

PRÁCTICAS PROFESIONAL SUPERVISADA

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD AMBIENTAL EN LA CUENTA DEL ARROYO EL PESCADO



Alumno: Salas Electo Matías

Legajo UTN: 05-21922-5

Carrera: Ingeniería Química

Lugar: Laboratorio ECAASS; UTN-Facultad Regional La Plata

Duración de las prácticas: Abril 2015- Diciembre 2015

Índice

1- RESUMEN TÉCNICO	3
2- ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO DEL TEMA.....	3
3- OBJETIVOS	4
4- METODOLOGÍA	4
4.1-Reconocimiento del área de estudio y muestreo:	4
5- CONTRIBUCION AL AVANCE DEL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO Y/O TECNÓLOGICO	5
6- INTRODUCCIÓN	6
7- ARROYO EL PESCADO	7
8- METODOLOGIA DE LA PRIMERA ETAPA	9
9- HIDRODINAMICA	10
10- HIDROQUÍMICA	11
11- CONCLUSIONES	13
12- ANEXO	14
BIBLIOGRAFÍA.....	43

1- RESUMEN TÉCNICO

El proyecto tiene como propósito evaluar, mediante el desarrollo de un monitoreo ambiental, la calidad de las aguas y sedimentos de las cuencas del Arroyo “El Pescado”. Esta es una de las cuencas más importante del Partido de La Plata, no sólo por la superficie que ocupa (atraviesa los Partidos de La Plata, Berisso y Ensenada) sino también por las diversas actividades antrópicas que se desarrollan en su alrededor. El estudio comprende una serie de mediciones de campo y en laboratorio, para la evaluación del grado de contaminación del arroyo, y para establecer una comparación entre la calidad de una cuenta que atraviesa una zona con gran actividad agrícola (Arroyo “El Pescado”). Se determinarán en los dos sustratos a evaluar (agua y sedimentos) todos aquellos parámetros fisicoquímicos, niveles de concentración de metales pesados y de contaminantes orgánicos persistentes que indiquen contaminación química.

La información generada puede ser utilizada para la implementación de programas de reducción de contaminantes en las áreas urbanas, así como para la contribución en la elaboración de normas de protección de la salud, en relación a estos compuestos. El conocimientos sobre la interrelación entre los contaminantes y su impacto sobre los ecosistemas y la salud de la población, puede contribuir al desarrollo de lineamientos de control y normas que regulen los vuelcos clandestinos, o parcialmente tratados, con la finalidad de la protección de los recursos hídricos afectados. Los resultados de la medición de los parámetros fisicoquímicos en las aguas, y la composición granulométrica y contenido de materia orgánica en los sedimentos, podrán utilizarse como datos de base para comprender y evaluar cuál es la dinámica de los contaminantes, una vez ingresados al medio, así como para la determinación del origen de la contaminación.

Los resultados obtenidos y el análisis de las conclusiones del proyecto proporcionarán una idea general del estado actual de la problemática ambiental de este arroyo de la región, y junto con la caracterización ambiental de esta cuenca, podrán ser utilizados como una herramienta útil para la elaboración de programas de manejo integral de las cuencas hidrográficas para reducir, controlar y mitigar los posibles impactos.

2- ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO DEL TEMA

Situación nacional: En la última década se verificó un incremento en el interés por la problemática ambiental en relación a los recursos hídricos. Existe un reconocido deterioro del nivel de calidad ambiental de las corrientes fluviales asociadas a nuestros principales núcleos urbano-industriales, las cuales suelen ser utilizadas como cuerpos receptores de residuos sin tratar o parcialmente tratados provenientes de la actividad industrial, agropecuaria y doméstica. Sin embargo, la información científica sobre el estado de la calidad de las aguas y sedimentos es parcial, fragmentada y existen severas dificultades en la disponibilidad y acceso a la información ambiental por la falta de una divulgación adecuada. Según las recomendaciones surgidas del Panel de Medio Ambiente desarrollado entre agosto y octubre del 2004 (convocado por la Secretaría de Ciencia Tecnología e Innovación Productiva – SECyT), es preciso adoptar una política firme de difusión de la información y desarrollar los instrumentos para que esa política tenga efectividad práctica. En particular, los arroyos del partido de La Plata no han sido estudiados con intensidad sobre todo en lo que respecta a la contaminación de los sedimentos, los cuales funcionan como sumideros de metales pesados y compuesto orgánicos persistentes y eventualmente

pueden constituirse en una nueva fuente de contaminantes por remoción y/o bioperturbación por la fauna asociada al bentos.

