

MINISTERIO DE RELACIONES CON LAS CORTES Y DE LA SECRETARIA DEL GOBIERNO

15871 *ORDEN de 1 de julio de 1987 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público.*

El Decreto de la Presidencia del Gobierno número 2484/1967, de 21 de septiembre («Boletín Oficial del Estado» del 17 al 23 de octubre), que aprueba el Código Alimentario Español, prevé que puedan ser objeto de Reglamentaciones Especiales las materias en él reguladas.

Publicado el Decreto de la Presidencia del Gobierno número 2519/1974, de 9 de agosto («Boletín Oficial del Estado» de 13 de octubre), que regula la entrada en vigor, aplicación y desarrollo del Código Alimentario Español, así como el Real Decreto 1423/1982, de 18 de junio («Boletín Oficial del Estado» del 29), por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público, procede dictar los correspondientes métodos oficiales de análisis físico-químicos.

En su virtud, a propuesta de los Ministerios de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo, previo informe preceptivo de la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria y oídos los representantes de las organizaciones afectadas,

Este Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno dispone:

Artículo 1.º Se aprueban como oficiales los métodos de análisis físico-químicos para aguas potables de consumo público que se citan en el anexo I.

Art. 2.º Cuando no existan métodos oficiales para determinados análisis, y hasta tanto los mismos no sean propuestos por el Órgano competente y previamente informados por la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria, podrán ser utilizados los aprobados por los Organismos Nacionales o Internacionales de reconocida solvencia.

DISPOSICION DEROGATORIA

Quedan derogadas las disposiciones de igual o inferior rango que se opongan a la presente Orden, y en particular las referencias que a las aguas hacen las Ordenes de 31 de julio de 1979, anexo VIII («Boletín Oficial del Estado» de 29 de agosto); de 17 de septiembre de 1981, anexo II («Boletín Oficial del Estado» de 14 de octubre), y la de 1 de diciembre de 1981, anexo II («Boletín Oficial del Estado» de 20 de enero de 1982).

DISPOSICION FINAL

La presente disposición entrará en vigor a los treinta días de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

Madrid, 1 de julio de 1987.

ZAPATERO GOMEZ

Excmos. Sres. Ministros de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo.

ANEXO I

- | | |
|-------------------------------|--------------------|
| 1. Caracteres organolépticos. | 13. Aluminio. |
| 2. Color. | 14. Cinc. |
| 3. Turbidez. | 15. Cobre. |
| 4. pH. | 16. Hierro. |
| 5. Residuo seco a 110 °C. | 17. Manganeso. |
| 6. Conductividad eléctrica. | 18. Nitratos. |
| 7. Cloruros. | 19. Nitritos. |
| 8. Sulfatos. | 20. Amonio. |
| 9. Calcio. | 21. Oxidabilidad. |
| 10. Magnesio. | 22. Fósforo total. |
| 11. Dureza. | 23. Radiactividad. |
| 12. Cadmio. | |

1. Caracteres organolépticos

1.1 Principio

Detección por los sentidos del olfato y del gusto de la presencia de olor y de sabor en la muestra de agua examinada. Ambas pruebas se realizarán simultáneamente.

1.2 Material y aparatos

- 1.2.1 Matraces erlenmeyer de vidrio de cuello ancho de 500 ml, con tapón de vidrio.
- 1.2.2 Baño termorregulable.

1.3 Reactivos

- 1.3.1 Agua desodorizada y carente de sabor especial.

Se obtendrá filtrando agua potable y de mineralización comprendida entre 50 y 500 mg/litro por carbón activado granulado.

1.4 Procedimiento

Lavar escrupulosamente el material de vidrio enjuagándolo con agua desodorizada.

Llevar a cabo el examen de la muestra en una dependencia exenta de olor.

Verter en sendos matraces de 500 ml, unos 200 ml de agua desodorizada y del agua problema, respectivamente.

Llevar ambos matraces tapados en baño termorregulable a la temperatura de 35 °C + 1 °C.

Agitar ligeramente.

- 1.º Respirar y catar el agua desodorizada.
- 2.º Respirar y catar el agua muestra.
- 3.º Repetir dos o más veces las anteriores pruebas.

1.5 Expresión de resultados

1.5.1 Olor.

Si el olor no es perceptible se indicará: «No se aprecia». Si se percibe algún olor particular se indicará su intensidad y su naturaleza según las siguientes expresiones:

Intensidad:

- Ligero.
- Marcado.
- Intenso.

Tipo y descripción (orientativa):

- Aromático. Especies, alcanfor, clavo, limón.
- Balsámico. Flores diversas.
- Clorado. Cloro libre.
- Hidrocarburado. Petróleos y derivados.
- Medicinal. Yodoformo, fenol, clorofenol.
- Rado sulfuroso. Sulfuro de hidrógeno.
- Terroso. Tierra o arcilla húmeda.
- Fecal. Letrina, cloaca.
- Mohoso. Cueva húmeda.
- Cieno o fango. Hierbas y hojas en descomposición, río, agua estancada.
- Otros olores específicos.

1.5.2 Sabor.

Si el sabor no es perceptible se indicará «No se aprecia». Si se percibe algún sabor particular se indicará su intensidad y su naturaleza según las siguientes expresiones:

- | | |
|-------------|----------------------------|
| Intensidad: | Metálico. |
| Ligero. | Salado. |
| Marcado. | Medicinal. |
| Intenso. | Terroso. |
| Tipo: | Mohoso. |
| Amargo. | Otros sabores específicos. |

2. Color

2.1 Principio.

Comparación de la muestra de agua con una solución de cloruro de cobalto y cloroplatinato de potasio, expresándose la intensidad de color en función de los miligramos de platino contenidos en un litro.

2.2 Material y aparatos.

- 2.2.1 Tubos de Nessler de 50 ml de capacidad forma alta.

2.3 Reactivos.

2.3.1 Solución concentrada de cloruro de cobalto y cloroplatinato de potasio.

Disolver 1,246 g de cloroplatinato de potasio (K₂Cl₆Pt), equivalente a 500 mg de platino y 1,000 g de cloruro de cobalto (II)-hexahidrato (CoCl₂ · 6H₂O) en agua destilada con 100 ml de ácido clorhídrico de densidad 1,19 y diluir con agua destilada a 1. Se le asigna una intensidad de color de 500 mg de platino/litro.

2.3.2 Soluciones patrón de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 y 70 mg de platino/litro, preparadas recientemente.

Se preparan por diluciones adecuadas de la solución (2.3.1) con agua destilada.

2.4 Procedimiento.

2.4.1 Preparación de la muestra.

Si la muestra contiene partículas en suspensión, la intensidad de color se determinará después de haberlas eliminado por centrifugación.

Si el color excede de 70 unidades, se diluirá la muestra con agua destilada, hasta que los valores de la intensidad del color queden dentro de los límites de los patrones, multiplicándose después los resultados por el factor de dilución adecuado.

2.4.2 Determinación.

Llenar un tubo de Nessler hasta la marca de 50 ml con la muestra a examinar y comparar la intensidad de color con los tubos de Nessler que contienen las soluciones patrón. La observación se debe efectuar 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 líquidas.

2.5 Expresión de los resultados.

Los resultados de la determinación se expresarán en números enteros, con la siguiente aproximación:

Límites de color	Aproximación hasta
1 - 50 mg de platino/litro (unidades)	1
51 - 100 mg de platino/litro (unidades)	5
101 - 250 mg de platino/litro (unidades)	10
251 - 500 mg de platino/litro (unidades)	20

3. Turbidez

3.1 Principio.

Cuando en una muestra de agua incide un rayo luminoso, las partículas en suspensión difractan parte de la luz que penetra en la muestra.

Esta luz difractada, recogida sobre una célula fotoeléctrica, origina una corriente eléctrica, en función de su intensidad y, por tanto, del grado de turbidez de la muestra.

3.2 Material y aparatos.

- 3.2.1 Material de uso corriente en el laboratorio.
3.2.2 Nefelómetro.

3.3 Reactivos.

3.3.1 Agua destilada y filtrada a través de membrana de 0,2 μ m.

3.3.2 Disolución de sulfato de hidracina: Disolver 1,00 g de sulfato de hidracina, $N_2H_6SO_4$, en agua destilada y llevar a un volumen de 100,0 ml.

