de agua destilada y se distribuyen en frascos o tubos con volúmenes -- que permitan obtener después de esterilizar 20 minutos 99 ± 2 ml ---- 0.9 ± 0.2 ml.

Diluciones

- Diluciones en frascos.- La forma de hacerse se muestra en la figura de la tabla No. 34 del capítulo IV.

ORGANISMOS TOTALES

Organismos totales son todos aquellos microorganismos que crecen en un medio sencillo de gelosa nutritiva a 35°C en 24-48 horas.

Para determinar el número total de organismos presentes, se utiliza la técnica de recuento en placas con diluciones de 1 ml y 0.1 ml de muestra, incubando a 20°C por 48 horas, ó a 35°C por 24 horas, se hace el recuento de colonias y se calcula el número de bacterias por mililitro de muestra. No se han establecido normas satisfactorias para el recuento de colonias en placa, sin embargo, se sigue el criterio de que un agua con pocas bacterias pero de variedades patógenas es mucho más peligrosa que un agua de buena calidad, debe dar un recuento inferior a 100 bacterias por mililitro.

APLICACION DE LAS CUENTAS TOTALES EN PLACA

Para determinar la eficacia de operaciones de separación y destrucción de microorganismos, el recuento se efectúa antes y después de cada operación

los resultados revelan la reducción de la población bacteriana. Esta técnica es muy útil para determinar la calidad sanitaria del agua potable y determinar las condiciones sanitarias en equipos para plantas.

No se obtiene información acerca de los cambios bacterianos de posible o probable origen fecal y no hay diferenciación entre la forma patógena y las formas inocuas, pues es una evaluación sólo de crecimiento.

TECNICAS PARA EL RECuento DE ORGANISMOS TOTALES.

- Medios.- Agar con triptona, glucosa y extracto de levadura (denominado también agar deshidratado para enumeración de colonias), agar con hidrolizado de proteína de leche y glucosa o agar con triptona y glucosa.
- Material y equipo.- Los mismos que se utilizan en el laboratorio, excepto los números 4, 13, 14 y 16 de dicha lista.
- Siembras e incubación.- En cajas Petri, estériles y libres de agentes tóxicos inhibidores y en condiciones de esterilidad (uso de flama de mechero o cámara de aislamiento), se vierte el volumen deseado de muestra o de la dilución a ensayar, a continuación se vierten más o menos 10-ml de medio estéril y líquido a temperatura de 43 a 45°C. El medio y la muestra se deben mezclar perfectamente y distribuir de modo uniforme. No deben transcurrir más de 20 minutos entre la siembra de la muestra y el vertido del medio.

Quando las placas ya estén solidificadas, se pasan a una estufa de incubación, allí se les incuban a 35°C por 24 horas, ó 48 horas. Las cajas de Petri se invierten durante la incubación.

- Lectura.- El recuento debe permanecer dentro de un límite de 30 a 300 colonias por placa, para lograr esto, se siembran los volúmenes de muestra necesarios.

Como regla general, se deben sembrar como máximo un mililitro de muestra, si con este volumen se desarrollan 30 colonias, los resultados así se registran.

Sólo deben registrarse las placas que presenten entre 30 y 300 colonias el resultado es el promedio del conteo de colonias presentes en todas las placas de la misma dilución. Para este conteo se usa el contador de colonias "Quebec" o un similar.

Las cifras deben ser significativas, un conteo de 142 se registra como -- 140, uno de 145 como 150, en cambio un conteo de 35 se registra como tal. El registro debe especificarse como "cuenta normal en placa a 35°C".

COLIFORMES TOTALES

Son bacilos cortos, no esporulados aerobios y anaerobios facultativos, -- gram negativos que fermentan la lactosa con producción de gas y acidez a 35 ± 0.5 °C en 48 horas.

VENTAJAS DEL GRUPO COLIFORME COMO INDICADOR DE CONTAMINACION

- Su ausencia es evidencia de un agua bacteriológicamente segura.
- Los coliformos están siempre presentes en el intestino humano y de otros animales de sangre caliente y son eliminados en gran número -- por las heces fecales.
- Los coliformos persisten más en el desarrollo acuático que las bacterias patógenas de origen intestinal
- Pueden ser determinados por técnicas sencillas.
- Algunos de los constituyentes del grupo coliforme tienen una extensa -- distribución en el ambiente.
- Las pruebas están sujetas a interferencias debido a otras especies de bacterias, por ejemplo la presencia de pseudomonas da resultados iguales que los coliformos fecales
- Algunas especies pueden multiplicarse en ciertas aguas como son: A. -- aerógenas.
- Porque en los problemas de multiplicación ocasional el grado de contaminación es difícil de evaluar.

TECNICAS DE IDENTIFICACION DEL GRUPO COLIFORME

Tubos de fermentación múltiples.

- .- Medios.- Caldo lactosado o caldo lauril triptosa, caldo lactosa bilis verde brillante (LBVR) agar eosina azul de metileno (EAM) o agar FMO agar inclinado, agua destilada desmineralizada y desprovista de sustancias bactericidas o inhibitoras, agua de dilución y para la tinción gram: cristal violeta, lugol alcohol de 95% ó alcohol acetona safrani na.
- Aparatos y material de laboratorio, excepto el número 4 de dicha lista.
- Técnica de tubos de fermentación múltiple.- Para usar la técnica -- del MTP se utilizan series de tubos, los cuales constan de tres diluciones por lo menos (10, 1, 0.1 ml) y por cada dilución debe haber 3 ó 5 tubos.

Prueba presuntiva:

Inocular una serie de tubos de fermentación que tengan caldo lactosado o caldo lauril triptosa con cantidades apropiadas de la muestra que se va a analizar (múltiplos o submúltiplos de 1 ml).

Incubar los tubos de fermentación inoculados a 35 ± 0.5 °C.

Examinar cada tubo a las 24 ± 2 horas.

Los tubos que no presenten formación de gas se vuelven a incubar otras -- 24 ± 2 horas.

La formación de gas dentro de 48 ± 3 horas, constituye una prueba presuntiva positiva y nos da un indicio de la presencia de coliformes.

La ausencia del gas al final de 48 ± 3 horas, indicará una prueba negativa, es decir ausencia de coliformes, y por lo tanto el análisis quedará concluido.

Prueba confirmativa:

Los tubos positivos de la prueba presuntiva se resierbran con un asa de siembra de caldo lactoso verde brillante (LVB) y se incuban a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Examinar cada tubo a las 24 ± 2 horas.

Los tubos que presentan formación de gas, se consideran positivos.

Los tubos que no presenten formación de gas se incuban otras 24 ± 2 horas.

La formación de gas dentro de 48 ± 3 horas, constituye una prueba confirmativa de la presencia de coliformes.

La ausencia de gas al final de 48 ± 3 horas, nos indicará la ausencia del grupo de coliforme.

Alternativa

Los tubos positivos de la prueba presuntiva se siembran en cajas con agar eosina azul de metileno (EAM) o agar ENDO y se incuban a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ por 24 ± 2 horas.

La formación de colonias típicas constituye una prueba positiva. Las colonias del género *Escherichia* son grandes, oscuras de centro casi negro y con un brillo metálico verdoso. El género *Aerobacter* presenta colonias grandes rosadas, mucosas de centro oscuro.

Prueba complementaria:

De los tubos positivos de LVB se resierbra con una asa por estrías en cajas con medio EAM incubando a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ y se hacen observaciones a las 24 horas. La presencia de colonias típicas es una prueba positiva: de las colonias típicas, se toma una muestra utilizando el asa y se resierbran.

- a).- En tubos de fermentación con caldo lactosado a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Se observa a las 24 - 48 horas. La producción de gas es una prueba complementaria positiva.
- b).- En tubos con agar inclinado a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ se observan a las 18 - 24 horas y se hacen preparaciones gram.
- c).- Tinción gram.- La presencia de bacilos gram negativos no esporulados son una prueba complementaria positiva.

Alternativa

De las placas FAV positivas, de la prueba confirmativa (alternativa), -- con un asa se toma la muestra y se siembra en:

- a).- Tubos de fermentación con caldo lactosado a $35 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Se observa a las 24 - 48 horas. La producción de gas es una prueba complementaria positiva.
- b).- En tubos con agar inclinado a $35 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ se observan a las 18 - 24 horas y se hacen preparaciones gram.

La presencia de bacilos gram negativos no esporulados son una prueba complementaria positiva.

En la figura de la tabla No. 35 del capítulo IV se presenta una síntesis de los pasos de la prueba para determinar coliformes totales.

- Técnica para hacer una tinción gram.

- a).- Hacer un frotis delgado tomando una pequeña cantidad de la muestra y extendiéndola bien sobre la superficie limpia y desengrasada de un portaobjetos. Secarla al aire y una vez seca, fijarla pasando el frotis tres veces cerca de la flama, en forma rápida.
- b).- Cubrir el frotis con lugol y dejar actuar un minuto.
- c).- Lavar con agua de la llave, sin que se arrastre la preparación.
- d).- Cubrir el frotis con lugol y dejar actuar un minuto.
- e).- Lavar con agua de la llave.
- f).- Decolorar añadiendo alcohol al 95% o con alcohol-acetona durante 10 segundos, o gota a gota hasta que la última no arrastre colorante.
- g).- Lavar con agua de la llave.
- h).- Cubrir con safranina y dejar reaccionar un minuto
- i).- Lavar con agua de la llave y quitar el exceso de agua con un papel filtro. Dejar secar al aire.
- j).- Observar en microscopio a inmersión.

- Aplicaciones de las pruebas a los exámenes de rutina.

La prueba presuntiva se puede aplicar para el examen de muestras de -- desecho de: aguas negras, efluentes de plantas de tratamiento. Con cierta reserva, para aguas crudas de plantas potabilizadoras.

La prueba confirmada sirve para el examen de muestras de agua en las que se conoce de antemano que no es aplicable la prueba presuntiva; para mues tras de agua potable, en proceso de potabilización, para efluentes clorados de las plantas de depuración de aguas negras y para aguas de balnearios.

La prueba completa se aplica principalmente para confirmar y calificar la calidad sanitaria de agua cruda o potabilizada.

NOTA:

Para la observación del gas, producido por actividad microbiana se usan -- los tubos Durham, los cuales deben estar completamente llenos de medio y -- libres de cualquier burbuja, es decir, deben estar llenos a toda su capaci-- dad y quedar cubiertos por el medio contenido en los tubos de ensaye, des-- pués de la esterilización se soreten a un examen previo de esterilidad, --

Inculcándolos a 35 °C por 24 horas; los tubos Durham que presenten burbujas, o aquellos que manifiesten fermentación, se desechan.

Lectura:

La producción de gas desalojará un volumen del medio contenido en el tubo Durham, esto es una característica positiva de la prueba; agitando levemente se observa la liberación de gas en forma de pequeñas burbujas.

Los resultados se expresan en forma de quebrado, en donde el numerador es el número total de tubos positivos y el denominador, el total de tubos positivos y empleados en cada dilución, por ejemplo:

3/3, 2/3, 1/3, significan 3 tubos positivos para la primera dilución. 10 ml; 2 tubos positivos para la segunda dilución 1 ml; y 1 tubo positivo para la tercera dilución 0.1 ml; por cada dilución se emplearon tres tubos con un total de 9. El NPT se lee en las tablas No. 38, 39, 40, 41, 42 y 43 del capítulo IV., en este ejemplo, el valor obtenido para el cóti go 3, 2, 1, es de 150 coliformes por 100 ml de muestra.

TECNICA DE FILTRO DE MEMBRANA PARA LA DEMOSTRACION DE MICROORGANISMOS DEL GRUPO COLIFORME

- Esta técnica se originó en Alemania durante la segunda Guerra Mundial, actualmente es un método normal para el examen bacteriológico de aguas, aguas negras y problemas afines.

- Las principales ventajas de ésta técnica son las siguientes:

- a).- Puede examinarse un gran volumen de agua, teóricamente, se puede filtrar cualquier cantidad de agua y retener todos los organismos presentes en la misma.
 - b).- La membrana puede transferirse de un medio de cultivo a otro, con fines diferenciales o selectivos.
 - c).- Los resultados se obtienen más rápidamente en 24 horas aprox., y los resultados numéricos tienen mayor precisión, (reproducibilidad) -- que con el método de tubos de fermentación.
 - d).- Con medios de cultivo apropiados, pueden estimarse cuantitativamente las bacterias coliformes o las que se pretenden estudiar.
 - e).- Permite la filtración de muestras en el campo.
- Mientras que las desventajas se resumen así:
- a).- En aguas con turbiedad producidas por algas y otros materiales, el -- taponamiento de los filtros impide la filtración de volúmenes sufi-- cientes de muestra.
 - b).- La turbiedad producida por algas u otros materiales, interfiere con-- el desarrollo de las colonias bacterianas coliformes.
 - c).- En aguas con alto contenido de bacterias no coliformes, interfiere -- mucho el desarrollo de colonias bacterianas coliformes, principalmen-- te por causa de competencia e inhibición.

d).- Algunas muestras conteniendo 1 mg/l de Cu ó Zn ó ambos, nos dan resultados irregulares de bacterias coliformes.

- Medios: FAM ó ENDO-M

- Material

Unidades de filtración (aparato con extractor de vacío).

Membrana de filtración reticulada, cojines absorbentes (discos de papel filtro.).

Pinzas de extremos redondeados.

Microscopio

Ver lista en el lugar correspondiente a material para laboratorio, excepto los números 4, 12, 13, y 14 de dicha lista.

Procedimiento

En la unidad de filtración se filtran los volúmenes de muestra que se desean analizar; la cantidad filtrada depende del origen de la muestra: así para las aguas potabilizadas, se usan de 100 ml a 500 ml; para aguas de pozo, diluciones de 10 ml, 1 ml, y para aguas muy contaminadas, diluciones convenientes.

La membrana usada como filtro en la unidad de filtración, que sirve para recuperar las bacterias presentes en la muestra, debe estar esterilizada antes de usarse.

Después de que se ha filtrado la muestra, se lava 3 veces el arbufo, usando agua de dilución en cantidades de 20 a 30 ml. Luego se retira la membrana de filtración con las pinzas estériles; bajo condiciones de esterilidad se coloca sobre un cojín (papel filtro) que previamente ha sido saturado con medio de cultivo (ENDO-M) ó (FAM) y que se encuentra dentro de una caja Petri.

El cojín saturado con medio de cultivo, se prepara de la siguiente manera:

- 1.- Se coloca el papel filtro dentro de las cajas completamente limpias.
- 2.- Se esterilizan a 121°C, 15 libras de presión por 15 minutos.
- 3.- Luego, bajo condiciones de esterilidad, se satura el papel filtro con medio nutritivo líquido (ENDO-M ó FAM) en proporciones de 1.8 a 2.2 ml.

Incubación.- Los cultivos de membrana se incuban por 24 horas a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ en posición invertida.

Lectura.- Cuando se usa el medio ENDO-M, se cuentan todas las colonias -- que presenten un brillo metálico superficial. Si el medio empleado fuese el FAM, entonces se cuentan todas las colonias típicas de organismos coliformes, en los cultivos de membrana deben aparecer entre 20 y 80 colonias coliformes, y el total de colonias (coliformes o nó.), no debe exceder a las 200 colonias. La densidad estimativa de coliformes, se registra en términos de "colonias coliformes por cada 100 ml de muestra", y se calcula de la siguiente manera.

col. coliformes / 100 ml = col. coliformes contadas x 100 / ml de muestra filtrada.

