

 <b>UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS</b>	<b>PROCESO DE APOYO A LA ACADEMIA</b>		
	<b>INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR CLORUROS EN AGUAS</b>		
	<b>Código:</b> IN-GAA-196	<b>Versión:</b> 04	<b>Fecha de aprobación:</b> 03/08/2022

## 1. Objetivo

Determinar la concentración de ion cloruro en muestras de aguas empleando el método argentométrico, según SM 4500 Cl<sup>-</sup> B, asegurando la entrega oportuna de resultados confiables a nuestros clientes y su satisfacción en la prestación del servicio.

## 2. Alcance

Este instructivo aplica para el análisis de cloruros en muestras de aguas superficiales, aguas subterráneas, aguas residuales domésticas y aguas residuales no domésticas.

## 3. Referencias normativas

- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. STANDARD METHODS: For the Examination of Water and Wastewater, 23<sup>RD</sup> Edition, American Public Health Association 800 I Street, NW. Washington D.C., 2017. ISBN 978-087553-287-5.

## 4. Definiciones

- Analito:** especie química que se analiza.
- Blanco:** agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.
- Material de referencia certificado:** material de referencia acompañado de un certificado, en el que una o más de sus propiedades está certificada por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la que se expresa dicha propiedad, y para el que cada valor certificado está asociado a una incertidumbre con un nivel de confianza determinado.
- Muestra:** parte representativa de la materia objeto del análisis.
- Blanco fortificado:** es una herramienta estadística que garantiza la calidad de los resultados, y permite llevar un control sobre la prueba y a su vez sobre los equipos.
- Patrón:** medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad, o uno o más valores de una magnitud para servir de referencia.
- SM:** Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater.
- Solución de referencia:** solución preparada a partir de un reactivo grado analítico que contiene el analito a determinar. Solo deben ser empleadas para realizar calibraciones y blanco fortificado, ya que no se encuentran presentes los componentes de la matriz que acompañan al analito en las muestras.

## 5. Condiciones Generales

Uno de los aniones inorgánicos que se encuentran en mayor concentración en aguas de consumo humano y en aguas residuales es el ion cloruro (Cl<sup>-</sup>). El sabor salino producido por la presencia de cloruros es variable y depende de la composición química del agua. Algunas aguas con una concentración de cloruros de 250 mg/L se les pueden detectar sabor salino si el principal catión que le acompaña es el sodio. Por otra parte, el típico sabor salino puede estar ausente en aguas con una concentración de 1000 mg/L de Cl<sup>-</sup>, si los cationes que predomina son calcio y magnesio.

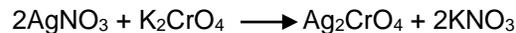
La concentración de cloruros es más alta en aguas residuales que en aguas crudas debido a que el cloruro de sodio es común de la dieta alimenticia y pasa sin cambios a través del sistema digestivo. Un alto contenido de cloruros en las aguas puede dañar estructuras y tuberías metálicas, al igual que afecta el crecimiento de la flora.

En solución neutra o ligeramente alcalina (con pH entre 7y 10), el cromato de potasio,  $K_2CrO_3$  indica el punto final de la titulación de cloruros con solución valorante de nitrato de plata  $AgNO_3$  compuesto muy insoluble de color blanco, los  $Cl^-$  se precipitan con el ión  $Ag^+$  formando cloruro de plata ( $AgCl$ ), que es un compuesto insoluble de color blanco. El cloruro de plata ( $AgCl$ ) se precipita cuantitativamente antes de formarse un color rojo de cromato de plata ( $Ag_2CrO_4$ ).

Reacción de la valoración:



Reacción indicadora:



## 6. Contenido:

### 6.1 Interferencias del método

- Los sulfuros, tiosulfato y sulfitos interfieren, pero pueden removerse tratando con peróxido de hidrogeno.
- El ortofosfato en exceso de 25 mg/L interfieren precipitando como fosfato de plata.
- El hierro en exceso de 10 mg/L interfiere enmascarando el punto final de la muestra.
- El bromuro, yoduro y cianuro se registran las concentraciones equivalentes de cloruros.