3.3.3 Disolución de hexametilentetramina: Disolver 10,00 g de hexametilentetramina (CH_2)₆N₄ en agua destilada y llevar a un volumen de 100,0 ml.

3.3.4 En matraz aforado de 100 ml, mezclar 5,0 ml de cada una de las soluciones (3.3.2) y (3.3.3). Dejar reposar la mezcla cuarenta y ocho horas a temperatura de 20 a 25 °C. Al cabo de este tiempo, se habrá formado un precipitado blanco. Enrasar con agua destilada y agitar, obteniéndose así una suspensión que se conoce como «Formacina», a la que se le asigna un valor de 400 unidades nefelométricas (UNF). Las soluciones (3.3.2) y (3.3.3), así como la suspensión (3.3.4), deberán prepararse mensualmente.

3.3.5 a partir de la suspensión (3.3.4), se preparan por dilución con (3.3.1) los distintos patrones, siendo el intervalo más apropiado el de 0 a 40 UNF.

Los patrones deberán prepararse cada semana.

3.4 Procedimiento.

Las medidas se realizarán sobre la muestra de agua libre de las partículas gruesas, que sedimentan rápidamente. Se procederá según las instrucciones del fabricante del aparato, procurando que los tubos portamuestras no contengan burbujas de aire adheridas a las paredes, leyendo los valores bien directamente o a partir de la curva de calibrado.

Si los valores de turbidez pasasen de 40 UNF, es preferible preparar patrones que alcancen ese nivel a realizar dilución, ya que son menores los errores de medida en el primer caso. Si fuese necesaria la dilución, es conveniente hacerla con la misma agua filtrada por filtro de 0,2 μ m, pues la dilución con agua destilada puede provocar la disolución de algunas partículas variando el resultado.

3.5 Expresión de los resultados.

Los resultados se expresarán en unidades nefelométricas de «Formacina» (UNF).

3.6 Referencias.

1. Análisis de Aguas Naturales Continentales. Centro de Estudios Hidrográficos. Instituto de Hidrología. 1980.

4. pH

4.1 Principio.

Medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de un electrodo de vidrio, que es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

4.2 Material y aparatos.

- 4.2.1 pH-metro.
4.2.2 Agitador.
4.2.3 Material de vidrio.

4.3 Reactivos.

4.3.1 Solución patrón de ftalato ácido de potasio ($C_6H_4C_2O_4HK$) 0,05 M. Secar la sal durante dos horas a 110 °C. Disolver 10,21 g de la sal en agua destilada y diluir a 1.000 ml. Como conservador, añadir a la solución patrón 1 ml de cloroformo o un cristal de timol. Esta Solución tiene un pH de 4,00 en el intervalo de temperatura de 15 a 30 °C.

4.3.2 Solución patrón de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) 0,025 M y fosfato disódico (Na_2HPO_4) 0,025 M. Secar las dos sales durante dos horas a 110 °C. Disolver 3,44 g de fosfato monopotásico y 3,55 g de fosfato disódico en agua destilada y diluir a 1.000 ml. Como conservador, añadir 1 ml de cloroformo o un cristal de timol.

Esta solución tiene un pH de 6,90 a 15 °C; de 6,88 a 20 °C; de 6,86 a 25 °C y de 6,85 a 30 °C.

4.3.3 Solución patrón de bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 0,01 M. Disolver 3,81 g de la sal en agua hasta 1.000 ml. El pH de esta solución es de 9,22 a 20 °C.

4.4 Procedimiento.

4.4.1 Calibrado del pH-metro.

En vaso de precipitados, colocar un volumen adecuado de la solución patrón de fosfatos (4.3.2). Introducir en ella los electrodos y agitar durante un minuto, procediendo a la lectura pasados otros dos minutos. El valor del pH obtenido deberá ser el indicado en (4.3.2) entre 15 y 30 °C, corrigiéndose en caso necesario, de acuerdo con las instrucciones particulares del aparato utilizado.

A continuación, y después de convenientemente enjuagados con agua destilada, sumergir los electrodos en la solución patrón (4.3.1). Si el valor del pH obtenido no corresponde al teórico de la solución, corregirlo como en el caso anterior.

4.4.2 Determinación.

Calibrado el aparato según (4.4.1), medir el pH de las muestras operando igual que para las soluciones patrón. Las muestras deberán estar a una temperatura lo más próximo posible a aquella en que se calibró el pH-metro.

Si en alguna muestra el pH alcanza un valor superior a 8,30, deberá repetirse la determinación, previo calibrado del pH-metro con solución patrón de bórax (4.3.3).

4.5 Expresión de los resultados.

En unidades de pH con precisión de 0,1 a la temperatura en que se efectuó la medida.

4.6 Referencias.

1. Análisis de Aguas Naturales Continentales. Centro de Estudios Hidrográficos. Instituto de Hidrología. 1980.

5. Residuo seco a 110 °C

5.1 Principio.

Se considera residuo seco al peso de las sustancias sólidas desecadas obtenidas por evaporación de un volumen de agua previamente filtrada a través de una membrana de 0,45 micrómetros.

5.2 Material y aparatos.

- 5.2.1 Cápsula de platino, porcelana y teflón.
5.2.2 Baño de agua.
5.2.3 Estufa de desecación regulable a 110 °C.

5.3 Procedimiento.

Tarar la cápsula previamente desecada a 110 °C. Evaporar en baño de agua hasta sequedad un volumen adecuado de muestra exactamente medido de tal forma que se obtenga un residuo cuyo peso no sea inferior a 50 mg. A continuación desecar el residuo en la estufa a 110 °C durante veinticuatro horas. Dejar enfriar en desecador y pesar.

5.4 Cálculos.

$$\text{Residuo seco en mg/litro} = (p' - p) \frac{1000}{V}$$

siendo:

- p = Peso, en mg, de la cápsula vacía.
- p' = Peso, en mg, de la cápsula conteniendo el residuo.
- V = Volumen, en ml, del agua evaporada.

5.5 Referencias.

1. Análisis de Aguas Naturales Continentales. Centro de Estudios Hidrográficos. Instituto de Hidrografía. 1980.

6. Conductividad eléctrica

6.1 Principio.

Mediante un puente de Wheatstone y una célula de conductividad apropiada se determina la conductividad eléctrica por comparación, a la misma temperatura de la muestra y de una solución valorada de cloruro de potasio, refiriendo el resultado a 20 °C.

6.2 Material y aparatos.

- 6.2.1 Conductímetro.
- 6.2.2 Célula de conductividad específica.
- 6.2.3 Termómetro de 0 a 50 °C graduado en 0,1 °C.
- 6.2.4 Equipo termostático capaz de mantener una temperatura constante de 20 °C.

6.3 Reactivos.

6.3.1 Solución patrón de cloruro de potasio 0,01 M.

Esta solución tiene conductividad de 1271 µS/cm a 20 °C. De la siguiente tabla pueden elegirse otras soluciones patrones:

Conductividad eléctrica de soluciones de cloruro de potasio a 20 °C

Concentración	Conductividad eléctrica µS/cm
10-4	13,44
5 × 10-4	66,46
10-3	132,20
5 × 10-3	644,80
10-2	1271,00
2 × 10-2	2488,00
5 × 10-2	5996,00
10-1	11600,00
2 × 10-1	22320,00

6.4 Calibrado.

Verificar periódicamente la constante de la célula de medida, siguiendo las instrucciones del fabricante utilizando los reactivos (6.3.1).

6.5 Procedimiento.

Medir la conductividad de la muestra a 20 °C + 1 °C.

6.6 Expresión de los resultados.

La conductividad se expresa en µS/cm a 20 °C.

6.7 Referencias.

1. Análisis de Aguas Naturales Continentales. Centro de Estudios Hidrográficos. Instituto de Hidrología. 1980.

7. Cloruros

7.1 Principio.

Precipitación de los aniones cloruros por adición de una solución valorada de nitrato de plata en presencia de un indicador.

7.2 Material y aparatos.

Material de uso corriente en el laboratorio.

7.3 Reactivos.

7.3.1 Solución de nitrato de plata 0,1N valorada frente a cloruro de sodio. Disolver 16,99 g de nitrato de plata en agua y diluir hasta un litro.

Almacenar la solución en un frasco color topacio para protegerla de la luz.