COLIFORMES FECALES

Son bacilos cortos gram negativos, no esporulados que fermentan la lactosa con producción de acidez y gas a temperaturas entre 35 ± 0.5 y 44.5°C en períodos de 24 a 48 horas.

VENTAJAS COMO INDICADOR DE CONTAMINACION FECAL.

- La mayoría crece a altas temperaturas
- Su presencia nos indica contaminación fecal
- La supervivencia del grupo coliforme fecal es más corta en medio acuoso que la de otros grupos coliformes, por lo tanto su presencia indica una contaminación reciente.
- Generalmente no se multiplica fuera del intestino de animales de sangre caliente.
- No hay una correlación establecida y consistente entre los coliformes totales y los fecales.

TECNICAS PARA IDENTIFICACION DE COLIFORMES FECALES.

TECNICAS DEMOSTRATIVAS DE LA PRESENCIA DE COLIFORMES FECALES.

- Medios: agar desoxicolato-citrato, Klipfer o medio de tres azúcares - hierro - agar.
- Aparatos y material de laboratorio. Ver lista de laboratorio.

Técnica

a).- Fase 1

- 1.- Procedimiento.- En cajas de Petri con desoxicolato-citrato-agar, se siembran las diluciones deseadas de la muestra, se incuban a 35°C por 24 horas.
- 2.- Lectura.- Se considera positiva la prueba si hay presencia de colonias de color característico según la especie de los bacilos entéricos presentes;

ORGANISMO	COLONIAS
Escherichia	Color rojo
Escherichia (var. de lactosa)	Incolera o blanquecina con centro rojo.
Citrobacter y Arizona	Rosa o rojo con centro negro

Shigella sonnei y Proteus Morganii	Cosa muy pálida
Shigella, Alcalescens	Incolora o blanquecina
Salmonella, Proteus, Escherichia (var) Proteus rettgeri y provi- dencia	Incoloro o blanquecino con centro naranja.
Salmonella, Arizona, Citrobacter, Proteus hauseri	Incolora o blanquecino con centro negro.

b).- Fase II

- 1.- Procedimiento.- De las colonias positivas, se toma bajo condiciones de esterilidad, una muestra mediante un asa y se resienbra por estrías en medio de agar. Se incuba a 35°C por 24 horas.
- 2.- Lectura.- Se considera positiva la prueba si el medio presenta las siguientes manifestaciones.

MEDIO	ACCION BACTERIANA
Superficie amarilla	Fermentación de lactosa
Fondo amarillo	Fermentación de glucosa
Rápida formación de superficie amarilla	Fermentación de sacarosa
Resquebrajaduras del medio	Producción de gas
Ennegrecimiento del medio	Producción de H ₂ S

TECNICA DEL MEDIO EC

Medios: Caldo lactosado o caldo lauril triptosa, medio EC.

Aparatos y material de laboratorio.

Técnica

a).- Prueba presuntiva

Transferir 1 ml de las diluciones decimales apropiadas a los tubos de fermentación con caldo lactosado o caldo lauril triptosa e incubar a 35 ± 0.5°C por 24 - 48 horas.

b).- Prueba confirmativa

De los tubos positivos (los que presenten producción de gas), inocular con un asa a tubos de fermentación con medio EC. Incubar a $44.5 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ en baño maría por 24 ± 2 horas. Una prueba positiva será la producción de gas. Leer el resultado en las tablas del NMP que se presentan en el capítulo IV.

TECNICA DEL MEDIO CALDO LACTOSADO-ACIDO BÓRICO

- Medios.- Caldo lactosado o caldo lauril trintosa, caldo lactosado ácido bórico.

- Aparatos y material de laboratorio

- Técnica

a).- Prueba presuntiva.- Se sigue el mismo procedimiento que en la técnica con el medio EC

b).- Prueba confirmativa

De los tubos positivos (los que presentan producción de gas), inocular con un asa a tubos de fermentación con caldo lactosado ácido bórico y se incuba a 43°C en baño maría por 24-48 hrs. Una prueba positiva es la producción de gas. Leer el resultado en las tablas del NMP que se presentan en el capítulo IV.

En el cuadro No. 39 se presenta una síntesis para la determinación de coliformes fecales por la técnica de Caldo Lactosado-Acido bórico o el medio EC.

TECNICA DE LOS FILTROS DE MEMBRANA

- Medios.- Caldo M-FC

- Aparatos y material de laboratorio y técnica de filtro de membrana -- para la demostración de microorganismos del grupo coliforme.

- Técnica

Los procedimientos para el desarrollo de esta técnica son semejantes a los ya descritos en la determinación de coliformes totales, las diferencias estriban en el medio, temperatura, forma de incubación y lecturas.

Utilizando la unidad de filtración, se filtran las cantidades convenientes. Bajo condiciones de esterilidad se siembra la membrana en las cajas de Petri y se sellan, protegiéndolas contra la entrada de agua, pues la incubación se hace sumergiendo las cajas en agua a temperatura de 44.5°C por 24 horas.

Todas las colonias azules son coliformes fecales que deben ser entre 20 y 60 colonias. El cálculo se hace de la siguiente manera:

$$\text{Col. coliformes} / 100 \text{ ml} = \text{Col. coliformes fecales contadas} \times 100 / \text{ml de muestra filtrada.}$$

ESTREPTOCOCOS FECALES

Son cocos, gram positivos agrupados en pares o cadenas cortas, crecen en la presencia de sales biliares produciendo acidez, pero no gas, en manitol y lactosa.

La determinación de enterococos o estreptococos fecales, confirma la suposición de que organismos coliformes identificados en una muestra de agua, sean de origen fecal: los estreptococos sólo pueden proceder del intestino de animales de sangre caliente.

Dentro de los estreptococos o enterococos fecales, sólo se incluyen 4 especies:

Streptococcus faecalis

S. Zymogenes

S. Durans

S. liquefaciens

Cuyas características especiales son las de formar ácido con la dextrosa, descarboxilar la tirosina, no producir catalasa, proliferan en presencia de 6.5 % de cloruro de sodio a pH de 9.6 en un medio que contenga 0.1% de azul de metileno-agar-leche y 40% de bilis, a temperaturas de 45 y 10 °C. *S. zymogenes* y *S. durans* producen beta hemólisis, pertenecen al grupo serológico D. de Lancefield. Los estreptococos son sumamente resistentes a la estreptomycin, penicilina, telurito de potasio y sulfonamidas, por lo que la presencia de estos organismos en el agua los hace sumamente peligrosos para la salud pública.

Otros estreptococos considerados también como indicadores de contaminación fecal son:

Streptococcus bovis del ganado vacuno

Streptococcus equinus del ganado equino.

A diferencia de los organismos coliformes que sobreviven por largos periodos sobre el suelo, los estreptococos perecen rápidamente, además no proliferan en las aguas.

El valor e importancia de la determinación de estos organismos se resume así:

- 1.- Sirve para el reconocimiento de contaminación de corrientes.
 - 2.- En aguas potabilizadas la determinación es importante, pues los enterococos son más resistentes a la acción del cloro que las bacterias coliformes.
 - 3.- Son importantes en estudios de aguas de albercas y balnearios.
 - 4.- Para el estudio de aguas salobres, en donde los enterococos pueden sobrevivir por más tiempo que los organismos coliformes.
- Estar presentes en excrementos y descargas, dando aspecto de contaminación reciente.
 - No se encuentran en aguas limpias o sitios fuera del contacto con la vida humana.

- No se multiplican fuera del cuerpo animal.
- Son más resistentes a los electrolitos, que las demás bacterias: soportan cierto grado de salinidad.
- La densidad de estreptococos en las descargas es baja en relación a los coliformes.

El tiempo de supervivencia en el agua, no está determinado adecuadamente. Aún no se conoce su distribución en la naturaleza.

TECNICA DE DILUCION EN TUBOS MÚLTIPLES

- Medios: caldo azida dextrosa, caldo azida violeta de etilo.
 - Aparatos y material de laboratorio, excepto los números 4, 5, 12 y 14.
- a).- Prueba presuntiva

Transferir 1 ml de las diluciones decimales apropiadas a tubos de ensayo que contengan caldo azida dextrosa e incubar a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$, por 24 - 48 horas.

- b).- Prueba confirmativa

De los tubos positivos (los que presenten turbiedad), inocular con un asa a tubos de ensayo con caldo azida violeta de etilo. Incubar a $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ por 24-48 horas. Una prueba positiva será la producción de turbiedad o la formación de un botón púrpura en el fondo del tubo.

Leer el resultado en la tabla del NMP que se presentan en el capitulo IV.

TECNICA DE FILTRO DE MEMBRANA

- Medios: Agar H-enterococos, o agar EF para estreptococos.
- Aparatos y material de laboratorio y técnica de filtro de membrana - para la demostración de microorganismos del grupo coliforme.
- Técnica.

Se filtran los volúmenes deseados de muestra (pueden ser 100 ml, 10, 1 ó 0.1 ml) usando una membrana estéril. Luego, bajo condiciones de esterilidad, se coloca la membrana sobre el medio contenido en la caja Petri, procurando que la superficie del medio quede completamente adherida a la superficie de la membrana y evitando burbujas de aire.

La caja invertida se incuba a 35°C por 48 horas.

El número total de colonias debe ser entre 40 y 100. La observación se hace con estereomicroscopio a 10 X, se consideran positivas todas las colonias rojas y rosas. El registro se hace en números de coliformes por 100 ml de agua.

PREPARACION DE MEDIOS

Esterilización.- Esterilizar en un autoclave a 121°C por 15 minutos a 15 libras de presión.

MEDIOS DE CULTIVO PARA ORGANISMOS TOTALES

- Agar hidrolizado de proteína de leche y glucosa.
Hidrolizado de proteína de leche 2.0 g
Glucosa o dextrosa 1.0 g
Agar 15.0 g
Agua destilada 1.0 l.
Ajustar a pH 7.

- Agar triptona y glucosa
Triptona 5 g
Glucosa 1 g
Agar 15 g
Agua destilada 1 l.

Este medio puede hacerse más nutritivo si se le agrega extracto de carne 3 g por cada litro de agua destilada.

- Agar triptona, glucosa, levadura (cuenta en placa)
Peptona-triptona 5.0 g
Extracto de levadura 2.5 g
Glucosa 1.0 g
Agar 15.0 g
Agua destilada 1.0 l.
Ajustar el pH a 7.0

MEDIOS DE CULTIVO PARA COLIFORMES TOTALES.

- Agar endo.
Peptona 10.0 g
Lactosa 10.0 g
 K_2HPO_4 3.5 g
Agar 15.0 g
Sulfito de sodio 2.5 g
Fucsina básica 0.5 g
Agua destilada 1.0 l
El pH después de esterilizar, debe ser de 7.4

- Agar - eosina azul de metileno
Peptona 10.0 g
Lactosa 10.0 g
 K_2HPO_4 2.0 g
Agar 15.0 g
Eosina 0.4 g
Azul de metileno 0.005 g
Agua destilada 1.0 l.

- Caldo Lactosado

Extracto de carne	3.0 g
Peptona	5.0 g
Lactosa	5.0 g
Agua destilada	1.0 l.

Ajustar el pH entre 6.8 y 7.0

Distribuir el caldo en tubos de fermentación (tubos Durham invertido en un tubo de ensayo) y esterilizar en autoclave.

- Caldo lactosado vilis verde brillante.

Peptona	10.0 g
Lactosa	10.0 g

Disolver en 500 ml de agua destilada.

Adicionar:

Bilis de buey deshidratada	20.0 g
----------------------------	--------

Disuelta en 200 ml de agua destilada y a pH de 7 a 7.5

Aforar todo a 975 ml y ajustar el pH a 7.4

Adicionar a lo anterior 13.3 ml de solución acuosa de verde brillante al 0.1% y aforar a 1 l, con agua destilada, se distribuye a tubos de ensayo, con tubos Durham invertidos y esterilizar.

- Caldo lauril triptosa

Triptosa	20.0 g
Lactosa	5.0 g
K_2HPO_4	2.75 g
KH_2PO_4	2.75 g
NaCl	5.0 g
Lauril sulfato de sodio	0.1 g
Agua destilada	1.0 l.

Ajustar el pH a 6.8

Colocar el medio en tubos de fermentación y esterilizar.

- Medio M-FIND

Triptona o polipeptona	10.0 g
Tiopeptona	5.0 g
Casitona o tripticasa	5.0 g
Extracto de levadura	1.5 g
Lactosa	12.5 g
NaCl	5.0 g
K_2HPO_4	4.375 g
KH_2PO_4	1.375 g
Lauril sulfato de sodio	0.050 g
Desoxicolato de sodio	0.100 g
Sulfito de sodio	2.10 g
Fucsina básica	1.05 g

Rehidratar en 1 l de agua destilada que contenga 20 ml de alcohol al 95%.
Calentar a ebullición.

El pH final = 7.1

Descartar el medio después de 96 horas.

- Reactivos para la tinción gram.

a).- Alcohol etílico al 95%

b).- Solución de Iugol

1 g de cristal de yodo

2 g de KI

300 ml de agua destilada

c).- Oxalato de amonio-cristal violeta

2 g de cristal violeta (85% contenido seco) en 20 ml de alcohol etílico 95%, 0.2 g de oxalato-amonio monohidratado en 20 ml de agua, mezclar ambos 1:1.

d).- 2.5 g de safranina en 100 ml de alcohol etílico de 95%. Adicionar 10 ml de la solución alcohólica de safranina a 100 ml de agua destilada.

MEDIOS DE CULTIVO PARA COLIFORMES FECALES

- Caldo lactosado, ver la preparación de medios para coliformes totales.

- Caldo lactosado=ácido bórico.

Proteasa o peptona	10.0 g
Lactosa	5.0 g
K_2HPO_4	12.0 g
KH_2PO_4	4.1 g
Acido bórico	3.5 g
Agua destilada	1.0 l

Esterilizar en tubos de fermentación

El pH final debe ser de 7

- Caldo M.- FC

Triptona	10.0 g
Proteasa o peptona	5.0 g
NaCl	5.0 g
Lactosa	12.5 g
Sales biliares	1.5 g
Azul de anilina	0.1 g
Agua destilada	1.0 l.

Rehidratos en el agua destilada conteniendo 10 ml de ácido rosólico al 1% en 0.2 N de NaOH.

pH final = 7.4

Tiempo de duración del medios: 96 horas como máximo.

- Medio LES MF

Triptona	3.0 g
Medio caldo MF	3.0 g
K_2HPO_4	3.0 g
Benzoato de sodio	1.0 g
Acido p-aminobenzoico	1.2 g
Ciclobeximida	0.5 g
Agua destilada	1.0 l

Rehidratar en el agua sin calentar a pH final = 7.1

- Medio EC

Triptosa o tripticasa	20.0 g
Lactosa	5.0 g
Mezcla de sales biliares	1.5 g
K_2HPO_4	4.0 g
KH_2PO_4	1.5 g
NaCl	5.0 g
Agua destilada	1.0 l

pH final = 6.0
Esterilizar en tubos de fermentación.

MEDIOS DE CULTIVO PARA ESTREPTOCOCCOS FECALES

- Agar H-enterococos.

Triptosa	20.0 g
Extracto de levadura	5.0 g
Glucosa	2.0 g
K_2HPO_4	4.0 g
Azida de sodio	0.4 g
Agar	10.0 g
2,3,5 cloruro de trifenil tetrazolio	0.1 g
Agua destilada	1.0 l.