Situación internacional: La preocupación general por los problemas ambientales surgió a partir de la década del 60, pero su primer reconocimiento de manera global y organizada se produjo durante la Conferencia Mundial de Estocolmo celebrada en 1972. Durante las siguientes décadas se intensificó el interés por la problemática ambiental. En particular, la contaminación de los recursos hídricos es un tema que cada día ocupa más la atención de científicos, técnicos, políticos y de la comunidad en general a nivel mundial. En la actualidad, parte de la población mundial que principalmente habita en los países en desarrollo, sufren escasez de agua limpia y potable, lo que ocasiona en el mundo numerosas muertes al año producto de enfermedades asociadas con la contaminación. Esta situación exige el monitoreo permanente de los recursos hídricos y de acuerdo a sus resultados, la prevención de la contaminación o remediación de aquellos recursos que han sido afectados.

La importancia de este proyecto radica en el desarrollo de un plan de monitoreo que genere datos de contaminación relevante para la región, de manera de poder confeccionar una base de datos a partir de la caracterización de la corriente fluvial mencionada que tiene una afectación antrópica. Esto permitirá adoptar las medidas de gestión necesarias para lograr el adecuado manejo de la cuenta afectada.

3- OBJETIVOS

Generales: Evaluar la calidad de las aguas y los sedimentos de los arroyos “El Pescado” con el fin de determinar el grado de contaminación del mismo y su influencia sobre el medio ambiente.

Específicos:

- 1- Determinar parámetro físico – químicos, niveles de metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes en aguas y sedimentos.
- 2- Establecer relaciones temporales de los parámetros medidos desarrollando las tareas de muestreo en distintas estaciones del año.
- 3- Comparar la calidad fisicoquímica de aguas y sedimentos de ambos cursos de agua, teniendo en cuenta las distintas influencias naturales y antrópicas que soporta cada cuenca.
- 4- Efectuar una caracterización ambiental para ambos casos bajo estudio.
- 5- Realizar seminarios de divulgación del informe Final del Proyecto con participación de los distintos sectores involucrados en la temática: universidades, organismos provinciales y municipales, etc.
- 6- Incorporar el conocimiento adquirido a la currícula de las asignaturas específicas.
- 7- Formar recursos humanos con transferencia de metodología utilizada.

4- METODOLOGÍA

4.1-Reconocimiento del área de estudio y muestreo:

Se realizará un relevamiento del arroyo en estudio, con la finalidad de conocer la accesibilidad para la toma de muestras.

Las muestras a analizar serán colectadas en los muestreos planificados durante las distintas estaciones del año por personal del laboratorio. Las muestras de agua se tomarán

en botellas adecuadas para cada parámetro de analizar, y las muestras de sedimentos superficiales se colectarán con draga tipo “Van Veen” con cuchara de acero inoxidable. Se realizarán mediciones de campo con una sonda multiparamétrica y las muestras se transportarán al laboratorio, en condiciones adecuadas, donde se almacenarán hasta su análisis.

1. Parámetros a evaluar:

1.1. Sustrato Agua

Mediciones de campo: Temperatura, pH, oxígeno disuelto, conductividad.

Análisis de laboratorio: sólidos totales suspendidos, cloruros, sulfatos, dureza, calcio, magnesio, nitritos, amonio, alcalinidad, carbonatos, bicarbonatos, fosfatos, DQO, BTEX.

1.2. Sustratos sedimento

Análisis de laboratorio: granulometría, humedad, materia orgánica, metales pesados (cadmio, cromo, cobre, plomo, zinc, níquel), estudio de lixiviados y compuesto orgánicos persistentes (PCB's , pesticidas organoclorados).