7.3.2 Solución al 5 por 100 de cromato de potasio. Disolver 5 g de cromato de potasio en 50 ml de agua y añadir nitrato de plata

0,1N, gota a gota, hasta que se forme un precipitado rojo permanente.

Filtrar y diluir hasta 100 ml.

7.4 Procedimiento.

Llevar la muestra a pH 7 y añadir unas gotas de la solución (7.3.2). Valorar, agitando energicamente, con el reactivo (7.3.1), hasta que aparezca el primer color pardo-rojizo permanente.

Hacer un ensayo en blanco.

7.5 Cálculos.

$$\text{Cloruros en mg/litro} = 3,55 \times 1000 \frac{V - V'}{V''}$$

Siendo:

- V = Volumen, en ml, de la solución de nitrato de plata (7.3.1), utilizados en la valoración de la solución problema.
- V' = Volumen, en ml, de la solución de nitrato de plata (7.3.1), utilizados en la valoración en blanco.
- V'' = Volumen, en ml, de la muestra.

7.6 Referencias.

1. Análisis de Aguas Naturales Continentales. Centro de Estudios Hidrográficos. Instituto de Hidrología. 1980.

8. Sulfatos

8.1 Principio.

Precipitación del anión sulfato al estado de sulfato de bario, mediante la adición de cloruro de bario en medio de ácido y posterior determinación gravimétrica.

8.2 Material y aparatos.

- 8.2.1 Crisol de platino o porcelana.
- 8.2.2 Horno capaz de alcanzar una temperatura de 1000 °C.

8.3 Reactivos.

- 8.3.1 Solución de cloruro de bario al 10 por 100 (p/v).
- 8.3.2 Solución de ácido clorhídrico al 10 por 100 (v/v).
- 8.3.3 Solución de nitrato de plata, aproximadamente 0,1N.

8.4 Procedimiento.

Tomar, en vaso de 500 ml, de 100 a 250 ml de agua, según el contenido previsible de sulfatos, completándolo a 250 ml si es necesario. Añadir 10 ml de ácido clorhídrico (8.3.2). Filtrar por membrana de 0,45 m. Llevar el líquido a ebullición y agregar, poco a poco y agitando, 10 ml de solución caliente de cloruro de bario. Mantener en ebullición durante unos cinco minutos. Pasar a baño de vapor y mantener en digestión durante unas tres horas. Dejar enfriar y filtrar por papel de poro fino y de cenizas conocidas, recogiendo el precipitado. Lavar con agua destilada caliente hasta que las aguas de lavado no acusen reacción de cloruros con la solución de nitrato de plata. Colocar el papel de filtro con el precipitado en un crisol de porcelana o platino, previamente tarado, incinerar procurando que no se inflame el papel y calcinar posteriormente a 800 °C durante una hora. Dejar enfriar en un desecador y pesar.

8.5 Cálculo.

$$\text{Sulfatos en mg/litro} = \frac{0,4115 \cdot P}{V} \times 1000$$

Siendo:

- P = Peso, en mg, del precipitado de sulfato de bario.
- V = Volumen, en ml, de la muestra.

8.6 Referencias.

1. Análisis de Aguas Naturales Continentales. Centro de Estudios Hidrográficos. Instituto de Hidrología. 1980.

9. Calcio

9.1 Principio.

Determinación por volumetría complexométrica con EDTA a pH 12-13 en presencia de ácido calconcarboxílico como indicador.

9.2 Material y aparatos.

El de uso corriente en técnicas volumétricas.

9.3 Reactivos.

9.3.1 Solución de EDTA 0,01 M. Disolver 3,723 g de la sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetraacético y diluir a un litro con agua destilada.

9.3.2 Solución de hidróxido de sodio 1N.

9.3.3 Indicador sólido que se obtiene mezclando y pulverizando en mortero 400 mg de ácido calconcarboxílico y 100 g de cloruro de sodio.

9.4 Procedimiento.

A 50 ml de muestra se añaden 2 ml de solución (9.3.2) o un volumen suficiente para tener un pH de 12-13 y una punta de espátula de (9.3.3) y se valora con solución (9.3.1) hasta viraje de rosa asalmonado a azul turquesa.

Si la muestra original presenta una alcalinidad superior a 300 mg de carbonato de calcio por litro se deberá añadir a una muestra de 50 ml la misma cantidad de ácido que el empleado en la determinación de la alcalinidad más 1 ml. Hervir durante tres minutos.

9.5 Cálculos.

El contenido en calcio, expresado en mg/litro, vendrá dado por la siguiente fórmula:

$$\text{mg Ca/litro} = 8,016 V$$

Siendo:

V = Volumen, en ml, de EDTA 0,01 M (9.3.1) consumidos.

10. Magnesio

10.1 Principio.

Determinación por volumetría complexométrica con EDTA a pH 10 y en presencia de negro de eriocromo T como indicador.

Si existe calcio en la muestra, este ión reacciona con el EDTA de manera idéntica al magnesio; por consiguiente, para el cálculo de la concentración de magnesio debe deducirse del volumen de reactivo consumido el correspondiente al calcio, determinado según el método 9.

10.2 Material y aparatos.

El de uso corriente en técnicas volumétricas.

10.3 Reactivos.

10.3.1 Solución de EDTA 0,01 M. Disolver 3,723 gramos de la sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetraacético y diluir a un litro con agua destilada.

10.3.2 Solución reguladora de pH 10. Disolver 67,5 gramos de cloruro de amonio en 570 mililitros de amoníaco concentrado; añadir cinco gramos de sal magnésica del ácido etilendiaminotetraacético y enrasar a un litro.

10.3.3 Indicador negro de eriocromo T. Disolver 0,2 gramos del indicador en 15 ml de trietanolamina y cinco ml de alcohol etílico absoluto. Esta solución es estable unos seis meses.

10.4 Procedimiento.

A 50 ml de la muestra se añade dos ml de solución reguladora (10.3.2) y dos o tres gotas de indicador (10.3.3) y se valora con EDTA 0,01 M (10.3.1) hasta que el color rojo vira a color azul.

10.5 Cálculos.

El contenido de magnesio expresado en mg por litro vendrá dado por la siguiente fórmula:

$$\text{mg Mg/litro} = (V' - V) 4,864$$

Siendo:

V = Volumen, en ml, de EDTA 0,01 M consumidos en la valoración del calcio según método 9.

V' = Volumen, en ml, de EDTA 0,01 M consumidos en (10.4).

11. Dureza

A los efectos de esta reglamentación se entiende por dureza total la suma de las concentraciones de calcio y magnesio obtenidas según los métodos oficiales y expresadas en miligramos de carbonato de calcio por litro.

12. Cadmio

12.1 Principio.

Determinación por espectrofotometría de absorción atómica en cámara de grafito a una longitud de onda de 228,8 nm.

12.2 Material y aparatos.

12.2.1 Espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito.

12.2.2 Material de vidrio previamente lavado con ácido nítrico al 10 por 100 (v/v) en agua destilada y aclarado posteriormente con agua destilada.

12.2.3 Micropipetas con terminales de plástico desechable.

12.3 Reactivos.

12.3.1 Agua ultrapura.

12.3.2 Ácido clorhídrico ultrapuro (d = 1,19).

12.3.3 Ácido nítrico ultrapuro (d = 1,51).

12.3.4 Solución de cadmio de un gramo por litro.

Disolver 1,000 gramos de cadmio en ácido clorhídrico 1:1 (V/V) (12.3.2), diluir a un litro con agua ultrapura. Conservada en frigorífico, es estable unos seis meses.

12.4 Procedimiento.

12.4.1 Obtención de la curva de calibrado.

Preparar a partir de la solución patrón por diluciones sucesivas con 1 por 100 de ácido nítrico, una serie de patrones conteniendo desde 0,1 a 50 microgramos de cadmio por litro.

Preparar un blanco de agua ultrapura conteniendo la misma cantidad de ácido que muestras y patrones.

Medir las absorbancias a 228,8 nm.

12.4.2 Determinación.

Medir la absorbancia de la muestra conteniendo la misma concentración de ácido que los patrones y blanco empleados para obtener la curva de calibrado.

12.5 Cálculo.

El contenido en cadmio se calcula a partir de la curva de calibrado obtenida de la representación gráfica de las absorbancias frente a las concentraciones respectivas.