Esterilizar calentando a ebullición el pH final debe ser 7.2
- Caldo Azida Dextrosa

Extracto de carne	4.5 g
Triptona o polipeptona	15.0 g
Glucosa	7.5 g
NaCl	7.5 g
Azida de sodio NaN_3	0.2 g
Agua destilada	1.0 l.

Ajustar el pH a 7.2

- Caldo Azida Violeta de Etilo (IVA)

Triptona	20.0 g
Glucosa	5.0 g
NaCl	5.0 g
K_2HPO_4	2.7 g
H_2PO_4	2.7 g
Azida de sodio NaN_3	0.4 g
Violeta de etilo	0.00023 g
Agua destilada	0.1 l.
Ajustar el pH a 7.0	

- Agar KF Estreptococos.

Proteasa peptona No. 3 o polipeptona

	10.0 g
Extracto de levadura	10.0 g
Cloruro de sodio	5.0 g
Glicero fosfato de sodio	10.0 g
Maltosa	20.0 g
Lactosa	1.0 g
Azida de sodio	0.4 g
Púrpura de bromocresol	0.015 g
Agar	20.0 g
Agua destilada	1.0 l.

Mezclar 7.64 g del medio deshidratado con 100 ml de agua destilada estéril, en un frasco estéril. Calentar en un baño de agua a ebullición para disolver el agar. Seguir calentando por 5 minutos. Enfriar a 50 - 60°C y adicionar 1 ml de solución acuosa estéril a 1% del cloruro de 2,3,5 trifenil - tetrazolium por 100 ml.

Ajustar el pH a 7.2 con Na_2CO_3 al 10%, si es necesario.

Tiempo de duración del medio:

A 45 -50°C 4 horas y 30 días de 2 a 10°C.

CAPITULO IV

DATOS ESTADISTICOS Y TABLAS

C R O M O

Un estudio en varios laboratorios de seis concentrados sintéticos conteniendo varios niveles de aluminio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, fierro, manganeso, plomo y cinc fueron preparados a una muestra de agua natural. Los resultados estadísticos para cromo fueron los siguientes:

Número de laboratorios	Valor real en ug/l	Valor medio en ug/l	Desviación estándar en ug/l	Seguridad en la desviación como %
74	370	353	105	-4.5
76	407	380	128	-6.5
72	74	72	29	-3.1
70	93	84	35	-10.2
47	7.4	10.2	7.8	37.7
47	15.0	16.0	9.0	6.8

F I E R R O

32	840	855	173	1.8
85	700	680	178	-2.8
78	350	348	131	0.5
79	438	435	183	-0.7
57	24	58	60	141
54	10	48	60	382

P L O M B O				
74	367	377	128	2.9
74	334	340	111	1.8
64	101	101	46	-0.2
64	84	85	40	1.1
61	37	41	25	9.6
60	25	31	22	25.7

M A N G A N E S O				
77	426	432	70	1.5
78	469	474	97	1.2
71	84	86	26	2.1
70	106	104	31	-2.1
55	11	21	27	93.0
55	17	21	20	22.0

C I N C				
86	281	284	97	1.2
89	310	308	114	-0.7
82	56	62	28	11.3
81	70	75	28	6.6
62	7	22	26	206.0
61	11	17	18	56.6

A L C A L I N I D A D			
Muestras sintéticas de agua conteniendo incrementos de bicarbonato --- dieron los siguientes resultados:			
Incremento como alcalinidad en mg/l de CaCO_3	Precisión como desviación estándar en mg/l de CaCO_3	Seguridad como desviación estándar en	
		t	mg/l de CaCO_3
8	1.27	+10.61	+0.85
9	1.14	+22.20	+2.00
113	5.28	- 8.19	-9.30
119	5.36	- 7.42	-8.8

C L O R U R O S			
Muestras de agua sintética conteniendo incrementos exactos de cloruros--- dieron los siguientes resultados:			
Incremento como cloruro en mg/l	Precisión como desviación estándar en mg/l	Seguridad como desviación estándar en:	
		t	mg/l
17	1.54	+2.16	+0.4
18	1.32	+3.50	+0.6
91	2.92	+0.11	+0.1
97	3.61	-0.51	-0.5
382	11.70	-0.61	-2.3
398	11.80	-1.19	-4.7

NITROGENO AMONIACAL			
Análisis de muestras de agua natural conteniendo incrementos exactos de sales de amonio dieron los resultados siguientes:			
Incremento como Nitrogeno amoniacal en mg de N/l	Precisión como desviación estándar en mg de N/l	Seguridad como desviación en:	
		%	mg de N/l
0.21	0.122	- 5.54	-0.01
0.26	0.070	-18.12	-0.05
1.71	0.244	+ 0.46	+0.01
1.92	0.279	- 2.01	-0.04

DUREZA			
Análisis de muestras de agua sintética conteniendo incrementos exactos de calcio y magnesio como sales dieron los siguientes resultados:			
Incremento como dureza total en mg/l de CaCO ₃	Precisión como desviación estándar en mg/l de CaCO ₃	Seguridad como desviación en:	
		%	mg/l de CaCO ₃
31	2.87	- 0.87	-0.003
33	2.52	- 0.73	-0.240
182	4.87	- 0.19	-0.400
194	2.98	- 1.04	-2.000
417	9.65	- 3.35	-13.000
444	8.73	- 3.23	-14.300

CARBON ORGANICO TOTAL			
Se analizaron soluciones de agua destilada conteniendo incrementos exactos de compuestos orgánicos oxidables dando los siguientes resultados:			
Incremento como C.O.T. en mg/l	Precisión como desviación estándar de COT EN Mg/l	Seguridad como desviación en:	
		%	mg/l
4.9	3.93	+ 15.27	+ 0.75
107	8.32	+ 1.01	+ 1.08

POTENCIAL DE HIDROGENO (pH)			
Se analizaron seis muestras sintéticas de agua conteniendo incrementos exactos de iones hidrógeno e hidroxilo obteniéndose los siguientes resultados:			
Incrementos como unidades de pH	Precisión como desviación estándar en unidades de pH	Seguridad como desviación en:	
		%	unidades de pH
3.5	0.10	- 0.29	- 0.01
3.5	0.11	- 0.00	
7.1	0.20	+ 1.01	+ 0.07
7.2	0.18	- 0.03	- 0.002
8.0	0.13	- 0.12	- 0.01
8.0	0.12	+ 0.16	+ 0.01

CONDUCTANCIA ESPECIFICA			
Se analizaron seis muestras sintéticas de agua conteniendo incrementos de sales inorgánicas con los siguientes resultados:			
Incrementos como conductancia específica en umhos/cm.	Precisión como desviación estándar en umhos/cm	Seguridad como desviación en:	
		%	umhos/cm
100	7.55	- 2.02	- 2.0
106	8.14	- 0.76	- 0.8
808	66.10	- 3.63	-29.3
848	79.6	- 4.54	-38.5
1640	106.0	- 5.36	-87.9
1710	119.0	- 5.08	-86.9

S U L F A T O S			
Se analizaron seis muestras de agua sintética conteniendo incrementos exactos de sulfato inorgánico con los siguientes resultados:			
Incremento como sulfato en mg/l	Precisión como desviación estándar en mg/l	Seguridad en la desviación en:	
		%	mg/l
8.6	2.30	- 3.72	- 0.3
9.2	1.78	- 8.26	- 0.8
110	7.86	- 3.01	- 3.3
122	7.50	- 3.37	- 4.1
188	9.58	+ 0.04	+ 0.1
199	11.80	- 1.70	- 3.4

NITROGENO ORGANICO			
Se analizaron muestras de agua natural conteniendo incrementos exactos - de nitrógeno orgánico con los siguientes resultados:			
Incremento como nitrógeno orgánico en mg de N/l	Precisión como desviación estándar en mg de N/l	Seguridad como desviación en:	
		%	mg de N/l
0.20	0.197	+ 15.54	+ 0.03
0.31	0.247	+ 5.45	+ 0.02
4.10	1.056	+ 1.03	+ 0.04
4.61	1.191	- 1.67	- 0.08

NITRATO INORGANICO			
Se analizaron cuatro muestras de aguas naturales conteniendo incrementos de nitrato inorgánico con los siguientes resultados:			
Incremento como nitrógeno inorgánico en mg de N/l	Precisión como desviación estándar en mg de N/l	Seguridad en la desviación en:	
		%	mg de N/l
0.29	0.012	+ 5.75	+ 0.017
0.35	0.092	+ 18.10	+ 0.063
2.31	0.318	+ 4.47	+ 0.103
2.48	0.176	- 2.69	- 0.067

Tabla No. 1

GRADUACION DEL TURBIDIMETRO DE BUJIA			
TRAYECTO DE LUZ en cm	UNIDADES DE TURBIDIDAD	TRAYECTO DE LUZ en cm	UNIDADES DE TURBIDIDAD
2.3	1000	11.4	190
2.6	900	12.0	180
2.9	800	12.7	170
3.2	700	13.5	160
3.5	650	14.4	150
3.8	600	15.4	140
4.1	550	16.6	130
4.5	500	18.0	120
4.9	450	19.6	110
5.5	400	21.5	100
5.6	390	22.6	95
5.8	380	23.8	90
5.9	370	25.1	85
6.1	360	26.5	80
6.3	350	28.1	75
6.4	340	29.8	70
6.6	330	31.8	65
6.8	320	34.1	60
7.0	310	36.7	55
7.3	300	39.8	50
7.5	290	43.5	45
7.8	280	48.1	40
8.1	270	54.0	35
8.4	260	61.8	30
8.7	250	72.9	25

El trayecto de luz está medida a partir del interior del fondo del tubo de cristal.

Tabla No. 2

PRESERVATIVOS MAS COMUNMENTE USADOS, SU ACCION Y APLICACION		
PRESERVATIVO	ACCION	APLICACION
HgCl ₂	Inhibidor bacteriano	Nitrógeno y fósforo en todas sus formas
HNO ₃	Solvente de metales, previene la precipitación.	Metales
H ₂ SO ₄	Inhibidor bacteriano	Muestras orgánicas (DBO, grasas y aceites). Nitrógeno y fósforo en todas sus formas.
	Formación de sales con bases orgánicas	Amoniaco, aminas.
NaOH	Formación de sales con compuestos volátiles	Cianuro, ácidos orgánicos
Refrigeración	Inhibidor bacteriano, retarda la velocidad de las reacciones químicas	Acidez, alcalinidad, material orgánico, DBO, Color, olor, fósforo orgánico, nitrógeno orgánico, carbón etc. Microorganismos, coliformes, etc.

Tabla No. 3

RECOMENDACIONES PARA MUESTREO Y PRESERVACION DE MUESTRAS DE ACUERDO CON LA DETERMINACION A EFECTUAR. P = plástico V = vidrio				
DETERMINACION	VOLUMEN (ml)	ENVASE	PRESERVATIVO	TIEMPO MAXIMO DE ALMACENAMIENTO.
Acidez	100	P, V	refrigeración	24 horas
Alcalinidad	100	P, V	refrigeración	24 horas
Arsénico	100	P, V	HNO ₃ a pH 2	6 meses
D ₅₀	1000	P, V	refrigeración	6 horas
Grasas y aceites	1000	V, sólo	refrigeración	24 horas
Carbón orgánico	25	P, V	H ₂ SO ₄ ó HCl a pH 2	24 horas
pH	25	P, V	refrigeración in situ	6 horas
Fenoles	500	V, sólo	refrigeración	24 horas
			H ₃ PO ₄ a pH 4 1.0 g CuSO ₄ /l	
FOSFORO:				
Ortofosfato disuelto	50	P, V	filtrar in situ refrigeración	24 horas
Hidrolizable	50	P, V	refrigeración	24 horas
			H ₂ SO ₄ a pH 2	
Total	50	P, V	refrigeración	7 días
Total disuelto	50	P, V	filtrar in situ refrigeración	24 horas
SOLIDOS:				
Filtrable	100	P, V	refrigeración	7 días
nó filtrable	100	P, V	refrigeración	7 días
Total	100	P, V	refrigeración	7 días
Volátiles	100	P, V	refrigeración	7 días
Materia				
Sedimentable	1000	P, V	no requiere	24 horas
Selenio	50	P, V	HNO ₃ a pH 2	6 meses
Sílice	50	P, sólo	refrigeración	7 días

DETERMINACION	VOLUMEN (ml)	ENVASE	PRESERVATIVO	TIEMPO MAXIMO DE ALMACENAMIENTO
Conductancia	100	P, V	refrigeración	24 horas
Sulfatos	50	P, V	refrigeración	7 días
Sulfuros	500	P, V	2 ml de acetato de cinc	24 hrs.
Sulfitos	50	P, V	in situ	no almacenar
Temperatura	1000	P, V	in situ	no almacenar
Olor	200	V, sólo	refrigeración	24 horas
Turbiedad	100	P, V	refrigeración	7 días
Bacteriológicos	100	P, V	refrigeración	6 horas
Bromuro	100	P, V	refrigeración	24 horas
DQO	50	P, V	H ₂ SO ₄ a pH 2	7 días
cloruros	50	P, V	no requiere	7 días
Cloro residual	150	P, V	refrigeración	24 horas
Color	50	P, V	refrigeración	24 horas
Cianuros	500	P, V	refrigeración NaOH a pH 12	24 horas
OXIGENO DISUELTO:				
Prueba	300	V, sólo	in situ	no almacenar
Winkler	300	V, sólo	in situ	4-8 horas
Fluoruro	300	P, V	refrigeración	7 días
Dureza	100	P, V	refrigeración HNO ₃ a pH 2	7 días
Ioduro	100	P, V	refrigeración	24 horas
Substancias acti- vas al azul de metileno	250	P, V	refrigeración	24 horas
METALES:				
Disueltos	200	P, V	filtrar in situ HNO ₃ a pH 2	6 meses
Suspendidos	200	P, V	filtrar in situ	6 meses

DETERMINACION	VOLUMEN (ml)	ENVASE	PRESERVATIVO	TIEMPO MAXIMO DE ALMACENAMIENTO
Totales	100	P, V	HNO_3 a pH 2	6 meses
MERCURIO:				
Disuelto	100	P, V	filtrar HNO_3 a pH 2	38 días en vidrio 13 días en plás- tico.
Total	100	P, V	HNO_3 a pH 2	38 días en vidrio 13 días en plás- tico
NITROGENO:				
Amoniacal	400	P, V	refrigeración H_2SO_4 a pH 2	24 horas
Kjeldahl, total	500	P, V	refrigeración H_2SO_4 a pH 2	7 días
Nitratos	100	P, V	refrigeración H_2SO_4 a pH 2	24 horas
Nitritos	50	P, V	refrigeración	24 horas
NTA	50	P, V	refrigeración	24 horas

Tabla No. 4

Las equivalencias entre las diferentes unidades en los análisis de agua se indican a continuación:

Una parte por millón ppm equivale a:	1 mg/l
	1 g / m ³
	1 kg / 1000 m ³
	0.1 partes por cien mil
	0.0583 g / galón de E.U.
	0.07 g por galón imperial
	0.01 lb por 1000 galones imperiales.
Un grano por galón de E.U. equivale a 17.1 partes por millón (ppm)	
Un grado Francés es igual a 10 partes por millón (ppm)	
Un grano por galón imperial es igual a 14.3 partes por millón (ppm)	
Un grado Alemán es igual a 18 partes por millón (ppm)	