### 6.2 Muestreo, preservación y almacenamiento

Tomar muestras representativas siguiendo las instrucciones dadas en el SM 1060. Las muestras se recolectan en recipiente de vidrio o plástico, y el muestreo puede ser puntual o compuesto. Si la muestra no se analiza de forma inmediata esta se puede conservar por medio de refrigeración a 4°C y no requiere preservativos especiales para almacenarla; la lectura de las muestras puede hacerse hasta 28 días después de la recolección.

Se recomienda purgar los recipientes con el agua que se desea analizar. Adicionalmente, para la recepción, manejo y disposición final de las muestras debe consultarse el instructivo general "Manejo de muestras y disposición final de residuos".

### 6.3. Materiales, Equipos y Reactivos

#### 6.3.1 Materiales.

- Vasos de precipitado de 100 y 150 mL
- Balones aforados de 25, 50, 100 y 1000 mL
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Pipetas volumétricas

### 6.3.2 Equipos.

- Balanza analítica
- Titulador automático provisto de un dosificador de volumen (Ver manual de operación del equipo)
- Horno

### 6.3.3 Reactivos.

- **Solución indicadora de cromato de potasio:** pesar 50 gr de cromato de potasio  $K_2CrO_4$  y disolver en 50 mL de agua destilada. Añadir nitrato de plata 0.0141 N ( $AgNO_3$ ) hasta obtener un precipitado de rojo permanente. Deje en reposo 12 horas. Filtrar y llevar a 1000 mL con agua destilada.
- **Solución titulante estándar de nitrato de plata, 0.0141N:** disuelva 2.395 g de  $AgNO_3$  en agua destilada; transfiera cuantitativamente a un matraz aforado de un litro y complete volumen con agua destilada (1.00 ml = 0.5 mg de Cl<sup>-</sup>). Guardar en una botella ámbar o en un recipiente oscuro. Normalice la solución empleando una solución estándar de cloruro de sodio 0.0141 N
- **Solución estándar de cloruro de sodio (NaCl) 0.0141 N:** seque cloruro de sodio a 140°C en un tiempo de 2 horas, Disuelva en un vaso precipitado 824.0 mg de NaCl en agua destilada y transfíeralo a un matraz aforado de 1000 mL y complete volumen con agua destilada (1.00mL= 0.5mg Cl<sup>-</sup>) o titrisol de cloruro de sodio.
- **Solución de 50mgCl<sup>-</sup>/L** para el blanco fortificado: preparar por dilución de la solución de Certipur de 1000 mgCl<sup>-</sup>/L

### 6.3.4 Reactivos especiales para remover interferencias

- Suspensión de hidróxido de aluminio ( $Al(OH)_3$ ): Disuelva 125 g de sulfato de potasio y aluminio ( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) o sulfato amónico de aluminio ( $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ), en 1 L de agua destilada. Caliente a 60°C y adicione lentamente y con agitación constante 55 mL de hidróxido de amonio concentrado ( $NH_4OH$ ). Deje en reposo alrededor de 1 hora, transfiera a una botella grande para lavar el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada, agitando fuertemente y decantando hasta que el agua de lavado esté libre de cloruros. Complete aproximadamente a 1 L con agua destilada. Agite cada vez que se utilice.
- Solución indicadora de fenolftaleína
- Solución de hidróxido de sodio NaOH 1N
- Solución de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  1N
- Solución de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) 30% v/v

## 7. Procedimiento.

A continuación, se presentan las actividades para desarrollar el análisis de cloruros en Aguas:

### ➤ Estandarización de las soluciones de nitrato de plata 0.1 N ó 0.0141 N

- Determinar la concentración de la solución de nitrato de plata cada vez que se vayan a utilizar, titulando 5 mL solución estándar 0.0141 N de cloruro de sodio diluidos a 50 mL con agua destilada.
- Al inicio de la estandarización se puede adicionar grandes volúmenes de solución titulante, cuando se acerque al punto final de la titulación, adicionar solución titulante con mínimos incrementos, de acuerdo con las condiciones de titulación de los métodos mencionados.
- Realizar la prueba por duplicado.
- Calcular la concentración de la solución de nitrato de plata como se indica:

$$N_{AgNO_3} = \frac{V_1 * N_{NaCl}}{V_2}$$

Dónde:

$N_{AgNO_3}$  = Normalidad de la solución de nitrato de plata

$V_1$  = Volumen de la solución de cloruro de sodio tomado para titular, en mL

$N_{NaCl}$  = Normalidad de la solución de cloruro de sodio a titular (0.1 o 0.0141N)

$V_2$  = Volumen de la solución de nitrato de plata gastado en la titulación, en mL

### 7.1 Titulación de la muestra

- Use 100 ml de muestra o una porción adecuada diluida hasta 100 mL.
- Si la muestra es altamente coloreada agregue 3 mL de suspensión de  $Al(OH)_3$ , agite, deje sedimentar y filtre.
- Si están presentes los sulfuros o tiosulfato adicione 1 mL de solución de  $H_2O_2$  y agite por 1 minuto.
- Titule directamente la muestra si el pH se encuentra en el rango de 7 a 10, de lo contrario ajuste el pH con  $H_2SO_4$  o  $NaOH$ , para el ajuste, preferiblemente use un medidor de pH con un electrodo de referencia de tipo no clorado.
- Agregue 1,0 ml de solución indicadora de  $K_2CrO_4$ .
- Titule con un valor estándar de  $AgNO_3$  a un punto final amarillo rosado. Ser consistente en el reconocimiento de puntos finales, anotar los mL de solución titulante de  $AgNO_3$  consumidos.
- Titule un blanco reactivo ejecutando el procedimiento antes descrito.

### 7.2 Cálculos

La concentración del ion cloruro en la disolución de la muestra se determina según la siguiente fórmula:

$$\text{Cloruros (mg Cl}^-/\text{L)} = \frac{(A - B) * N_{AgNO_3} * 35450}{V_m}$$

En donde:

A= Volumen de Nitrato de plata consumido en la titulación de la muestra.

B= Volumen de Nitrato de plata consumido en la titulación del blanco.

$N_{AgNO_3}$  = Normalidad del Nitrato de plata.

35450= (35.45mg de  $Cl^-$  /meq) \* 1000ml/L.

$V_m$ = Volumen de muestras en mililitros.

### 7.3 Control de calidad

- Para garantizar la calidad de los resultados emitidos, analizar en cada set de muestras un blanco de control que se realiza aplicando el procedimiento descrito en el numeral 6.1. La concentración aceptable de cloruros en el blanco (agua tipo II y/o destilada), debe ser menor a la mínima concentración cuantificable del método.
- Realizar un blanco fortificado
- Realizar matriz fortificada
- Realizar duplicado de la matriz fortificada

#### 7.3.1 Blanco Fortificado.

Realizar el chequeo de la metodología analizando un estándar de concentración conocida de analito (Blanco fortificado). Registrar los datos obtenidos en la bitácora del análisis.

### 7.3.2 Incertidumbre.

La estimación de la incertidumbre para la determinación del ión cloruro en Aguas, se desarrolla de acuerdo con el instructivo general empleado en el laboratorio "Estimación de incertidumbre".

### 7.3.3 Reporte de resultados

Una vez realizados los cálculos y la revisión, para asegurar la calidad y confiabilidad de estos, el valor obtenido debe ser reportado, teniendo en cuenta el instructivo general "Manejo de cifras significativas".

## 8. Flujograma.

No aplica.

## 9. Documentos de Referencia:

- Bitácora del análisis
- Bitácora de balanza y equipos
- Carta de control

## 10. Historial de Cambios:

Versión	Fecha	Cambios	Elaboró / Modificó	Revisó	Aprobó
01	12/08/2021	Documento nuevo.	Joan Patiño <i>Responsable Unidad</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>
02	22/10/2021	Ajuste en la estandarización del reactivo.	Joan Patiño <i>Responsable Unidad</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>
03	18/03/2022	Descripción concepto Blanco Fortificado, fórmula para el cálculo.	Joan Patiño <i>Responsable Unidad</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>
04	03/08/2022	Ajuste de la nomenclatura del blanco fortificado	Juan Arévalo <i>Analista</i>	Karen Mendoza <i>Prof. Calidad CCA</i>	Juan Trujillo <i>Director CCA</i>