Expresar el resultado en µg de cadmio por litro.

13(a) Aluminio

13(a).1 Principio

Las soluciones diluidas de aluminio a pH 6,0, forman con eriocromocianina R un complejo de color variable del rojo al violeta, que se lee a 535 nm. La intensidad del color es función de la concentración del aluminio y sigue la Ley Lambert-Beer en el intervalo 0,05 a 0,2 mg de aluminio por litro.

13(a).2 Material y aparatos

13(a).2.1 Espectrofotómetro con paso de luz de 1 cm o mayor.

13(a).2.2 Material de laboratorio, que debe lavarse con ácido clorhídrico diluido y enjuagarse con agua destilada.

13(a).3 Reactivos

13(a).3.1 Solución patrón concentrada de aluminio: Disolver 500 mg de aluminio metálico (R.A.) en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, calentado suavemente. Completar a un litro con agua destilada.

También puede prepararse disolviendo 8,792 g de sulfato de aluminio y potasio dodecahidrato $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ en agua destilada y completar a un litro.

13(a).3.2 Solución patrón de aluminio: Diluir 100,0 ml de cualquiera de las soluciones anteriores hasta un litro.

1 ml = 0,05 mg de Al. Se preparará diariamente.

13(a).3.3 Ácido sulfúrico 6N y 0,02N.

13(a).3.4 Ácido ascórbico al 1 por 100 en agua, de preparación diaria.

13(a).3.5 Solución tampón: Disolver 136 g de acetato de sodio trihidrato en 500 ml de agua destilada, añadir 40 ml de ácido acético N y completar a 1 litro con agua destilada.

13(a).3.6 Solución concentrada de eriocromocianina R: Disolver 300 mg de reactivo en 50 ml de agua destilada. Se ajusta el pH a 2,9 empleando ácido acético al 50 por 100 y se completa el volumen a 100 ml con agua destilada. Esta solución es estable durante un año, conservada en envase de material polimérico.

13(a).3.7 Solución diluida de eriocromocianina R: Diluir 10 ml de la solución anterior [13(a).3.6] hasta 100 ml. Esta solución tiene período de validez de seis meses.

13(a).3.8 Indicador: Anaranjado de metilo al 1 por 100 en agua destilada.

13(a).3.9 EDTA 0,01M: Pesar 3,7 g de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético y disolverlos en agua, hasta un litro.

13(a).3.10 Hidróxido de sodio 1N y 0,1N.

13(a).4 Procedimiento

13(a).4.1 Obtención de la curva de calibrado:

En matraces aforados de 50 ml, introducir 0, 1,0, 10,0, 20,0, 25,0 ml de solución patrón [13(a).3.2]. Añadir 1 ml de ácid:

ulfúrico 0,02 N y mezclar; agregar 1 ml de solución de ácido ascórbico [13(a).3.4] y mezclar de nuevo. Añadir 10 ml de solución tampón [13(a).3.5] y 5 ml de solución diluida de eriocromocianina R [13(a).3.7]. Homogeneizar y llevar a 50 ml con agua destilada. Efectuar las lecturas pasados entre 5 y 15 minutos en cubeta de 1 cm de paso de luz a 535 nm.

13(a).4.2 Valoración de la muestra

13(a).4.2.1 En ausencia de fluoruros y polifosfatos:

Tomar 25 ml de muestra o una parte alícuota diluida a 25 ml; añadir unas gotas de indicador [13(a).3.8] y valorar con ácido sulfúrico 0,02N. Anotar el gasto y desechar la muestra.

A otras dos muestras similares, en matraz aforado de 50 ml, añadir la cantidad de sulfúrico 0,02N gastada anteriormente más 1 ml en exceso. A una de estas dos muestras que va a servir como blanco se le añade 1 ml de solución EDTA [13(a).3.9] para complejar el aluminio.

Añadir ahora a las dos muestras 1 ml de ácido ascórbico [13(a).3.4] y 10 ml de solución tampón [13(a).3.5] y mezclar. Por último añadir 5 ml de eriocromocianina R [13(a).3.7] diluir a 50 ml y homogeneizar. Dejar desarrollar el color durante 5 minutos y efectuar la lectura antes de 15 minutos.

13(a).4.2.2 En presencia de fluoruros o polifosfatos:

Si la muestra contiene fluoruros se determina su concentración y se añadirá a cada patrón la cantidad necesaria de fluoruro para igualar su concentración con la de la muestra. Si contiene polifosfatos, colocar 100 ml de muestra en erlenmeyer de 200 ml y añadir 2 ml de ácido sulfúrico 6N. Calentar sobre placa durante 90 minutos, procurando mantener la solución próxima al punto de ebullición y el volumen en unos 25 ml. Una vez fría la solución llevarla a pH 4,3-4,5 con hidróxido de sodio 1N, utilizando potenciómetro. Completar hasta 100 ml con agua destilada, mezclar y usar 25 ml como muestra. Tratar un blanco de la misma manera, usando 100 ml de agua destilada.

13(a).5 Cálculo

Se calcula por interpolación en la curva de calibrado del valor obtenido para la muestra.

Se expresa en mg de aluminio/litro.

13(b) Aluminio

13(b).1 Principio

Determinación por espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito a una longitud de onda de 309,3 nm.

13(b).2 Material y aparatos

13(b).2.1 Espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito.

13(b).2.2 Material de vidrio previamente lavado con ácido nítrico al 10 por 100 (v/v) en agua destilada y aclarado posteriormente con agua destilada.

13(b).2.3 Micropipetas con terminales de material polimérico desechables.

13(b).3 Reactivos

13(b).3.1 Agua ultrapura.

13(b).3.2 Solución patrón de aluminio conteniendo 1,000 g de aluminio por litro. Disolver 1,000 g de aluminio en un volumen mínimo de ácido clorhídrico 1:1 (v/v). Diluir 1 litro con ácido clorhídrico al 1 por 100 (v/v) en agua destilada.

13(b).3.3 Ácido nítrico ultrapuro concentrado.

13(b).3.4 Solución de ácido nítrico ultrapuro al 0,2 por 100 (v/v).

13(b).4 Procedimiento

13(b).4.1 Obtención de la curva de calibrado.

Preparar a partir de la solución patrón, por diluciones sucesivas, en ácido nítrico [13(b).3.4], una serie de patrones conteniendo desde 0,02 mg a 0,05 mg de aluminio por litro.

Preparar un blanco de agua ultrapura conteniendo la misma cantidad de ácido que muestras y patrones.

Medir las absorbancias a 309,3 nm.

13(b).4.2 Determinación.

Medir la absorbancia de la muestra conteniendo la misma concentración de ácido que los patrones y blanco empleados para obtener la curva de calibrado.

13(b).5 Cálculo

El contenido de aluminio se calcula a partir de la curva de calibrado obtenida de la representación gráfica de las absorbancias frente a las concentraciones respectivas.

Expresar el contenido en miligramos de aluminio por litro.

14. Cinc

14.1 Principio.

Determinación por espectrofotometría de absorción atómica de llama a una longitud de onda de 213,8 nm.

14.2 Material y aparatos.

14.2.1 Espectrofotómetro de absorción atómica.

14.2.2 Material de laboratorio exento de cinc.

14.3 Reactivos.

14.3.1 Solución patrón de cinc, conteniendo un gramo de cinc por litro. Disolver 1,000 g de cinc en, aproximadamente, 8 ml de ácido clorhídrico 5N y completar a un litro con agua destilada.

14.4 Procedimiento.

14.4.1 Obtención de la curva de calibrado.

Preparar, a partir de la solución patrón, por diluciones sucesivas, una serie conteniendo desde 0,1 hasta 2 mg de cinc por litro.

Medir las absorbancias a 213,8 nm, utilizando llama oxidante de aire-acetileno, representándolas frente a las respectivas concentraciones.

14.4.2 Determinación.

Medir la absorbancia de la muestra en las mismas condiciones que las empleadas para obtener la curva de calibrado.

14.5 Cálculo.

El contenido de cinc se obtiene a partir de la curva de calibrado obtenida de la representación gráfica de las absorbancias frente a las concentraciones respectivas.

Expresar el contenido en microgramos de cinc por litro.