Tabla No. 5

Criterios que se toman para determinar si un agua superficial es adecuada para el suministro público.		
Constituyente ó característica.	Criterio Permisible	Criterio Deseable
Físicos:		
Color (unidades)	75	10
Olor	trazas	ausente
Temperatura	trazas	trazas
Turbidez	trazas	ausente
Microbiológicos:		
Organismos coliformes	10000/100 ml	100/100 ml
Coliformes fecales	2000/100 ml	20/100 ml
Compuestos Inorgánicos:		
	(mg/l)	(mg/l)
Alcalinidad	trazas	trazas
Amoniaco	0.5 como N	0.01
Arsénico	0.05	ausente
Bario	1.0	ausente
Boro	1.0	ausente
Cadmio	0.01	ausente
Cloruro	250	25
Cromo hexavalente	0.05	ausente
Cobre	1.0	ausente
O.D.	4.0	cerca de la saturación
	3.0 muestra individual.	
Fluoruro	trazas	trazas
Dureza	trazas	trazas
Fierro	0.05	ausente
Plomo	0.05	ausente
Manganeso	0.05	ausente
Nitritos y nitratos	10 como N	ausente

Constituyente ó Característica	Criterio permisible	criterio deseable
pH	6.0 - 8.5 (rango)	sin variaciones
Fósforo	trazas	trazas
Selenio	0.01	ausente
Plata	0.05	ausente
Sulfatos	250	50
Sólidos totales	500	200
Ion Uranilo	5	ausente
Cinc	5	ausente
Compuestos orgánicos:		
COT	0.15	0.04
Cianuros	0.20	ausente
Detergentes	0.5	ausente
Grasas	ausente	ausente
Aceites	ausente	ausente
Pesticidas:		
Aldrin	0.017	ausente
Clordano	0.003	ausente
DDT	0.042	ausente
Dieldrin	0.017	ausente
Endrin	0.001	ausente
Lindano	0.056	ausente
Fosfatos orgánicos y carbamatos		
Toxafeno	0.005	ausente
Hervicidas:		
2,4-D; 2,4,5-T y 2,4,5-TP	0.1	ausente
Fenoles	0.001	ausente
Radioactividad	(pc/1)	(pc/1)
Beta	1000	100
radio - 226	3	1

Tabla No. 6

Análisis químico para un agua superficial, los valores están dados en mg/l			
Alcalinidad como CaCO ₃	90	Plomo	0.0
Detergentes	0.1	Magnesio	9.9
Arsénico	0.0	Nitrato	2.2
Bario	0.0	pH	7.6
Bicarbonato	109	Fenoles	0.0
Cadmio	0.0	Fósforo	0.5
Calcio	36.0	Potasio	3.9
C.O.T.	0.05	Selenio	0.0
Cloruro	7.1	Plata	0.0
Cromo	0.0	Sodio	4.6
Cobre	0.10	Sólidos Totales	220
Cianuro	0.0	Sulfato	26
Fluoruro	0.7	Cinc	0.0
Hierro y Manganeso	0.13	Turbidez	5.0
Hierro	0.10		
Color	5.0		
Olor	1.0		

Tabla No. 7

Concentraciones permisibles de algunas sustancias para agua potable (APMA)	
Substancia:	Concentración en mg/l
Detergentes (ABS)	0.5
Arsénico	0.01
Cloruro	250
Cobre	1.0
C.O.T.	0.2
Cianuros	0.01
Fierro	0.3
Manganeso	0.05
Nitratos	45.0
Fenoles	0.001
Sulfatos	250
Sólidos totales	500
Cinc	5.0
La presencia de las siguientes sustancias en exceso de las concentraciones aquí enlistadas hacen que el suministro sea suspendido:	
Arsénico	0.05
Bario	1.0
Cadmio	0.01
Cromo hexavalente	0.05
Plomo	0.05
Selenio	0.01
Plata	0.05

Tabla No. 8

Límites de tolerancia sugeridos para aguas de uso industrial en calderas				
Constituyente	presión en psi			
	0 - 150	150 - 250	250 - 400	arriba de 400
Turbidez en ppm	20	10	5	1
Color en ppm	80	30	5	2
Oxígeno consumido en ppm	15	10	4	3
Sulfuro de Hidrógeno en ppm	5	3	0	0
Oxígeno disuelto en ppm	1.3	0.14	0	0
Dureza total en ppm como CaCO ₃	80	40	10	2
Relación sulfato-carbonato	1 : 1	2 : 1	3 : 1	3 : 1
Oxido de aluminio en ppm	5	0.5	0.05	0.01
Silice en ppm	40	20	5	1
Bicarbonato en ppm	50	30	5	0
Carbonatos en ppm	200	100	40	20
Hidróxidos en ppm	50	40	30	15
Sólidos totales en ppm	3000 - 500	2500-500	1500- 100	50
pH valor mínimo	8.0	8.4	9.0	9.6

Tabla No. 9

Dureza del agua recomendada para diferentes industrias		
Industria y proceso	Valor límite	
	ppm	epm
Agua para calderas:		
de 0 - 150 psi	80	1.6
de 150 - 250 psi	40	0.8
de 250 - 400 psi	10	0.2
más de 400 psi	2	0.04
Bebidas carbonatadas	200-250	4 - 5
Cambiadores de calor	50	1
Cervecerías	200-300	4 - 6
Curtidurías	50 - 135	1 - 2.7
Empacadoras de alimentos:		
General	50 - 85	1 - 1.7
Legumbres	27 - 75	0.5 - 1.5
Frutas y vegetales	100-200	2 - 4
Chícharos	200-400	4 - 8
Lavado de equipo	10	2
Fabricas de acero y fierro	50	1.0
Lavanderías	0 - 50	0 - 1
Papel y Celulosa:		
Pulpa mecánica	200	4
Pulpa de sosa o Kraft	100	2
Rayón, pulpa	8	0.16
Fábricas de telas	55	1.1
Textiles	0 - 50	0 - 1

Tabla No. 10

Datos típicos en la determinación de la DBO en un agua municipal, determinación de la DBO ₅ y de la velocidad de reacción biológica.						
Botella	Tamaño de muestra (ml)	O.D. inicial mg/l	Incubación. días	O.D. final	Gotas de O.D. mg/l	D.B.O. Calculada mg/l
Pruebas de D.B.O. para determinar la variación a los cinco días						
1	2.0	8.3	0			<u>Media = 8.4</u>
2	4.0	8.4	0			
3	6.0	8.4	0			
4	2.0	8.4	5.0	5.9	2.5	375
5	2.0	8.4	5.0	6.0	2.4	360
6	4.0	8.4	5.0	3.8	4.6	345
7	4.0	8.4	5.0	3.5	4.9	365
8	6.0	8.4	5.0	0.0		
9	6.0	8.4	5.0	0.0		
						<u>Media = 360</u>
Análisis de D.B.O. para determinaciones de la constante de velocidad						
10	4.0	8.4	0.5	7.2	1.2	90
11	4.0	8.4	0.5	7.4	1.0	75
12	4.0	8.4	1.0	6.2	2.2	165
13	4.0	8.4	1.0	5.9	2.5	190
14	4.0	8.4	2.0	5.2	3.2	240
15	4.0	8.4	2.0	5.2	3.2	250
16	4.0	8.4	3.0	4.4	4.0	300
17	4.0	8.4	3.0	4.6	3.8	285

Tabla No. 11

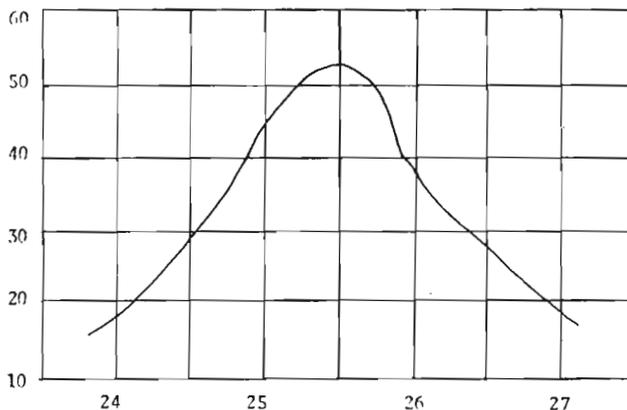
RELACIONES DE LA ALCALINIDAD			
Resultado de la Titulación	Alcalinidad por hidróxidos (CaCO_3)	Alcalinidad por Carbonatos (CaCO_3)	Alcalinidad por Bicarbonatos
F = 0	0	0	T
F = 1/2 T	0	2F	T - 2F
F = 1/2 T	0	2F	0
F = 1/2 T	2F - T	2(T - F)	0
F = T	T	0	0

Tabla No. 12

Concentraciones máximas de interferencias permisibles con varios inhibidores. (basados en 25 ml de muestra diluida a 50 ml).			
Substancia Interferente	Concentración máxima de interferencias en mg/l		
	Inhibidor I	Inhibidor II	Inhibidor III
Aluminio	20	20	20
Bario	5	5	5
Cadmio	5	20	5
Cobalto	abajo de 20	0.5	0 #
Cobre	abajo de 30	20	0.3
Hierro (II)	abajo de 30	5	20
Plomo	5	20	5
Manganeso	5	1	1
Níquel	abajo de 20	0.3	0 #
Estroncio	5	5	5
Cinc	5	200	5
Polifosfato	0	10	0

5.- Titulado como dureza
#.- El inhibidor falla si la substancia está presente

Tabla No. 13



Datos experimentales para la gráfica								
Volumen en ml:	23.50,	24.50,	25.00,	25.25,	25.50,	25.75,	26.00,	26.50
Cambio en mV/ml	18	36	48	52	52	40	32	18

Tabla No. 14

Patrones de Cloro según la fórmula modificada de Scott. 0.01 a 1.00 ng/1			
Cloro en ng/1	Solución patrón de cromato - di cromato (ml)	Cloro en ng/1	Solución patrón de cromato - di cromato (ml)
0.01	1	0.35	35
0.02	2	0.40	40
0.05	5	0.45	45
0.07	7	0.50	50
0.10	10	0.60	60
0.15	15	0.70	70
0.20	20	0.80	80
0.25	25	0.90	90
0.30	30	1.00	100

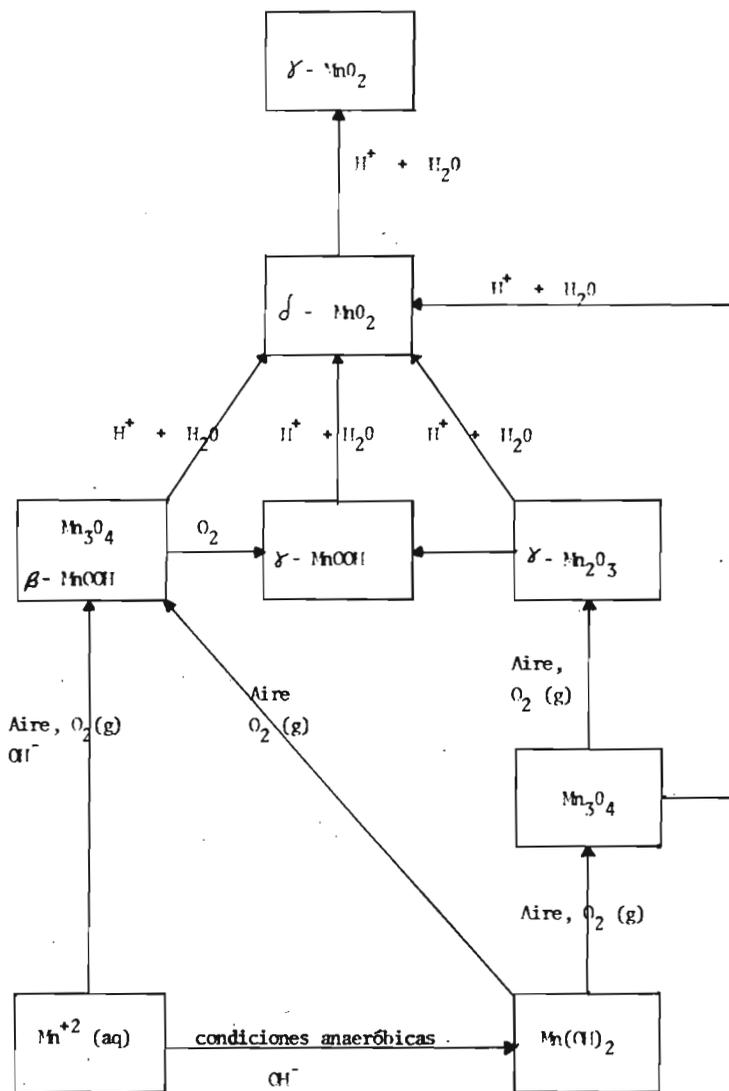
Tabla No. 15

Patrones de cloro, según la fórmula modificada de Scott. 1.00 a 10 mg/l				
Cloro en mg/l	espesor de la celda en cm			
	2.5 - 5	10	20	24 - 30
	Solución madre de cromato-dicromato en ml			
1	10	10	10	10
1.5	15	15	15	15
2	19.5	19.5	19.7	20.0
3	27	27.5	29	30
4	34.5	35	39	40
5	42	43	48	50
6	49	51	58	60
7	56.5	59	68	70
8	64	67	77.5	80
9	72	75.5	87	90
10	80	84	97	100

Tabla No. 16

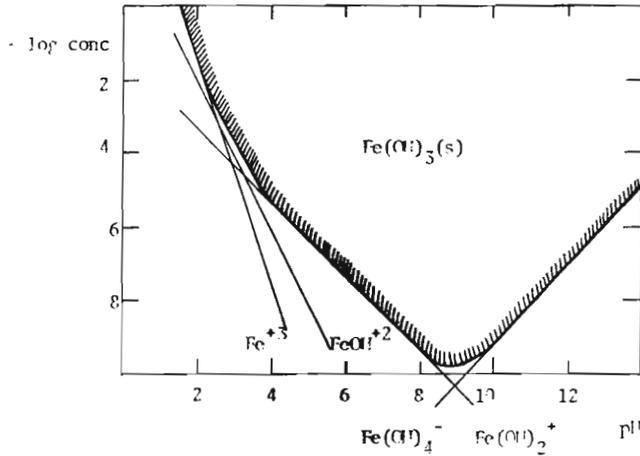
Especies de Hierro y Manganeso y su energía libre de formación		G_f° , 25°C, kcal mol ⁻¹
Fe (II)		
Fe ⁺² (aq)		- 20.3(NBS)
FeSiO ₃ (s)		- 257 (I)
FeSiO ₄ (s)		- 319.8 (L)
alfa - FeS(s)		- 23.32 (NBS)
FeS ₂ (s) (pirita)		- 30.9 (NBS)
Fe(OH) ₂ (s)		- 115.57 (NBS)
FeCO ₃ (s)(siderita)		- 160.5 (S)
Fe(III)		
Fe ⁺³ (aq)		- 2.53 (NBS)
Fe(OH) ₃ (s)		- 177.1 (NBS)
FeOOH(s)(amorfo)		- 111.1 (I = 3 M NaClO ₄ (Sc))
alfa-FeOOH(s)(goetita)		- 113.7 (I = 3 M NaClO ₄ (Sc))
alfa-Fe ₂ O ₃ (s)(hematita)		- 177.1 (NBS)
FePO ₄ ·2H ₂ O		- 279
Fe(II), Fe(III)		
Fe ₃ O ₄ (magnetita)		- 242.4 (NBS)
Mn(II)		
Mn ⁺² (aq)		- 54.4 (L)
MnS (S)		- 53 (L)
MnCO ₃ (s)		- 194.8 (M)
Mn(OH) ₂ (s)		- 147.3 (M)
Mn(IV): (MnO_{1.7} - MnO₂)		
MnO ₂ (s)		-
beta-MnO ₂ (s)(pirolusita)		-
gama-MnO ₂ (s)‡		- 109.1 (R)
delta-MnO ₂ (s)(Manganato IV)		- 108.3 (R)‡
a) Manganeso (III) Manganato (IV)		
Mn ₇ O ₁₃ ·5H ₂ O //		
b) Sodio (II) Manganeso (III) Manganato (IV)		
Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₇ ·9H ₂ O //		
ZnMn ₃ O ₇ ·3H ₂ O		-
Mn(II) y (IV) ó Mn (III)		
Mn ₃ O ₄ (s)		- 306.2 (R)
alfa-MnOOH (s)		-
beta-MnOOH (s)		-
gama-MnOOH(s)(manganita)		- 133.3 (R)
gama-Mn ₂ O ₃ (s)		- 132.2 (R)
MnO ₄ ⁻		- 111.3 (L)

Tabla No. 17



Camino de reacción en el sistema Mn - O₂ - H₂O a 25°C y 1 atm de presión.

Tabla No. 18



Solubilidad de Fe(OH)_3 amorfo.

Tabla No. 19

En las figuras de la página siguiente se representan los diagramas de estabilidad del $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ y del $\text{FeCO}_3(\text{s})$ a 25°C : $I = 0$. Con la ayuda de estos diagramas es posible evaluar las condiciones (pH , C_T , (Fe^{+2}) , p_{CO_2}), bajo las cuales la fase sólida del $(\text{Fe(OH)}_2(\text{s}))$ ó $\text{FeCO}_3(\text{s})$ es estable.

Figura a).- Diagrama de estabilidad del Fe(II) en un sistema con $C_T = 10^{-3}$ M de carbonato. Los números en las curvas se refieren a las ecuaciones que describen el equilibrio en el sistema - como sigue:

- 1.- $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + 2 \text{OH}^- \quad K_{\text{SO}} = 2 \times 10^{-15}$
- 2.- $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) = (\text{Fe(OH)})^+ + \text{OH}^- \quad K_{\text{S1}} = 4 \times 10^{-10}$
- 3.- $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) = (\text{Fe(OH)}_3)^- \quad K_{\text{S3}} = 8.3 \times 10^{-6}$
- 4.- $\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} \quad K_{\text{S0}} = 2.1 \times 10^{-11}$
- 5.- $\text{FeCO}_3(\text{s}) + \text{OH}^- = (\text{Fe(OH)})^+ + \text{CO}_3^{-2} \quad K_{\text{S1}} = 0.1 \times 10^{-5}$

Figura b).- Diagrama de actividad para $C_T = 10^{-3}$ M. Se aplican las mismas conclusiones que en a) : A un pH mayor de 10, el $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ tiene la actividad relativa más alta; por lo que puede precipitar en la fase pura. A un pH menor de 10, el FeCO_3 es más estable que el Fe(OH)_2 y controlan la solubilidad del Fe(II) .

Figura c).- Diagrama de $\log p_{\text{CO}_2}$ - pH .

Diagramas de la figura No. 19

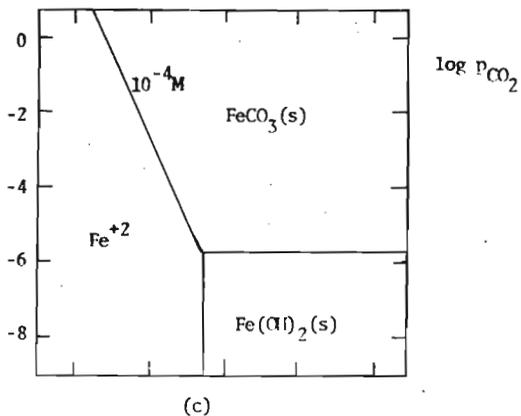
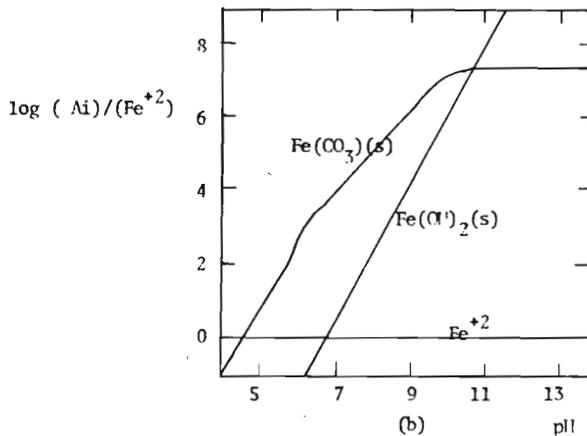
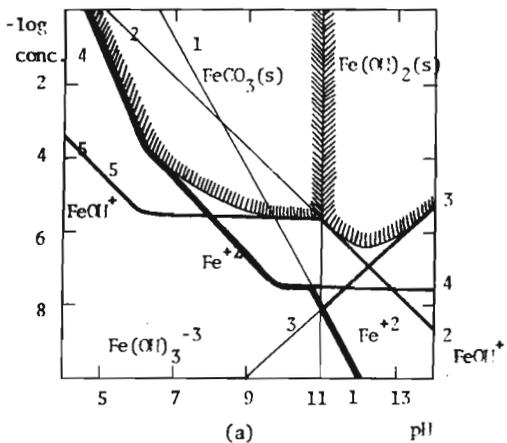


Tabla No. 20

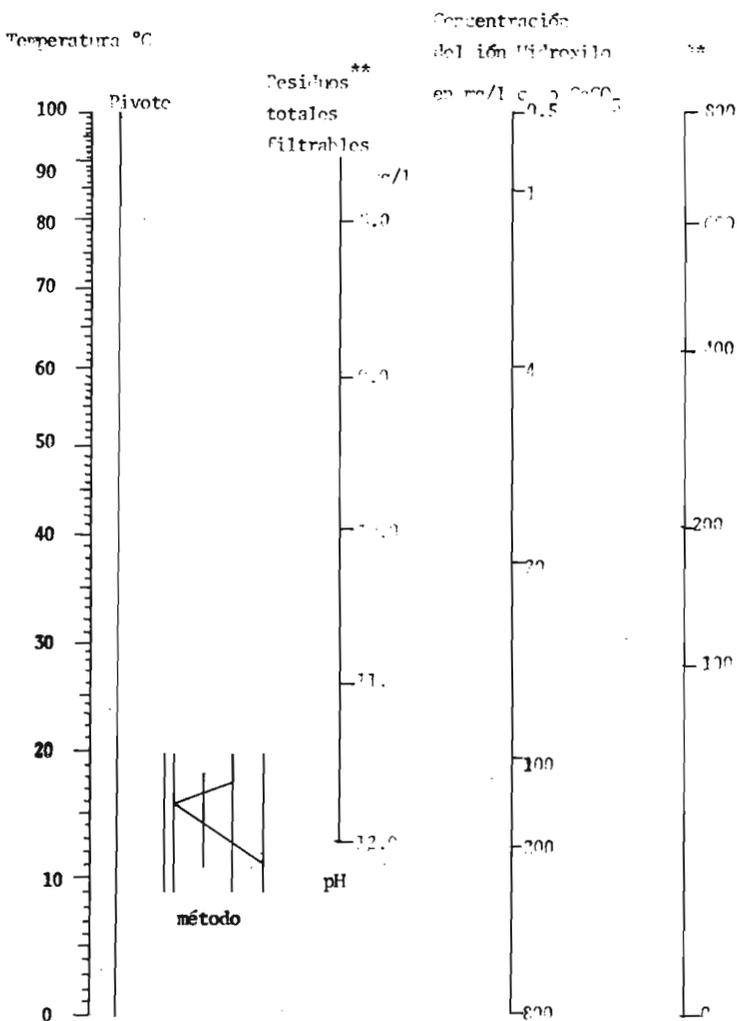
Preparación de los patrones permanentes de color para la determinación visual de sílice			
Valor de sílice en mg.	Solución de cromato de potasio en ml	Solución de bórax en ml	agua en ml
0.00	0.0	25	30
0.10	1.0	25	20
0.20	2.0	25	20
0.40	4.0	25	26
0.50	5.0	25	25
0.75	7.5	25	22
1.00	10.0	25	20

Tabla No. 21

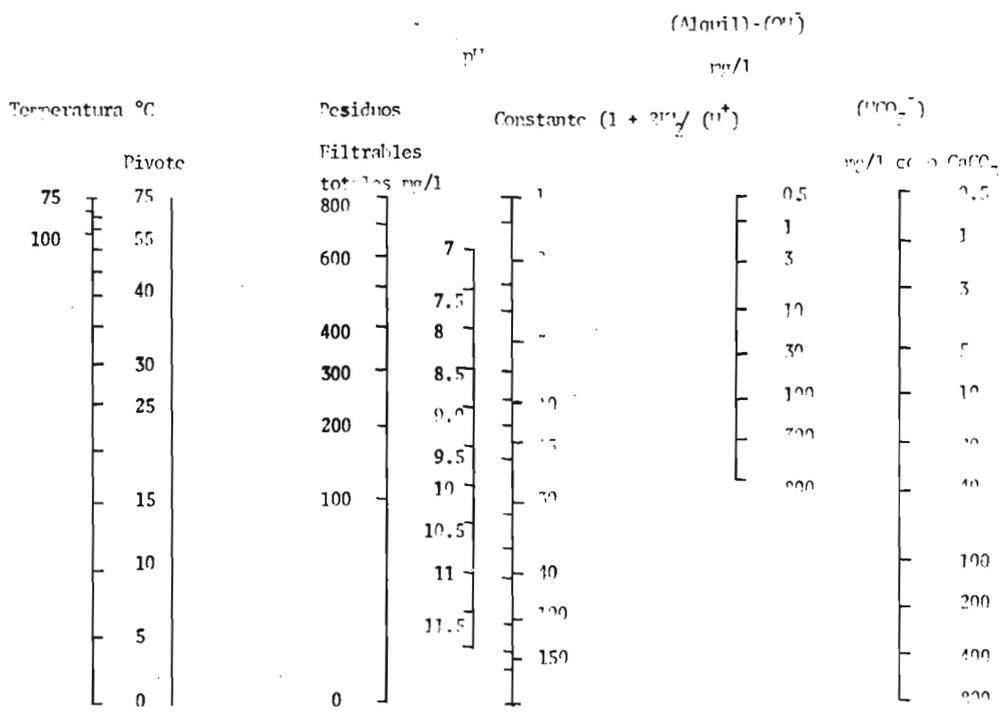
Selección del trayecto de luz para diversas concentraciones de sílice						
Sílice en el volumen final de 56.5 ml en mg					trayecto de luz en cm	
longitud de onda de 650 mμ		longitud de onda de 815 mμ				
0.04	-	0.30	0.02	-	0.10	1
0.02	-	0.15	0.01	-	0.05	2
0.007	-	0.05	0.004	-	0.02	5
0.004	-	0.03	0.002	-	0.01	10

Tabla No. 22

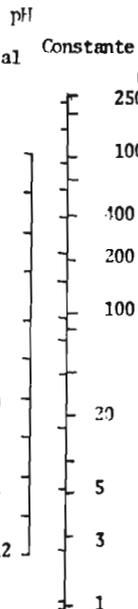
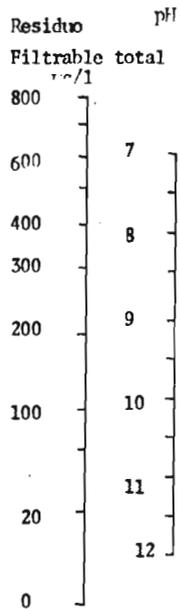
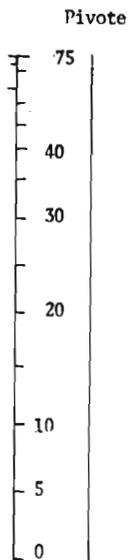
Nomograma para la evaluación de la concentración de iones hidróxido.



Corrección para la equivalencia de alcalinidad por "sacar otros".



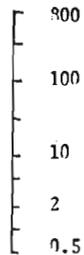
Temperatura °C



$(1 + (H^+) / 2K_1)$

$(Alqui1) - (OH^-)$

mg/l



(CO_3^{--})
mg/l como $CaCO_3$

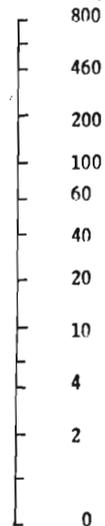


Tabla No. 24 Normograma para evaluación de alcalinidad por carbonatos.

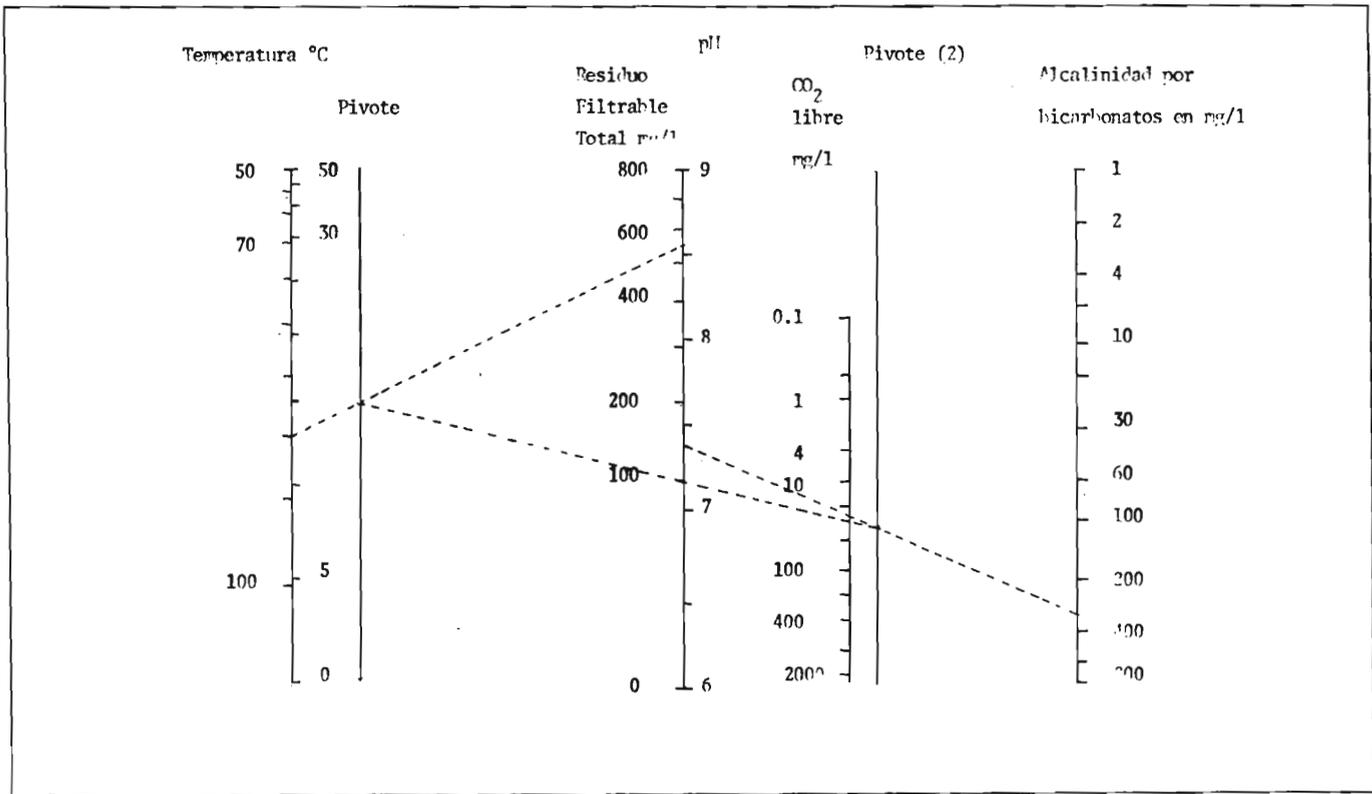


Tabla No. 25 Nomograma para la evaluación de fósforo de carbono libre.