15. Cobre

15.1 Principio.

Determinación por espectrofotometría de absorción atómica de llama a una longitud de onda de 324,7 nm.

15.2 Material y aparatos.

15.2.1 Espectrofotómetro de absorción atómica.

15.2.2 Material de laboratorio exento de cobre.

15.3 Reactivos.

15.3.1 Solución patrón de cobre, conteniendo 1,000 g de cobre por litro. Disolver, calentando con cuidado, en vitrina de gases, 1,000 g de cobre con, aproximadamente, 15 ml de ácido clorhídrico 5N, y 4 ml de agua oxigenada al 30 por 100 hasta disolución total. Enfriar, trasvasar a un matraz aforado y completar hasta un litro con agua destilada.

15.4 Procedimiento.

15.4.1 Obtención de la curva de calibrado.

Preparar, a partir de la solución patrón, por diluciones sucesivas, una serie conteniendo desde 0,1 hasta 5,0 mg de cobre por litro.

Medir las absorbancias a 324,7 nm, utilizando llama oxidante de aire-acetileno, representándolas frente a las respectivas concentraciones.

15.4.2 Determinación.

Medir la absorbancia de la muestra en las mismas condiciones que las empleadas para obtener la curva de calibrado.

15.5 Cálculo.

El contenido en cobre se obtiene a partir de la curva de calibrado obtenida de la representación gráfica de las absorbancias frente a las concentraciones respectivas.

Expresar el contenido en microgramos de cobre por litro.

16. Hierro

16.1 Principio.

Determinación por espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito a una longitud de onda de 248,3 nm.

16.2 Material y aparatos.

16.2.1 Espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito.

16.2.2 Material de vidrio, previamente lavado con ácido nítrico al 25 por 100 (v/v), en agua destilada y aclarado posteriormente con agua destilada.

16.2.3 Micropipetas con terminales de plástico desechables.

16.3 Reactivos.

16.3.1 Agua ultrapura.

16.3.2 Ácido nítrico ultrapuro ($d = 1,51$).

16.3.3 Ácido nítrico ultrapuro al 0,2 por 100 (v/v).

16.3.4 Solución patrón de hierro, conteniendo 1,000 g de hierro por litro. Disolver 1,000 g de hierro en 50 ml de ácido nítrico 1 : 1 (v/v) y diluir hasta un litro con agua destilada.

16.4 Procedimiento.

16.4.1 Obtención de la curva de calibrado.

Preparar, a partir de la solución patrón, por diluciones sucesivas, en ácido nítrico al 0,2 por 100, una serie de patrones conteniendo desde 20 μg a 50 μg de hierro por litro.

Preparar un blanco de agua ultrapura conteniendo la misma cantidad de ácido que muestras y patrones. Medir las absorbancias a 248,3 nm.

16.4.2 Determinación.

Medir la absorbancia de la muestra, conteniendo la misma concentración de ácido que los patrones y blanco empleados para obtener la curva de calibrado.

16.5 Cálculo.

El contenido de hierro se calcula a partir de la curva de calibrado, obtenida de la representación gráfica de las absorbancias frente a las concentraciones respectivas.

Expresar el contenido en microgramos de hierro por litro.

17. Manganeso

17.1 Principio.

Determinación por espectrofotometría de absorción atómica con cámara de grafito a una longitud de onda de 279,5 nm.

17.2 Material y aparatos.

17.2.1 Espectrofotómetro de absorción atómica con cámara de grafito.

17.2.2 Material de vidrio, previamente lavado con ácido nítrico al 10 por 100 (v/v) en agua destilada, y aclarado posteriormente con agua destilada.

17.2.3 Micropipetas con terminales de plástico desechables.

17.3 Reactivos.

17.3.1 Agua ultrapura.

17.3.2 Ácido nítrico ultrapuro ($d = 1,51$).

17.3.3 Ácido nítrico ultrapuro al 0,2 por 100 (v/v).

17.3.4 Ácido clorhídrico al 1 por 100.

17.3.5 Solución patrón de manganeso, conteniendo 1,000 g de manganeso por litro.

Disolver 1,000 g de manganeso, en un volumen mínimo de ácido nítrico 1 : 1 (v/v), y diluir con ácido clorhídrico al 1 por 100 (v/v), hasta un litro.

17.4 Procedimiento.

17.4.1 Obtención de la curva de calibrado.

Preparar, a partir de la solución patrón, por disoluciones sucesivas en ácido nítrico al 0,2 por 100, una serie de patrones conteniendo desde 10 microgramos a 20 microgramos de manganeso por litro.

Preparar un blanco de agua ultrapura, conteniendo la misma cantidad de ácido de muestras y patrones. Medir la absorbancia a 279,5 nm.

17.4.2 Determinación.

Medir la absorbancia de la muestra, conteniendo la misma concentración de ácido que los patrones y blanco empleados para obtener la curva de calibrado.

17.5 Cálculo.

El contenido de manganeso se calcula a partir de la curva de calibrado obtenida de la representación gráfica de las absorbancias frente a las concentraciones respectivas.

Expresar el contenido en microgramos de manganeso por litro.

18. Nitratos

(Método por ultravioleta)

18.1 Principio.

Absorción de la radiación ultravioleta por el ión nitrato.

18.2 Material y aparatos.

18.2.1 Espectrofotómetro apto para lecturas a 220 y 275 nm.

18.2.2 Matraz aforado de 50 ml.

18.2.3 Pipeta graduada de 25 ml.

18.3 Reactivos.

18.3.1 Agua ultrapura para preparación de reactivos.

18.3.2 Solución patrón de nitrato. Disolver 0,7218 g de nitrato potásico en agua y diluir a un litro. Esta solución contiene 100 μg de N por litro (solución A).

Diluir 100 ml de la solución A a 1000 ml con agua, 1 ml contiene 10 microgramos de N o 44,3 microgramos de NO_3 .

18.3.3 Solución de ácido clorhídrico 1N.

18.3.4 Suspensión de hidróxido de aluminio. Disolver 125 g de alumbre de potasio [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] en un litro de agua. Calentar a 60°C y añadir 55 ml de amoníaco concentrado, lentamente y con agitación. Después de dejar la mezcla en reposo por espacio de una hora llevarla a un vaso de dos litros y lavar el precipitado por sucesivas adiciones y decantaciones con agua, hasta eliminación de los iones cloruro, nitrato, nitrito y amonio. Finalmente, después de la sedimentación, decantar tanto líquido como sea posible, reservando solamente la suspensión concentrada.

18.4 Procedimiento.

18.4.1 Preparación de la muestra. Si ésta presenta turbidez o color, añadir 4 ml de la suspensión de hidróxido de aluminio a cada 100 ml de muestra en un erlenmeyer. Agitar y dejar sedimentar durante cinco minutos. Pasar a través de un filtro de membrana de 0,45 micrometros previamente lavado con 200 ml de agua ultrapura.

A 50 ml de la muestra clarificada, añadir 1 ml de solución de ácido clorhídrico 1N y agitar.

18.4.2 Construcción de la curva patrón. Tomar partes alícuotas de (18.3.2.) y someterlas al procedimiento descrito en (18.4.3.). La concentración estará comprendida entre 0 y 30 mg/litro de NO_3 .

18.4.3 Determinación. Leer en el espectrofotómetro las absorbancias a 220 nm y a 275 nm. El valor cero de absorbancia o 100 de transmitancia se obtiene con agua ultrapura sometida al mismo procedimiento.

18.5 Cálculos.

Restar la lectura a 275 nm multiplicada por dos de la lectura a 220 nm para obtener la absorbancia debida al ión nitrato.

Calcular el contenido en nitratos mediante comparación con la correspondiente curva patrón, teniendo en cuenta el factor de dilución.

18.6 Referencias.

1. Standard Methods (APHA. AWWA y WPCF) 15ª Edición.

19. Nitritos

19.1 Principio.

Reacción con el ácido sulfanílico y posterior medida espectrofotométrica del color desarrollado.

19.2 Material y aparatos.

19.2.1 Espectrofotómetro que permita lecturas a 425 nm.

19.3 Reactivos.

19.3.1 Reactivo de Zambelli. Diluir 260 ml de ácido clorhídrico concentrado con 500 ml de agua ultrapura. Añadir 5,0 g de ácido sulfanílico y 7,5 g de fenol, calentando suavemente hasta disolución. Dejar enfriar y agregar 135 g de cloruro amónico. Cuando todo está disuelto completar hasta 1 litro con agua ultrapura.

19.3.2 Amoníaco concentrado.

19.3.3 Solución patrón concentrada de nitritos. A partir de nitrito de sodio preparar una solución que contenga 100 mg de ión nitrito en 1 litro. Esta solución se conserva hasta un mes añadiéndole 1 ml de cloroformo y manteniéndola en refrigerador.

19.3.4 Agua ultrapura.

19.4 Procedimiento.

19.4.1 Curva patrón. Preparar soluciones comprendidas entre 0,05 y 0,20 mg/litro de NO_2 a partir de (19.3.3) mediante diluciones llevadas a 50 ml con agua ultrapura sometida a idéntico tratamiento que la muestra.

19.4.2 Tomar 50 ml de la muestra en un vaso y añadir mediante pipeta 2 ml del reactivo (19.3.1), mezclar bien y esperar durante diez minutos. A continuación añadir con pipeta 2 ml de (19.3.2). Homogeneizar el conjunto y esperar cinco minutos. Llevar la solución al espectrofotómetro y leer la absorbancia a 425 nm e

beta de 1 cm de paso de luz. El color es estable veinticuatro horas.

19.5 Cálculo.

Partiendo de los valores de absorbencia obtenidos, hallar, mediante la curva patrón, la concentración de ión nitrito en la muestra.

20(a) Amonio

20(a).1 Principio.

Determinación por electrodo específico del tipo «Sensible a un gas».

Se basa en medir la modificación que experimenta el pH de una solución interna del electrodo, provocada al difundirse amoníaco, a través de una membrana permeable al gas hecha de un material poroso hidrófobo.

Como el electrodo mide concentración de NH_3 es necesario que todo el ión NH_4 se convierta en gas amoníaco, para lo cual es imprescindible que el pH de la solución se encuentre en un valor de 11 o superior.

El método es de aplicación para concentraciones comprendidas entre 0,01 y 0,6 mg/litro, expresadas en ión amonio.

20(a).2 Material y aparatos.

- 20(a).2.1 Medidor digital para electrodos selectivos.
- 20(a).2.2 Electrodo selectivo o de amoníaco.
- 20(a).2.3 Soporte para mantener el electrodo formando un ángulo de 20° con la vertical.
- 20(a).2.4 Agitador magnético.
- 20(a).2.5 Material de uso corriente en el laboratorio.

20(a).3 Reactivos.

- 20(a).3.1 Solución patrón concentrada de cloruro amónico de 1.000 mg/litro de ión amonio. Pesar 0,297 g de cloruro amónico p. a., disolver en agua exenta de ión amonio y aforar a 100 ml.
- 20(a).3.2 Solución de cloruro amónico de 100 mg/litro de ión amonio, obtenida por dilución de la anterior.
- 20(a).3.3 Solución de hidróxido sódico 10N.
- 20(a).3.4 Solución tampón de pH=4, con adición de cloruros, de tal manera que resulte una concentración de este ión 0,1N.

20(a).4 Procedimiento.

20(a).4.1 Conservación de la muestra. Si ésta no va a ser analizada inmediatamente, se la debe acidificar a pH 6 aproximadamente con ácido clorhídrico 1N.

20(a).4.2 El electrodo se conservará sumergido en una solución de cloruro de 1 por 100. Antes de su uso se introducirá unos diez minutos en la solución 20(a).3.4.

20(a).4.3 Comprobación del funcionamiento correcto del electrodo. Se trata de determinar la pendiente de la ecuación de Nerst, definida como el cambio de potencial observado cuando la concentración cambia con un factor 10.

Poner 100 ml de agua exenta de amoníaco, añadir 1 ml de solución 20(a).3.3.

Introducir el electrodo, agitando continuamente.

Añadir 1 ml de solución 20(a).3.1. Dejar que se estabilice y medir el potencial.

Añadir 10 ml de la misma solución 20(a).3.1. Dejar que se estabilice y medir el potencial.

El estado del electrodo es satisfactorio si la diferencia entre ambas lecturas es 56 ± 2 mV a 20° C.

20(a).4.4 Curva de calibrado. En un vaso poner 1 litro de agua exenta de amoníaco. Añadir 10 ml de solución 20(a).3.3. Agitando, sumergir el electrodo y cuando la lectura se estabilice, ir añadiendo sucesivamente volúmenes de solución 20(a).3.2, según la siguiente tabla.

Volumen	Conc. mg/litro de ión amonio
0,1 ml	0,01
0,1 ml	0,02
0,2 ml	0,04
0,2 ml	0,06
0,4 ml	0,10
2,0 ml	0,30
2,0 ml	0,50

Tomar las lecturas de potencial después de cada adición, esperando el tiempo necesario para que se estabilice.

Representar potenciales frente a concentraciones en papel semilogarítmico.

La curva debe hacerse diariamente.

20(a).4.5 Medida de la muestra. Los patrones y las muestras deben estar a la misma temperatura. Colocar el electrodo en 20(a).3.4 durante unos minutos. Lavar e introducir el electrodo en 50 ml de muestra, agitando continuamente. Añadir 0,5 ml de solución 20(a).3.3, y esperar a que la lectura se estabilice.

20(a).5 Cálculos.

La concentración de ión amonio se obtiene por interpolación en la curva de calibrado.

20(b) Amonio

(Método Colorimétrico)

20(b).1 Principio.

Formación de un complejo amarillo-pardo rojizo $(\text{NH}_2)\text{Hg}$ que se obtiene cuando se mezcla el reactivo de Nessler $(\text{I}_2\text{Hg} \cdot 2\text{IK})^2$ con una solución acuosa conteniendo ión amonio. La intensidad del color es función del ión amonio presente, y se determina por colorimetría.

20(b).2 Material.

- 20(b).2.1 Material de uso corriente en el laboratorio.
- 20(b).2.2 Espectrofotómetro que permita lecturas a 410 nm y paso de luz de 1 cm o mayor.
- 20(b).2.3 Equipo de destilación, necesario si se emplea la técnica de destilación previa, y que consta de un matraz de 1 litro de capacidad, conectado a un refrigerante vertical dispuesto directamente en el recipiente receptor. Todo el equipo deberá ser de vidrio pirex o similar.

20(b).3 Reactivos.

20(b).3.1 Reactivo Nessler. Disolver 100 g de yoduro mercurírico anhidro y 70 g de yoduro potásico anhidro en un pequeño volumen de agua exenta de amoníaco; agregar esta disolución lentamente con agitación, a una solución fría de 160 g de hidróxido de sodio en 500 ml de agua exenta de amoníaco, diluyéndose el conjunto hasta 1 litro con la misma agua.

El reactivo debe producir el color característico con 0,1 mg de ión amonio/1 litro, dentro de los diez minutos siguientes a su adición, y no debe producir un precipitado con pequeñas cantidades de amoníaco en un intervalo de tiempo de dos horas.

20(b).3.2 Solución patrón de ión amonio. Disolver 2,969 g de cloruro amónico anhidro en agua destilada exenta de amoníaco hasta 1 litro. 1 ml de esta solución equivale a 1 mg de ión amonio.

20(b).3.3 Solución patrón de nitrógeno amoniacal. Diluir 10 ml de la solución madre hasta 1 litro con agua exenta de amoníaco. 1 ml de esta solución equivale a 0,01 mg de ión amonio.

20(b).3.4 Solución de hidróxido de sodio 6N (240 g de hidróxido de sodio en agua destilada hasta 1 litro).

20(b).3.5 Solución de sulfato de cinc al 10 por 100.

20(b).3.6 Solución de tartrato sódico potásico. Disolver 50 g de tartrato sódico potásico. $4\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua exenta de amoníaco.

20(b).Procedimiento.

Introducir 100 ml de agua problema en un erlenmeyer de 250 ml; añadir 1 ml de solución sulfato de cinc, agitar y agregar 0,4-0,5 ml de hidróxido de sodio 6N para obtener un pH de 10,5 aproximadamente. Dejar reposar la muestra tratada para que sedimente el precipitado, debiendo quedar el líquido sobrenadante incoloro y transparente.

Centrifugar si es necesario.