Tabla No. 26

Constante (A) como función de la temperatura del agua	
Temperatura del agua °C	A
0	2.60
4	2.50
8	2.40
12	2.30
16	2.20
20	2.10

Tabla No. 27

Constante (B) como función de los sólidos disueltos totales	
Residuos disueltos totales en mg/l	B
0	9.70
100	9.77
200	9.83
400	9.86
800	9.89
1000	9.90

Tabla No. 28

Logaritmos para la concentración de iones calcio y alcalinidad	
Ca ⁺² ó alcalinidad mg/l como CaCO ₃ equivalente	log
10	1.00
20	1.30
30	1.48
40	1.60
50	1.70
60	1.78
70	1.84
80	1.90
100	2.00
200	2.30
300	2.48
400	2.60
500	2.70
600	2.78
700	2.84
800	2.90
900	2.95
1000	3.00

Tabla No. 29

Interferencias en la determinación de Fluoruros.	Scoot-Sanchis		Megregian-Maier		SPADNS	
	Conc. mg/l	Tipo error	Conc. mg/l	Tipo error	Conc. mg/l	Tipo error
Alcalinidad (CaCO ₃)	400	-	325	-	5000	-
Aluminio (Al ⁺⁺⁺)	0.25	-	0.2	-	0.1	-
Cloruro (Cl ⁻)	2000	-	1800	-	7000	+
Hierro (Fe ⁺⁺⁺)	2	+	5	-	10	-
Hexametáfosfato (NaPO ₃) ₆	1.0	+	1.1	+	1.0	+
Fosfato (PO ₄ ⁻⁻⁻⁻)	5	+	5	+	16	+
Sulfato (SO ₄ ⁻⁻⁻⁻)	300	+	400	+	200	+

Tabla No. 30 Solubilidad del Oxígeno en agua expuesta al aire

Temp. °C	Concentración de cloruro en agua, en mg/l					Diferencia por 100 mg/l Cl ⁻
	0	5000	10000	15000	20000	
Oxígeno disuelto, mg/l						
0	14.6	15.8	13.0	12.1	11.3	0.017
1	14.2	13.4	12.6	11.8	11.0	0.016
2	13.8	13.1	12.3	11.5	10.8	0.015
3	13.5	12.7	12.0	11.2	10.5	0.015
4	13.1	12.4	11.7	11.0	10.3	0.014
5	12.8	12.1	11.4	10.7	10.0	0.014
6	12.5	11.8	11.1	10.5	9.8	0.014
7	12.2	11.5	10.9	10.2	9.6	0.013
8	11.9	11.2	10.6	10.0	9.4	0.013
9	11.6	11.0	10.4	9.8	9.2	0.012
10	11.3	10.7	10.1	9.6	9.0	0.012
11	11.1	10.5	9.9	9.4	8.8	0.011
12	10.8	10.3	9.7	9.2	8.6	0.011
13	10.6	10.1	9.5	9.0	8.5	0.011
14	10.4	9.9	9.3	8.8	8.3	0.010
15	10.2	9.7	9.1	8.6	8.1	0.010
16	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	0.010
17	9.7	9.3	8.8	8.3	7.8	0.010
18	9.5	9.1	8.6	8.2	7.7	0.009
19	9.4	8.9	8.5	8.0	7.6	0.009
20	9.2	8.7	8.3	7.9	7.4	0.009
21	9.0	8.6	8.1	7.7	7.3	0.009
22	8.8	8.4	8.0	7.6	7.1	0.008
23	8.7	8.3	7.9	7.4	7.0	0.008
24	8.5	8.1	7.7	7.3	6.9	0.008
25	8.4	8.0	7.6	7.2	6.7	0.008
26	8.2	7.8	7.4	7.0	6.6	0.008
27	8.1	7.7	7.3	6.9	6.5	0.008
28	7.9	7.5	7.1	6.8	6.4	0.008
29	7.8	7.4	7.0	6.6	6.3	0.008
30	7.6	7.3	6.9	6.5	6.1	0.008
31	7.5					
32	7.4					
33	7.3					
34	7.2					
35	7.1					
36	7.0					
37	6.9					
38	6.8					

Tabla No. 31

Efecto del tipo y calidad del inóculo en los resultados de la DBO			
Tipo de inóculo	Corrección por inóculo en 5 días en mg/l	DBO media en 5 días en mg/l	Desviación normal en mg/l
Aguas negras frescas sedimentadas	mayor de 0.6	218	+ 11
Aguas negras añejas sedimentadas	mayor de 0.6	207	+ 8
Agua de río	0.05 - 0.22	224 - 242	+ 7 + 13
Efluente de lodos activ.	0.07 - 0.68	221	+ 13
Efluente de filtros roc.	0.20 - 0.40	225	+ 8

Tabla No. 32

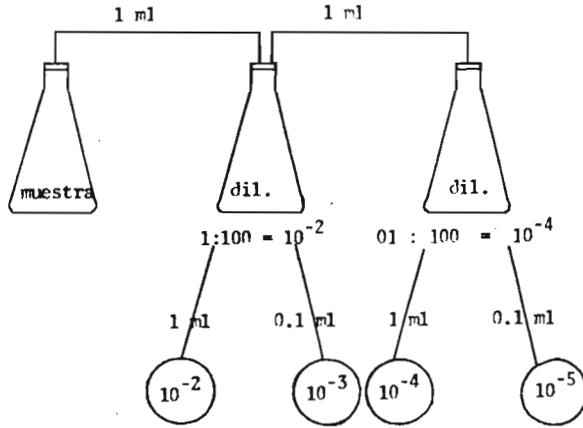
Preparación de los patrones permanentes de color para la determinación - por comparación visual del nitrógeno amoniacal.		
Valor en nitrógeno amoniacal en mg.	Volumen aproximado de la solución de platino en ml	Volumen aproximado de la solución de cobalto en ml
0.000	1.2	0.0
0.002	2.8	0.0
0.004	4.7	0.1
0.007	5.9	0.2
0.010	7.7	0.5
0.014	9.9	1.1
0.017	11.4	1.7
0.020	12.7	2.2
0.025	15.0	3.3
0.030	17.3	4.5
0.035	19.0	5.7
0.040	19.7	7.1
0.045	19.9	8.7
0.050	20.0	10.4
0.060	20.0	15.0

Tabla No. 33

FACTORES PARA EL ACIDO SULFIDRICO					
pH	factor	pH	factor	pH	factor
5.0	0.98	6.8	0.44	7.7	0.091
5.4	0.95	6.9	0.39	7.8	0.073
5.8	0.89	7.0	0.33	7.9	0.059
6.0	0.83	7.1	0.29	8.0	0.048
6.2	0.76	7.2	0.24	8.2	0.031
6.4	0.67	7.3	0.23	8.4	0.020
6.5	0.61	7.4	0.17	8.7	0.0079
6.6	0.56	7.5	0.14	9.2	0.0032
6.7	0.50	7.6	0.11	9.6	0.0013

Estos factores son aplicables a una temperatura de 25°C. Para temperaturas inferiores a 20°C o superiores a 30°C, o para aguas negras con un contenido de sólidos minerales superior a 2000 mg/l, se deben aplicar -- las correcciones adecuadas.

Tabla No. 34



Diluciones en tubos.

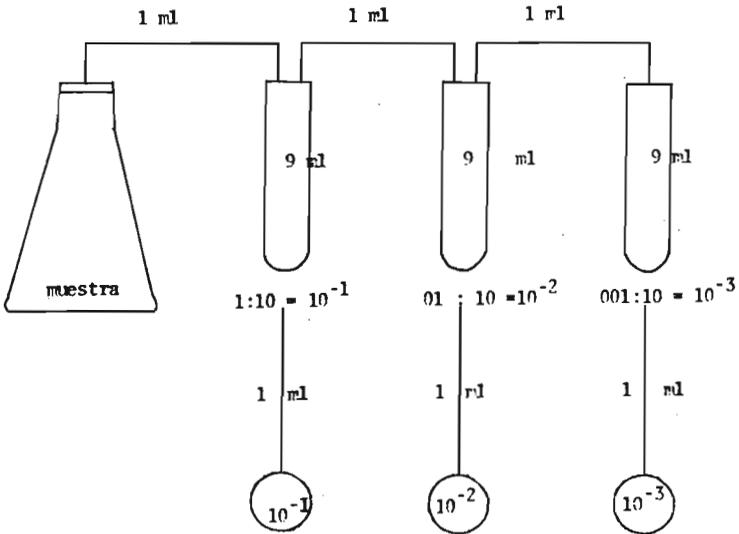


Tabla No. 35

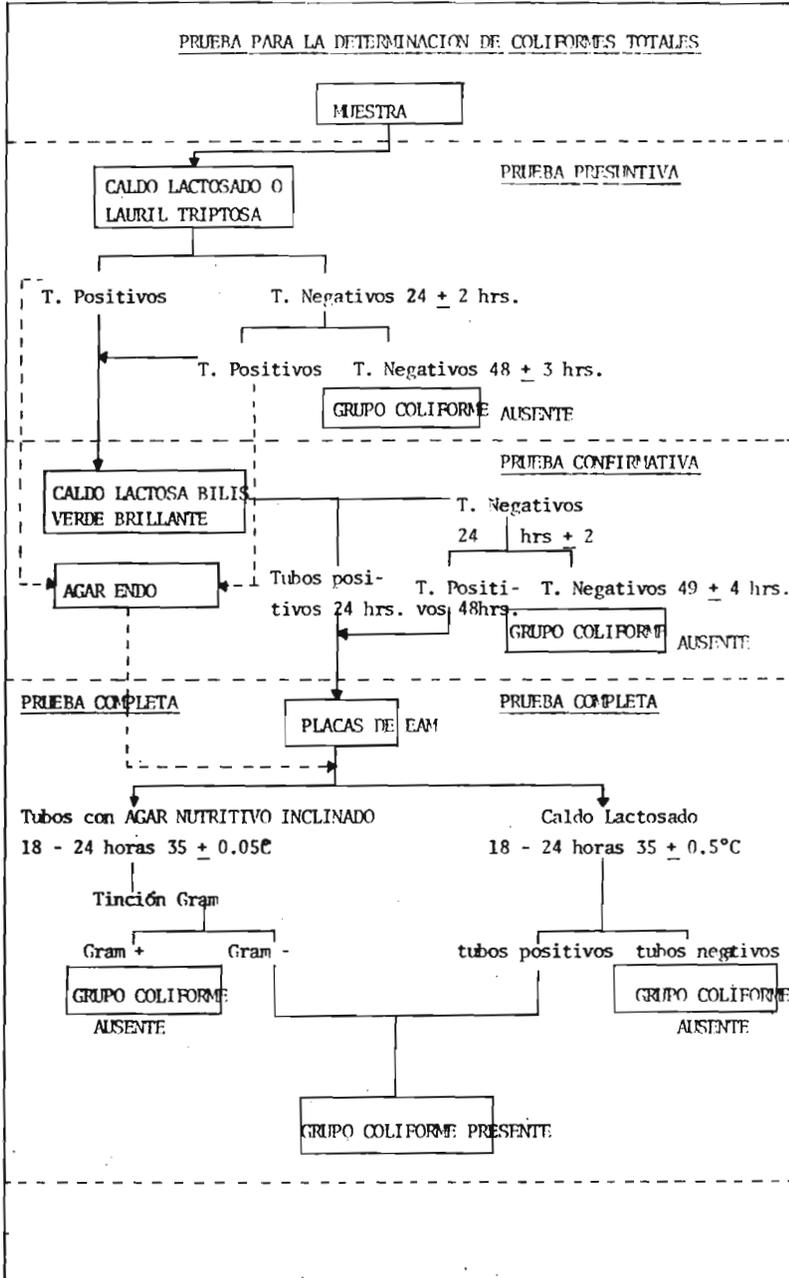


TABLA No. 36

PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE COLIFORMES FECALES

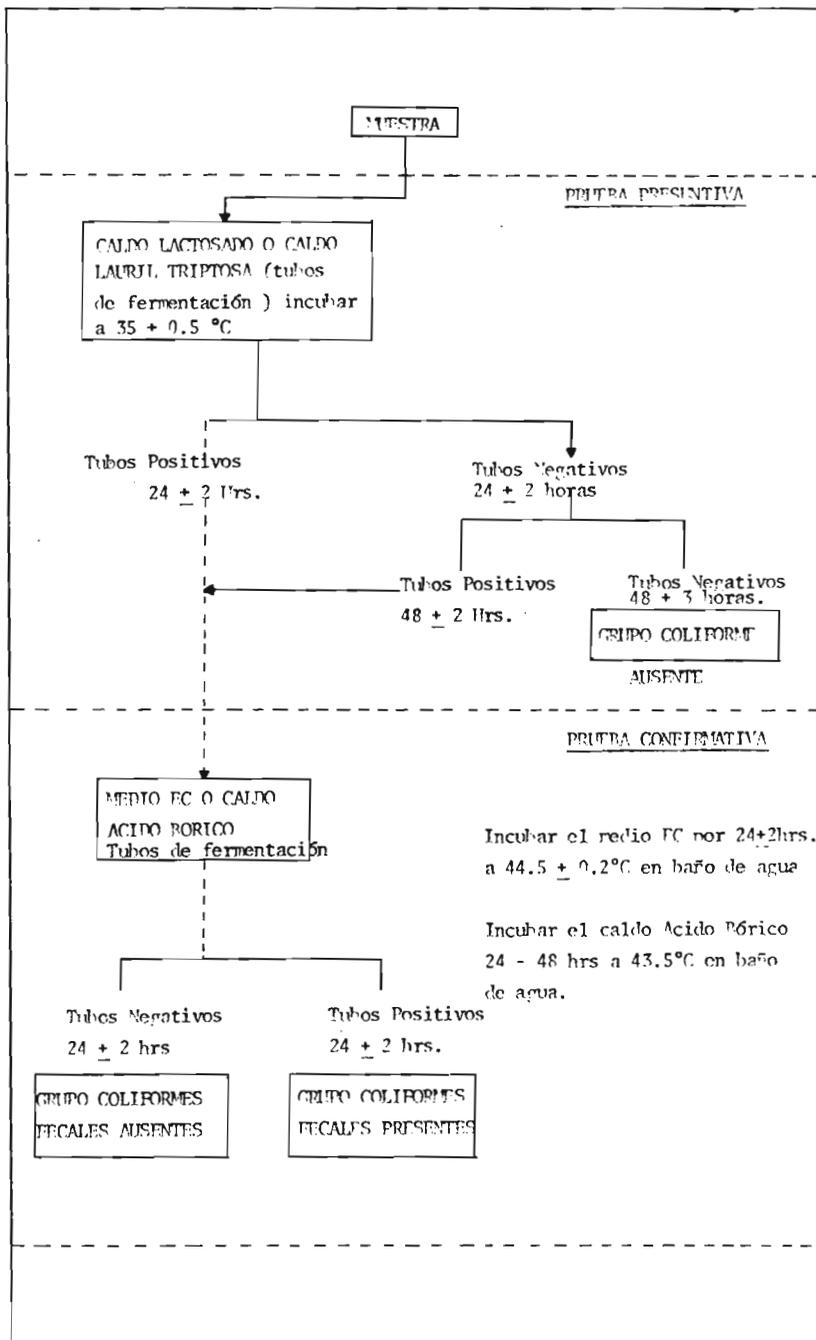


Tabla No. 37 PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE ESTREPTOCOCCOS FECALES