Tomar 50 ml del líquido sobrenadante o una porción alícuota del mismo, diluida a 50 ml, si el contenido de amoníaco es elevado; agregar dos gotas de solución [20(b).3.6] para evitar la precipitación de los iones calcio y magnesio presentes, agitando bien. Añadir 1 ml de reactivo Nessler y homogeneizar. Esperar diez minutos y leer en el espectrofotómetro la intensidad del color desarrollado a 410 nm.

20(b).7 Cálculos.

Se realiza a partir de la curva de calibrado obtenida por lecturas en el espectrofotómetro de las soluciones patrón sometidas a idéntico tratamiento que la muestra.

El resultado se expresa en mg de ión amonio por litro.

21. Oxidabilidad

21.1 Principio.

Valoración de las sustancias presentes en el agua, oxidables por el permanganato de potasio, efectuada en condiciones normalizadas.

21.2 Material y aparatos.

21.2.1 El de uso normal en técnicas volumétricas.

21.2.2 Matraces erlenmeyer de 300 ml, que se usarán exclusivamente para esta determinación. Se preparan poniendo en cada uno de ellos unos 100 ml de agua ultrapura, 1-2 g de piedra pómez, procediendo exactamente como en una determinación de oxidabilidad; se vierte el contenido y sin lavarlos, estarán a punto para iniciar el análisis.

21.3 Reactivos.

21.3.1 Agua ultrapura, para la preparación de todos los reactivos.

21.3.2 Solución del ácido sulfúrico al 25 por 100 (V/V).

21.3.3 Solución de ácido oxálico 0,1N.

21.3.4 Solución de ácido oxálico 0,01N preparada en el momento de su uso, a partir de la solución 0,1N (21.3.3).

21.3.5 Solución 0,01N de permanganato potásico.

Se deberá determinar su factor (F) en el momento de su empleo, con la solución de ácido oxálico (21.3.4).

21.3.6 Piedra pómez calcinada.

21.4 Procedimiento.

En un matraz erlenmeyer (21.2.2) debidamente preparado poner 100 ml de muestra, añadir 5 ml de ácido sulfúrico (21.3.2) y de 1 a 2 g de piedra pómez (21.3.6) y se calienta hasta ebullición. A la solución hirviente se le añaden 10 ml de permanganato (21.3.5) y se mantiene en ebullición suave diez minutos.

Si la muestra contiene sulfuros y/o nitritos se eliminan hirviendo unos diez quince minutos antes de la adición de permanganato; el agua evaporada se sustituye por agua ultrapura antes de continuar el ensayo. Pasados los diez minutos se añaden 10 ml de ácido oxálico (21.3.4) y se continúa la ebullición hasta transparencia completa.

Se valora con permanganato hasta coloración rosada persistente.

21.5 Cálculos.

La oxidabilidad se expresa en mg de oxígeno consumido por litro de agua y viene dada por:

$$(10 + V) F - 10 \times 0,8$$

Siendo:

F = Factor del permanganato.

V = Volumen, en ml, de permanganato de potasio gastado en la valoración.

22. Fósforo total

22.1 Principio.

Reacción en solución diluida de los ortofosfatos con vanadato-molibdato de amonio en medio ácido y posterior medida del color amarillo desarrollado. Este método es aplicable a cantidades superior a 200 Mg de fósforo por litro.

22.2 Material y aparatos.

22.2.1 Sistema de digestión.-Sistema calentado por gas o eléctricamente provisto de campana extractora de humos. Son apropiados los utilizados para digestión microkjeldahl.

22.2.2 Frasco microkjeldahl.

22.2.3 Espectrofotómetro capaz de efectuar lecturas de 400 a 490 nm.

22.2.4 Aparato de filtración y papel de filtro Whatman número 420 o equivalente.

22.3 Reactivos.

22.3.1 Solución acuosa de fenolftaleína.

22.3.2 Solución de hidróxido de sodio 1N.

22.3.3 Carbón activo exento de fósforo. Lavado con agua destilada para eliminar las partículas finas.

22.3.4 Reactivo vanadato-molibdato.

Solución A: Disolver 25 g de molibdato amónico tetrahidrato $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ en 300 ml de agua destilada.

Solución B: Disolver 1,25 g de metavanadato amónico (VO_3NH_4) , por calentamiento a ebullición en 300 ml de agua destilada.

Enfriar y adicionar 330 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Enfriar la solución B a la temperatura del laboratorio, verter la solución A en la solución B, mezclar y diluir a 1 litro.

22.3.5 Solución patrón de fósforo. Disolver en agua destilada 219,5 mg de fosfato monopotásico anhidro y diluir a 1000 ml; 1 ml de esta solución contiene 50 Mg de fósforo.

22.3.6 Acido nítrico concentrado.

22.3.7 Acido sulfúrico concentrado.

22.3.8 Solución de ácido clorhídrico (1:1) V/V.

22.4 Procedimiento.

22.4.1 Digestión para fósforo total.-En un frasco microkjeldahl, medir una muestra conteniendo la cantidad de fósforo deseada [se determinará según (22.4.2)]. Añadir 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y 5 ml de ácido nítrico concentrado. Digerir, concentrando hasta un volumen de 1 ml y continuar hasta que la solución se haga incolora al eliminar el ácido nítrico.

Enfriar y adicionar aproximadamente 20 ml de agua destilada, un gota de fenolftaleína y la solución de hidróxido de sodio 1N necesaria para producir una débil coloración rosa. Transferir la solución neutralizada, filtrando si es necesario, a un matraz volumétrico de 100 ml. Adicionar las aguas de lavado del filtro al matraz y ajustar el volumen de la muestra a 100 ml con agua destilada.

22.4.2 Determinación del fósforo.-Si el pH de la muestra es superior a 10, adicionar unas gotas de fenolftaleína a 50,0 ml de muestra y eliminar el color rojo con solución de ácido clorhídrico (22.3.8) antes de diluir a 100,0 ml.

Si la muestra tiene exceso de color, agitar unos 50 ml con unos 200 mg de carbón activo en un erlenmeyer durante cinco minutos y filtrar.

Poner 35 ml o menos de muestra conteniendo 0,05 a 1,0 mg de fósforo en un matraz volumétrico de 50,0 ml. Adicionar 10 ml de reactivo vanadato-molibdato (22.3.4) y diluir hasta el enrase con agua destilada. Preparar un blanco de la misma forma.

Pasados diez minutos, medir la absorbancia de la muestra frente al blanco, a una longitud de onda de 400 a 490 nm.

El color es estable durante días.

22.4.3 Curva de calibrado.-A partir de la solución patrón de fósforo (22.3.5) preparar la curva de calibrado en matraces de 50 ml con un contenido desde 0,05 mg de fósforo a 1,0 mg de fósforo y continuar como para la muestra.

22.5 Cálculos.

El contenido en fósforo por litro de muestra, vendrá dado por:

$$\text{mg de fósforo/litro} = \frac{p \times 1000}{V}$$

Siendo:

p = Peso, en mg de P, en 50 ml de volumen final.

V = Volumen, en ml, de muestra.

23. Radiactividad

23.1 Principio.

A efectos de la presente reglamentación, la radiactividad de una muestra se tomará como suma de las denominadas actividades α -total y β -total de la citada muestra.

Las actividades α -total y β -total deberán tomarse en el sentido de estimación orientativa de la verdadera actividad de una muestra o sustancia radiactiva. La actividad α -total no incluirá el radón libre existente, para lo cual se normalizará un intervalo de tiempo de dos días desde la terminación de la preparación hasta el comienzo de la medida, con objeto de minimizar la contribución de los descendientes sólidos de dicho gas radiactivo. La actividad β -total no incluye la actividad debida a radionucleidos emisores β de baja energía como el tritio, así mismo, habrá de prestarse especial cuidado con los radionucleidos cuya forma física o química sea tal que se conviertan en volátiles y escapen de la muestra en el proceso de preparación de la misma.

23.2 Material y aparatos.

23.2.1 Material común para ambas determinaciones.

23.2.1.1 Material de uso corriente en el laboratorio.

23.2.1.2 Placa calefactora regulable.

23.2.1.3 Balanza analítica.

23.2.2 Material específico para determinar la actividad α -total.

23.2.2.1 Contador de centelleo SZn (Ag) con un rendimiento o eficiencia de detección para el americio-241 [Am-241] superior al 40 por 100, en 2 π y un fondo no superior a 0,010 cuentas por minutos (c.p.m.).

23.2.2.2 Discos de sulfuro de cinc (SZn-Ag) de un solo uso.

23.2.2.3 Planchetas de acero inoxidable (18/8), cuyo fondo sea inferior a 0,010 c.p.m.

23.2.2.4 El conteo se puede realizar por cualquier otro procedimiento (contador proporcional, barrera de silicio), siempre y cuando se cumplan las especificaciones de 23.2.2.1, en cuanto a eficiencia y fondo total del sistema.

23.2.3 Material específico para determinar la actividad β total.

23.2.3.1 Detector proporcional con sistema de anticoincidencia con objeto de disminuir el fondo del sistema de detección y con rendimiento, o eficiencia, de detección superior al 40 por 100 en α para estroncio-90 en equilibrio con su descendiente y con un fondo inferior a 1 c.p.m. para una superficie de detección de 10 centímetros cuadrados.

23.2.3.2 Planchetas de acero inoxidable adaptadas al diámetro del detector.

23.2.3.3 El conteo se puede realizar por cualquier otro procedimiento (plástico de centelleo, ...), siempre y cuando se cumplan las especificaciones de 23.2.3.1, en cuanto a eficiencia y fondo total del sistema.

23.3 Reactivos.

23.3.1 Reactivos para determinar la actividad α -total.

23.3.1.1 Ácido nítrico (HNO₃) p.a. concentrado.

23.3.1.2 Solución patrón de americio-241 con certificado de calibración.

23.3.1.3 Solución de carbonato de sodio (Na₂CO₃) 2,5 por 100.

23.3.2 Reactivos para determinar la actividad β -total.

23.3.2.1 Solución patrón de estroncio-90/ytrio-90, con certificado de calibración.

23.3.2.2 Solución de carbonato de sodio (Na₂CO₃) al 5 por 100.

23.3.2.3 Ácido nítrico (HNO₃) 1N.

23.4 Procedimiento.

23.4.1 Determinación de la eficiencia y la autoabsorción.

23.4.1.1 Actividad α -total.

A partir de 23.3.1.2 y 23.3.1.3, preparar una serie de disoluciones de idéntica actividad y cantidades crecientes de carbonato de sodio.

Con estas disoluciones preparar una serie de planchetas (23.2.2.3), cuya actividad sea del orden de 10 Bq y sus espesores máxicos o densidades superficiales varíen entre 0 y 2 mg/cm².

Tarar dichas planchetas, evaporar suavemente sobre ellas las diversas disoluciones, llevar a sequedad, pesar, calcular el residuo por diferencia y calcular el espesor máxico o densidad superficial.

Las planchetas así preparadas se miden en el contador durante un tiempo superior a 100 minutos, representando en una gráfica, denominada «curva de atenuación o autoabsorción», los valores de eficiencia frente a los de espesor máxico utilizado.

23.4.1.2 Actividad β -total.

A partir de 23.3.2.1 y 23.3.2.2 proceder como en 23.4.1.1.

La actividad de las planchetas (23.2.3.2) debe ser del orden de 100 Bq y sus espesores máxicos deben variar entre 0 y 10 mg/cm².

Las planchetas así preparadas se miden en el contador durante un tiempo superior a 10 minutos, representando en una gráfica, denominada «curva de atenuación o autoabsorción», los valores de eficiencia frente a los de espesor máxico utilizado.

23.4.2 Preparación de la muestra.

23.4.2.1 Actividad α -total.

En un vaso de precipitados poner un volumen de agua a pH = 1 con (23.3.1.1), cuyo contenido en sales no supere el espesor máxico de 2 mg/cm². Evaporar hasta un volumen de 1-2 ml. A continuación transferir el concentrado a una plancheta (23.2.2.3), previamente tarada. Lavar bien el vaso con el mínimo posible de agua destilada, incorporando las aguas de lavado a la plancheta. Llevar a sequedad. Pesar la plancheta y calcular el peso del residuo por diferencia. Colocar el disco de sulfuro de cinc (23.2.2.2) sobre la plancheta. Guardar las planchetas durante un mínimo de dos días en un desecador antes de la medida.

23.4.2.2 Actividad β -total.

En un vaso de precipitados, poner 200 ml de agua o el volumen apropiado para no sobrepasar el espesor máxico de 10 mg/cm². Añadir 1 ml de (23.3.2.3) y evaporar hasta un volumen aproximado de 5 ml. A continuación transferir estos 5 ml a una plancheta (23.2.3.2), previamente tarada. Lavar bien el vaso con un mínimo de agua destilada posible e incorporar dicha agua a la plancheta. Llevar a sequedad. Pesar la plancheta y calcular el residuo y el espesor máxico.

23.4.3 Preparación de planchetas para la medida del fondo.

Se preparan de igual forma que las muestras (23.4.2.1) y (23.4.2.2), utilizando en su lugar agua destilada.

23.4.4 Medida de las muestras.

23.4.4.1 Actividad α -total.

Las planchetas de las muestras y las de los fondos se colocan en un contador de centelleo de sulfuro de cinc (23.2.2.1), durante una

hora. A continuación se miden durante un tiempo mínimo de 1.000 minutos.

23.4.4.2 Actividad β -total.

Las planchetas de la muestra y los fondos se miden en el contador proporcional (23.2.3.1), durante un tiempo mínimo de 100 minutos.

23.5 Cálculos.

23.5.1 Cálculo de la eficiencia y de la autoabsorción.

Tanto para la actividad α -total como β -total, se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$R_m = \frac{100 \times C_m}{N}$$

siendo:

R_m = Eficiencia de detección para el espesor máxico m y la energía del americio-241 o estroncio-90, en equilibrio con sus descendientes según se trate de cálculo de eficiencia para radiación α o β , respectivamente.

C_m = Número total de impulsos por minuto corregidos de fondo, registrados por el sistema de detección.

N = Número de partículas α o β por minuto (según la medida a efectuar), emitidas en 4 π por la solución patrón sembrada en la plancheta.

23.5.2 Cálculo de la actividad de la muestra.

La actividad α -total (A), expresada en Bq/litro y referida al americio-241, y la actividad β -total (A), expresada en Bq/litro y referida al estroncio-90/ytrio-90, se calculan mediante la siguiente fórmula:

$$A = \frac{C - F \times 105}{60 \times R_m \times V} \times 105$$

siendo:

C = Número total de impulsos por minuto registrados por el sistema de conteo de la muestra.

F = Número de impulsos por minuto de una plancheta de fondo con el mismo sistema de detección y conteo.

R_m = Rendimiento o eficiencia de detección para la densidad superficial o espesor máxico de la muestra a medir (conjunto de plancheta más depósito), obtenido de las curvas de autoabsorción o atenuación (incluida la retrodispersión) obtenidos en (23.4.1.1) y (23.4.1.2).

V = Volumen en ml de la muestra.

23.5.3 Cálculo del error de la actividad.

Para un intervalo de confianza del 95 por 100, el error de la actividad (ϵ) vendrá dado por la siguiente fórmula:

$$\epsilon = \frac{2 \times 105}{60 \times R_m \times V} \times \sqrt{\frac{C}{T_c} + \frac{F}{T_f}}$$

siendo:

T_c = Tiempo total de medida de la muestra en minutos.
T_f = Tiempo total de medida del fondo en minutos.

No se tienen en cuenta los errores del patrón de calibrado y del resto del proceso por considerarse que no son significativos frente a los demás.

23.6 Límite de detección.

El límite inferior de detección (LID) se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$LID = \frac{4,66 \times 10^5}{60 \times R_m \times V} \times \sqrt{\frac{F}{T_f}}$$

23.7 Expresión de los resultados.

Tanto para la actividad α -total como β -total en el caso de que el error de la actividad (ϵ) sea superior a la actividad medida de la muestra (A), el resultado se expresa como inferior al límite de detección (LID). En el resto de los casos, el resultado se expresará como A \pm ϵ .

23.8 Observaciones.

23.8.1 La unidad en el Sistema Internacional de la actividad de una fuente radiactiva es el becquerelio (Bq = 1 desintegración por segundo), sus equivalencias con el picocurio (pCi) son:

- 1 Bq = 27,0 pCi.
- 1 pCi = 0,037 Bq.