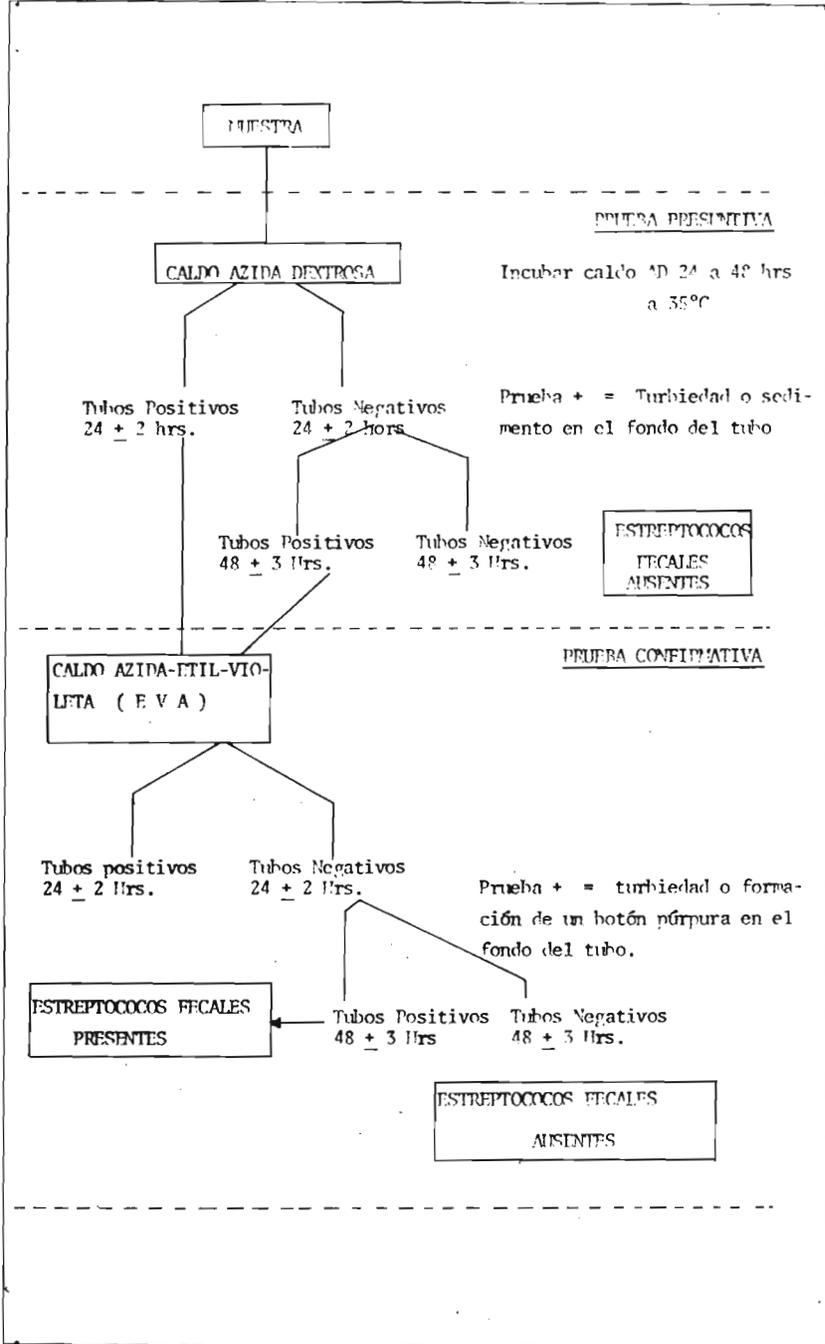


Tabla No. 38

Indice del MP y limite confiable de 95% para varias combinaciones de resultados positivos y negativos cuando se usan 5 tubos con porciones de 10 ml cada uno.			
No de tubos positivos. 5 tubos con porciones de 10 ml en cada uno	Indice del MP por 100 ml	Limite confiable del 95%	
		Inferior	Superior
0	menor 2.2	0	6.0
1	2.2	0.1	12.6
2	5.1	0.5	19.2
3	9.2	1.6	29.4
4	16.0	3.3	52.0
5	mayor 16.0	8.0	infinito

Tabla No. 32

Indice del NPT y límite confiable de 95% para varias combinaciones de resultados positivos y negativos cuando se usan: 5 tubos con porciones de 10 ml en cada uno, 5 con porciones de 1 ml, y 5 con porciones de 0.1 ml

No. de tubos con reacciones positivas			Indice del NPT	Límite confiable de 95%		No. de tubos con reacciones positivas			Indice del NPT	Límite confiable de 95%	
5 tubos 10 ml	5 tubos 1 ml	5 tubos 0.1 ml		por 100 ml	inferior	superior	5 tubos 10 ml	5 tubos 1 ml		5 tubos 0.1 ml	por 100 ml
0	0	0	2								
0	0	1	2	0.5	7	4	2	1	26	9	78
0	1	0	2	0.5	7	4	3	0	27	9	80
0	2	0	4	0.5	11	4	3	1	33	11	93
						4	4	0	34	12	93
1	0	0	2	0.5	7	5	0	0	23	7	70
1	0	1	4	0.5	11	5	0	1	31	11	89
1	1	0	4	0.5	11	5	0	2	43	15	110
1	1	1	6	0.5	15	5	1	0	33	11	93
1	2	0	6	0.5	15	5	1	1	46	16	120
2	0	0	5	0.5	13	5	1	2	63	21	150
2	0	1	7	1	17						
2	1	0	7	1	17	5	2	0	49	17	130
2	1	1	9	2	21	5	2	1	70	23	170
2	2	0	9	2	21	5	2	2	94	28	220
2	3	0	12	3	28	5	3	0	79	25	190
3	0	0	8	1	19	5	3	1	110	31	250
3	0	1	11	2	25	5	3	2	140	37	340
3	1	0	11	2	25	5	3	3	180	44	500
3	1	1	14	4	34	5	4	0	130	35	300
3	2	0	14	4	34	5	4	1	170	43	490
3	2	1	17	5	46	5	4	2	220	57	700
3	3	0	17	5	46	5	4	3	280	90	850
4	0	0	13	3	31	5	4	4	350	120	1000
4	0	1	17	5	46	5	5	0	240	68	750
4	1	0	17	5	46	5	5	1	350	120	1000
4	1	1	21	7	63	5	5	2	540	180	1400
4	1	2	26	9	78	5	5	3	920	300	3200
4	2	0	22	7	67	5	5	4	1600	640	5800
						5	5	5	2400		

Tabla No. 41

Indice del MP y límite confiable de 95% para varias combinaciones de resultados positivos y negativos siempre que se usen 5 tubos con porciones de 50 ml, 5 tubos con porciones de 10 ml y 5 tubos con porciones de 1 ml.

No. de tubos con reacciones positivas			Indice del MP	Límite confiable de 95%		No. de tubos con reacciones positivas			Indice del MP	Límite confiable de 95%	
5 tubos 50 ml	5 tubos 10 ml	5 tubos 1 ml		por 100 ml	inferior.	superior.	5 tubos 50 ml	5 tubos 10 ml		5 tubos 1 ml	por 100 ml
0	0	0	1			4	1	1	4	1	0
0	0	1	1	0.5	2	4	1	2	4	1	0
0	1	0	1	0.5	2	4	2	0	4	1	0
0	1	1	1	0.5	2	4	2	1	4	1	0
0	2	0	1	0.5	2	4	2	2	5	2	12
0	3	0	1	0.5	2	4	3	0	6	2	12
1	0	0	1	0.5	2	4	3	1	5	2	12
1	0	1	1	0.5	2	4	3	2	6	2	14
1	1	0	1	0.5	2	4	4	0	6	2	14
1	1	1	1	0.5	2	4	4	1	7	3	17
1	2	0	1	0.5	2	4	5	0	7	3	17
1	2	1	2	0.5	4	4	5	1	8	3	19
1	3	0	2	0.5	4	5	0	0	4	1	9
2	0	0	1	0.5	2	5	0	1	4	1	0
2	0	1	1	0.5	2	5	0	2	6	2	14
2	1	0	1	0.5	2	5	1	0	5	2	12
2	1	1	2	0.5	4	5	1	1	6	2	14
2	2	0	2	0.5	4	5	1	2	7	3	17
2	2	1	2	0.5	4	5	2	0	6	2	14
2	3	0	2	0.5	4	5	2	1	8	3	19
2	3	1	3	1	7	5	2	2	10	4	23
2	4	0	3	1	7	5	2	3	12	4	28
3	0	0	2	0.5	4	5	3	0	9	3	21
3	0	1	2	0.5	4	5	3	1	11	4	26
3	1	0	2	0.5	4	5	3	2	14	5	34
3	1	1	2	0.5	4	5	3	3	18	6	53
3	1	2	3	1	7	5	4	0	13	6	31
3	2	0	3	1	7	5	4	1	17	6	47
3	2	1	3	1	7	5	4	2	22	7	70
3	2	2	4	1	9	5	4	3	28	9	87
3	3	0	3	1	7	5	4	4	35	11	100
3	3	1	4	1	9	5	5	0	21	8	75

Tabla No. 42

Indice del NPT y límite confiable de 95% para varias combinaciones de - resultados positivos y negativos cuando se usan: 3 tubos con porciones de 10 ml, 3 tubos con porciones de 1 ml y 3 con porciones de 0.1 ml.					
No. de tubos con reacciones positivas			Indice del NPT por ml	Límite confiable de 95%	
3 tubos con	3 tubos con	3 tubos con		inferior	superior
0	0	0	4		
0	0	1	3	0.5	0
0	1	0	3	0.5	13
1	0	0	4	0.5	20
1	0	1	7	1	21
1	1	0	7	1	23
1	1	1	11	3	36
1	2	0	11	3	36
2	0	0	9	1	36
2	0	1	14	3	37
2	1	0	15	3	44
2	1	1	20	7	80
2	2	0	21	4	47
2	2	1	28	10	150
3	0	0	23	4	120
3	0	1	30	7	130
3	0	2	64	15	380
3	0	0	43	7	210
3	1	1	75	14	230
3	1	2	120	30	380
3	2	0	93	15	380
3	2	1	150	30	440
3	2	2	210	35	470
3	3	0	240	36	1300
3	3	1	460	71	2400
3	3	2	1100	150	4800
3	3	3	2400		

Tabla No.43

Indice del NPT y límite confiable de 95% para varias combinaciones de - resultados positivos y negativos cuando se usan: 5 tubos con porciones de 10 ml, 1 tubo con porción de 1 ml y 1 tubo con porción de 0.1 ml.

No de tubos con reacciones positivas			Indice del NPT por ml	Límite confiable de 95%	
5 tubos con 10 ml	1 tubo con 1 ml	1 tubo con 0.1 ml		inferior	superior
0	0	0	2	0	5.9
0	1	0	2	0.050	13
1	0	0	2.2	0.050	13
1	1	0	4.4	0.520	15
2	0	0	5	0.540	19
2	1	0	7.6	1.5	19
3	0	0	8.8	1.6	29
3	1	0	12	3.1	30
4	0	0	15	3.3	46
4	0	1	20	4.0	48
4	1	0	21	6.0	53
5	0	0	38	6.4	330
5	0	1	96	12	370
5	1	0	240	12	3700
5	1	1	240		



CAPITULO V
C O N C L U S I O N E S

En la interpretación de los datos expuestos en las tablas del capítulo IV, referentes a los datos estadísticos, se debe hacer una clara distinción entre los términos "precisión" y "exactitud", cuando se alude a los métodos de análisis.

La precisión es un índice de la reproductividad de un método, cuando se repita sobre una muestra homogénea bajo condiciones controladas, sin tomar en cuenta si los valores observados se desplazan o difieren mucho del verdadero valor, como resultado de errores sistemáticos o constantes existentes en todas las mediciones. La precisión se puede expresar por la desviación normal.

La exactitud es un índice del error de un método y se puede expresar comparando la cantidad del elemento o compuesto que se determina o se recupera por el método de ensayo con la cantidad realmente presente. Un método puede tener una muy alta precisión y, sin embargo, sólo recuperar una parte del elemento que se determina; o bien, aunque un análisis pueda ser preciso, se puede encontrar un error por impropia titulación de las soluciones valoradas, inexactitudes en el marco de pesas o equipo impropriamente calibrado.

Por otro lado, un método puede ser exacto, pero carente de precisión, por la baja sensibilidad de los instrumentos, la velocidad variable de actividad biológica u otros factores fuera del control del analista.

Es posible determinar tanto la precisión como la exactitud de un método de ensayo, analizando muestras a las que se hayan agregado cantidades conocidas de la sustancia normal. Es posible determinar la precisión no así la exactitud, de otros métodos, como los de sólidos suspendidos, DBO y numerosas características físicas, porque no se dispone de una sustancia normal que se pueda agregar en cantidades conocidas, teniendo así una base para estimar la proporción de recuperación.

Muchos procedimientos analíticos están sujetos a interferencias, por parte de los constituyentes que se pueden encontrar en la muestra. Se conocen las interferencias más comunes y obvias, habiéndose incluido en los procedimientos individuales las observaciones más pertinentes, pero es inevitable que el analista llegue a encontrar interferencias sobre las cuales no está prevenido. Tales casos son imprevisibles, por la muy diversa naturaleza de las aguas y, particularmente, por las aguas negras o desechos industriales que pueden llegar a ellas. Por este motivo, el analista debe mantenerse alerta ante iones no investigados o nuevos compuestos usados para el tratamiento de aguas, especialmente los que forman complejos, lo mismo que los nuevos desechos industriales constituyen una amenaza potencial a la exactitud de los análisis químicos, por lo que se debe estar continuamente en guardia para descubrir la presencia de tales interferencias.

Debe ser motivo de sospechas cualquier cambio súbito en el análisis de un agua que haya sido con anterioridad, de composición constante, lo mismo que la observación de tonalidades desusadas en las pruebas colorimétricas o en las titulaciones o modificaciones en la turbiedad, en el olor o en otras características analíticas.

Todos los fenómenos pueden ser provocados por una variación normal en la concentración relativa de los constituyentes usuales, pero, también, pueden tener su origen en la introducción de sustancias interferentes irreversibles.

Unas cuantas sustancias, como el cloro, el dióxido de cloro, el aluminio (o sulfato de aluminio), las sales de hierro, los silicatos, el sulfato de cobre, el sulfato de amonio, los polifosfatos, etc., se usan con tanta frecuencia en el tratamiento de las aguas, que merecen una atención especial como causas posibles de interferencias. De ellas, posiblemente el peor agente es el cloro, que decolora o altera los colores de varios reactivos orgánicos sensibles, usados bien sea como indicadores titulométricos o como cromógenos en métodos fotométricos; entre los procedimientos que se han encontrado efectivos para la eliminación de residuos de cloro se cuentan la adición de cantidades mínimas de sulfito, tiosulfato o arsenito, la exposición a la luz solar o a la luz ultravioleta artificial y el almacenamiento prolongado.

Cuando se encuentra o se sospecha una interferencia y no se cuenta en el presente trabajo con recomendaciones específicas sobre la forma de superarlas, el analista debe tratar de determinar si alguna de las técnicas basta para eliminar la interferencia, sin afectar adversamente el análisis. Si se ofrecen dos alternativas de un procedimiento, es posible que uno de los métodos se afecte menos que el otro por la presencia de sustancias interferentes. Si diferentes procedimientos rinden resultados muy diferentes es probable que se tengan interferencias; algunas de ellas se pueden hacer menos severas por dilución o por el uso de porciones alícuotas más pequeñas. Cualquier tendencia de los resultados a aumentar o disminuir, en función de la dilución de la muestra, indica la probabilidad de efectos interferentes.

En presencia de sustancias interferentes, los resultados analíticos pueden resultar demasiado altos o demasiado bajos, por uno de los siguientes fenómenos:

- a).- La sustancia interferente puede reaccionar en la misma forma que la sustancia buscada, orillando a un resultado alto; por ejemplo, cuando hay bromuro se titula como si fuera cloruro.
- b).- La sustancia interferente puede combinarse con la sustancia buscada, evitando su reacción y conduciendo a un resultado bajo; por ejemplo, en el método del ácido fenoldisulfónico, el ión cloruro reacciona con una porción del ión nitrato, en presencia del ácido sulfúrico.

- c).- La substancia interferente se puede combinar con el reactivo analítico, evitando que ésta reaccione con la substancia investigada, - por ejemplo, el cloro libre destruye los diversos indicadores o -- reactivos cromógenos.

Prácticamente casi todas las interferencias caen en uno de estos grupos. Por ejemplo, en un método fotométrico, puede considerarse a la turbiedad como una "substancia" que actúa en la misma forma que la substancia en investigación, esto es, reduciendo la transmisión de la luz. A veces, dos o más substancias interferentes presentes simultáneamente, pueden inter-reaccionar en una forma no aditiva, bien sea disminuyendo o - haciendo resaltar el efecto de una de ellas.

La mejor forma de abatir las interferencias es eliminar la substancia - interferente, o inactivarla, por alguno de los métodos siguientes:

- 1.- Bien sea la substancia en investigación o la interferente se pueden separar físicamente. Por ejemplo, el fluoruro o el amoniaco se -- pueden destilar de la muestra, dejando en el residuo las substancias interferentes; el cloruro se puede convertir en AgCl y separarse -- por filtración, no afectando al contenido de nitrato. Las substancias interferentes también pueden absorberse en alguna resina inter cambiadora de iones.
- 2.- Puede ajustarse el pH, para que sólo reaccione la substancia investigada.
- 3.- La muestra se puede someter a oxidación o reducción, para convertir la substancia interferente a una forma inocua. Por ejemplo, el - cloro se puede reducir a cloruro por la adición de tiosulfato.
- 4.- La adición de un agente que forme un complejo con la substancia interferente y que la haga inocua, aunque permanezca presente; por - ejemplo: el hierro se puede enmascarar con pirofosfato, evitando -- que interfiera en la determinación del cobre; el cobre puede formar complejos con cianuro o sulfuro, evitando que interfiera en la de-- terminación titulométrica de la dureza.
- 5.- Se puede usar una combinación de las primeras cuatro técnicas como, por ejemplo, cuando se destilan los fenoles de una solución ácida, - impidiendo así la destilación de las aminas, o cuando, en el método de la ditzona para la cuantificación del cinc, se usa tiosulfato - para evitar que muchos de los metales interferentes pasen a la capa de tetracloruro de carbono.
- 6.- El color y la turbiedad se pueden destruir, en ocasiones, por calcinación húmeda o seca, o se pueden eliminar por la aplicación de un agente floculador, además de la posibilidad de que algunos tipos de turbiedad se puedan separar por filtración. Sin embargo, estos -- procedimientos presentan el riesgo de eliminar el constituyente que se trata de cuantificar.

Si no resulta práctica la aplicación de estas técnicas, se pueden ensayar los siguientes métodos de compensación:

- i).- Si el color o la turbiedad inicialmente presentes interfieren -- con la determinación fotométrica, puede usarse la compensación -- fotométrica, cuya técnica se discute en el método para turbiedad.
- ii).- Se puede determinar la concentración de las sustancias interferentes, agregándose cantidades iguales a los patrones de calibración, aunque este procedimiento es tedioso.
- iii).- Si la interferencia que se produce no aumenta en la misma proporción que la concentración de las sustancias interferentes, sino que tiende a estabilizarse, puede recurrirse al expediente de -- agregar rutinariamente, un gran exceso de la sustancia interferente a todas las muestras y a todos los patrones. Por ejemplo en la determinación fotométrica del magnesio se agrega un exceso de calcio.
- iiii).- Puede tomarse en cuenta la presencia de la sustancia buscada en el reactivo empleado, si se practica la determinación de un testigo.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

REFERENCIA:

TEMA:

-
- | | | |
|-----|--|---------------|
| 1.- | APHA, AWWA, WPCF.
Standard Methods for the Examination
of Water and Wastewater
Fourteenth Edition
American Public Health Association
Washington (1976) | Generalidades |
| 2.- | ASTM Standards
Part 23
Water; Atmospheric Analysis
1973 | Generalidades |
| 3.- | A.W.W.A.
Agua, Su calidad y Tratamiento
Unión Tipográfica Editorial Hispano
Americana
México (1968) | Generalidades |
| 4.- | Barnes, H. The Determination of Zinc
by Dithizone. Analyst 76:220(1951) | Cinc |
| 5.- | Barnes, H. & A.R. Folkard. The Determination
of Nitrites. Analyst 76:599(1951) | Nitritos |
| 6.- | Bates, R.G.
Electrometric pH Determinations
John Wiley & Sons
New York (1954) | pH |
| 7.- | Blackmore, R.H. & D. Voshel. Rapid
Determination of Total Organic Carbon
(TOC) in sewage. Water Sewage Works
114:598(1967) | C.O.T. |
| 8.- | Boltz, D.F. & M.G. Mellon. Determination
of Phosphorus, Germanium, Silicon and
Arsenic by the Heteropoly Blue Method.
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 19:873(1947) | Arsénico |
| 9.- | Bremer, J.M. & D.R. Keeney. Steam Disti-
llation methods for determination of
ammonium, nitrate and nitrite. Anal. Chim.
Acta 32:485 (1965). | Nitratos |

REFERENCIA:	TEMA:
10.- Caldwell, D.H. & R.B. Adams. Colorimetric Determination of Iron in Water with o-Phenanthroline. J. AWWA 38:727(1946)	Hierro
11.- Camp, T.R. & R.L. Meserve. Water and its Impurities Ed. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. Pennsylvania (1974)	Generalidades
12.- Carrit, D.E. & J.W. Kanwisher. An Electrode system for measuring dissolved oxygen. Anal. Chem. 31:5 (1959)	Oxígeno Disuelto
13.- Chamberlin, N.S. & J.R. Glass. Colorimetric determination of chlorine residuals up to 10 ppm with orthotolidine. J.AWWA. 35:1065 (1943)	Cloruros
14.- Culp, G.L. & R.L. Culp New Concepts in Water Purification Van Nostrand Reinhold Company New York (1974)	Generalidades
15.- Culp, R.L. & G.L. Culp Advanced Wastewater Treatment Van Nostrand Reinhold Company New York (1971)	Generalidades
16.- Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York. Manual de Tratamiento de Aguas Ed. Limusa México (1976)	Generalidades
17.- Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York Manual de Tratamiento de Aguas Negras Ed. Limusa México (1964)	Generalidades
18.- Dong, G. ; R.L. Giusti & A.E. Greenberg. How to make alkalinity measurements in water. Water & Sewage Works 104:509(1957)	Alcalinidad

REFERENCIA:	TEMA:
19.- Dye, J.R. The Calculation of alcalinities and free carbon dioxide in water by the use of nomographs. J. AWWA 36:895 (1944)	Bióxido de Carbono
20.- Dye, J.F. Correlation of the two principal methods of calculating the three kinds of alkalinity. J. AWWA 50:800 (1958)	Alcalinidad
21.- Eckenfelder, W.W. & L.L. Cecil Progress in water technology Volume I Pergamon Press, Inc. New York (1972)	Generalidades
22.- Ellms, J. & J.C. Beneker. The estimation of carbonic acid in water. J. Am. Chem. Soc. 23:405 (1901)	Acidez
23.- Ferrero, J.H. Depuración Biológica de las Aguas Ed. Alhambra España (1974)	Generalidades
24.- Fontaine, T.D. Spectrophotometric determination of phosphorus. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14:77(1942)	Fósforo
25.- Gales, M.E., Jr. ; E.C. Julian & R.C. Kroner. Method for quantitative determination of total phosphorus in water. J. Amer. Water Works Ass. 58:1363 (1966)	Fosfatos
26.- Goetz, C.A. & R.C. Smith. Evaluation of various methods and reagents for total hardness and calcium hardness in water. Iowa State J. Sci. 34:104 (1959)	Calcio
27.- Greenberg, A.E., J.R. Rossum, N. Moskowitz & P.A. Villarruz. Study of methods for the determination of nitrates. J. Amer. Water Works Ass. 50:821 (1958)	Nitratos

REFERENCIA:	TEMA:
28.- Hammer, M.J. Water, and waste-water technology. John Wiley & Sons, Inc. New York (1975)	Generalidades
29.- Hasen, A. The measurement of the colors of natural waters. J. Am. Chem. Soc. 18:264 (1896)	Color
30.- Hatfield, W.D. & G.E. Symons. The deter- mination of grease in sewage. Sewage Works J. 17:16 (1945)	Grasas
31.- Holty, G.H. & H.S. Potworowski. Brucine analysis for high nitrate concentrations. Environ. Sci. Technol. 6:835 (1972)	Nitratos
32.- Johnson, J.D. Desinfection water and wastewater Ann Arbor Science Ann Arbor (1975)	Generalidades
33.- Kirschman, H.D. & R. Pomeroy. Determina- tion of oil in oil field waste waters. Anal. Chem. 21:793 (1949)	Aceites
34.- Lamar, W.L. Determination of color of turbid waters. Anal. Chem. 21:726(1949)	Color
35.- Larson, T.E. & L.M. Henley. Determination of low alkalinity. Anal. Chem. 27:851(1955)	Alcalinidad
36.- Nichols, M.S. & M.E. Foote. Distillation of free ammonia from buffered solutions. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 3:311 (1931)	Nitrógeno
37.- Nordell, E. Tratamiento de agua para la industria y otros usos. Segunda Edición Cfa. Ed. Continental, S.A. México (1963)	Generalidades

REFERENCIA:	TEMA:
38.- Nusbaum, I. Determining sulfides in water and waste water. <i>Water Sewage Works</i> 112:113 (1965)	Sulfuros
39.- Marks, H.C. ; D.B. Williams & G.U. Glasgow. determination of residual Chlorine compounds. <i>J. AWWA</i> 43:201 (1951)	Cloruros
40.- Maskew, F.G. Et. al. Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Volumen II Primera Reimpresión Ed. Limusa México (1973)	Generalidades
41.- Megregian, S. & F.J. Maier. Modified Zirconium-Alizarin Reagent for determination of fluoride in water. <i>J. AWWA</i> 44:239(1952)	Fluoruro
42.- Mehlig, J.P. Colorimetric determination of manganese with periodate. <i>Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.</i> 11:274 (1939)	Manganeso
43.- Mehling, R.P. & R.H. Hulett. Spectrophotometric determination of iron with o-phenanthroline. <i>Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.</i> 14:869(1942)	Fierro
44.- Mohlman, F.W. et. al. Experience with modified methods for BOD. <i>Sewage Ind. Wastes</i> 22:31(1950)	D.B.O.
45.- Moore, E.W. Graphic determination of carbon dioxide and the three forms of alkalinity. <i>J. AWWA</i> 31:51 (1939)	Dióxido de carbono
46.- Moore, W.A. & R.A. Kolbeson. Determination of anionic detergents in surface waters and sewage with methyl green,. <i>Anal. Chem.</i> 28:161 (1956)	Detergentes
47.- Moore, W.A., R.C. Kroner & C.C. Ruchofft. Determination of oxygen-consumed values of organic wastes. <i>Anal. Chem.</i> 23:1297(1951)	D.Q.O.

REFERENCIA:	TEMA:
48.- Palin, A.T. Photometric determination of the color and turbidity of water. Water & Water Eng. 59:341 (1955)	Color
49.- Pomeroy, R. & C.M. Wakeman. Determination of grease in sewage, sludge, and industrial wastes. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13:795 (1941)	Grasas
50.- Powell, S.T. Acondicionamiento de aguas para la industria Ed. Limusa México (1974)	Generalidades
51.- Rodda, J.C. ; R.A. Downing & F.M. Law. Systematic Hydrology Newnes-Butterworths London (1976)	Generalidades
52.- Rossum, J. R. & P.A. Villarruz. Determination of ammonia by the indophenol method J. Amer. Water Works Ass. 55:657 (1967)	Nitrógeno
53.- Roy, C.J. Silica in natural waters. Amer. J. Sci. 243:393 (1945)	Sflice
54.- Saltzman, B.E. Microdetermination of chromium with diphenylcarbazide by permanganate oxidation. Anal. Chem. 24:1016(1952)	Cromo
55.- Sanchis, J.M. Determination of fluorides in natural waters. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6:134 (1934)	Fluoruros
56.- Sawyer, C.N. et. al. Primary standards for BOD work. Sewage Ind. Wastes 22:26(1950)	D.B.O.
57.- Schaffer, R.B. et al. Application of a carbon analyzer in waste treatment. J. Water pollut. Control Fed. 37:1545 (1965)	C.O.T.

REFERENCIA:	TEMA:
58.- Scott, R.D. Application of a bromite method in the determination of phenols and cresols. Ind. Eng. Chem., Anal. ed. 3:67 (1931)	Fenoles
59.- Selvig, W.A. & W.C. Ratliff. The nature of acid water from coal mines and the determination of acidity. Ing. Eng. Chem. 14:125 (1922)	Acidez
60.- Sheen, R.T., H.L. Kahler & E.M. Ross. Turbidimetric determination of sulfate in water. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7:262 (1935)	Sulfatos
61.- Straub, F.G. Determination of alkalinity in boiler waters. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4:290 (1932)	Alcalinidad
62.- Stumm, W., J.J. Morgan Aquatic Chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters Wiley - Interscience New York (1970)	Generalidades
63.- Swank, H.W. & M.G. Mellon. Colorimetric standards for silica. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6:348 (1934)	Silice
64.- Thomas, J.F.J. & J.J. Lynch. Determination of carbonate alkalinity in natural waters. J. Amer. Water Works Ass. 52:259 (1960)	Alcalinidad
65.- Urone, P.F. Stability of colorimetric reagent for chromium, s-diphenylcarbazide, in various solvents. Anal. Chem. 27:1354 (1955)	Cromo
66.- Wagner, E.C. Titration of ammonia in the presence of boric acid. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12:711 (1933)	Nitrógeno