2. Metodología de análisis

- Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz de Santos, S. A., Madrid, España, 1992. Traducción del “Standard Methods”, 17 Edition.
 - Guía de Química Analítica. FRLP-UTN 2006 Edición de la Cátedra.
 - Métodos analíticos de la U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) SW 846.
 - Manual de métodos analíticos. Instituto Nacional de Ciencia y Técnicas Hídricas (CTUA), 1986.
3. A partir de análisis efectuados e información – antecedente, generar una línea base de estudio que caracterice desde el punto de vista ambiental, esta cuenca.
4. Evaluación de resultados
- 4.1. Validación de resultados empleando métodos estadísticos.
- 4.2. Confección de tablas y gráficos de resultados.
- 4.3. Comparación de calidad de aguas y sedimentos entre ambos arroyos.
- 4.4. Comparación de las concentraciones de los parámetros analizados con los niveles guía establecidos por las normativas nacionales e internacionales.
- 4.5. Realización del informe final. Propuestas.

5- CONTRIBUCION AL AVANCE DEL CONOCIMIENTO CIENTÍFICO Y/O TECNOLÓGICO

Los datos surgidos del monitoreo ambiental pueden ser usado como parte de un marco de análisis de riesgo, tanto en su evaluación como en su gestión. Los resultados de las evaluaciones de riesgo sirven de apoyo en el proceso de adopción de decisiones de los encargados de la gestión.

La información generada puede ser utilizada para la implementación de programas de reducción de los contaminantes en las áreas urbanas, así como para la contribución en la elaboración de normas de protección de la salud en relación a estos compuestos. El conocimiento sobre la interrelación entre los compuestos contaminantes y su impacto sobre los ecosistemas y la salud de la población, contribuirá al desarrollo de lineamiento de control y normas que regulen los vuelcos clandestinos o parcialmente tratados con la finalidad de la protección de los recursos hídricos afectados.

La información sobre la medición de los parámetros fisicoquímicos en las aguas, la composición granulométrica y contenido de materia orgánica de los sedimentos, así como los estudios de lixiviación, podrán usarse como datos de base para comprender y evaluar cuál es la dinámica de los contaminantes una vez ingresados al medio, la determinación del origen de la contaminación, los efectos sobre una posible disposición y/o utilización de los sedimentos dragados y su interrelación con el medio biótico. También puede brindar apoyo a los sectores de gobierno y académico en los diversos estudios que se lleven a cabo a nivel local, para lograr un adecuado manejo de recursos.

6- INTRODUCCIÓN

El área estudiada se sitúa en el Noreste de la Provincia de Buenos Aires, donde se desarrollan las cuencas de los arroyos Del Gato y El pescado (Figura n°1). La región posee un clima templado húmedo, con una precipitación media anual de 1060 mm y una temperatura media de 16,5°C. El arroyo El Pescado se ubica hacia el sureste de la ciudad de La Plata. La cuenca del arroyo El Pescado es un área rural, con escaso desarrollo de cultivos y actividad pecuaria. Debemos tener en cuenta que en los ámbitos rurales el ciclo hidrológico responde a patrones impuestos predominantemente por el medio físico en sus condiciones naturales.



Figura N° 1: Cuenca de arroyo El Pescado

7- ARROYO EL PESCADO

El arroyo “Del Pescado”, llamado también del Tío Pedro, tiene su nacimiento en el partido de La Plata, entre las estaciones ferroviarias de Olmos y Etcheverry y entre las rutas provinciales 215 y 36. En su nacimiento presenta un curso intermitente. Son sus afluentes el arroyo Los Difuntos, del Sauce, del Pino y recibe aguas del arroyo Cajaraville del partido de Magdalena. Desemboca en el Río de La Plata, entre el Balneario Bagliardi y La Balandra, partido de Berisso.

Como accidente geográfico se lo puede caracterizar como un típico arroyo de llanura con una planicie de inundación; tiene un curso sinuoso que atraviesa pastizales, cañadas y bañados. Su longitud aproximada es de 40 kilómetros, su ambiente se podría caracterizar en términos generales como de pampa deprimida, con suelos alcalinos, con pasturas originales, de tipo plano o plano cóncavo y que presentan un nivel freático elevado. Esto hace que su uso sea aplicado principalmente a la ganadería y restringe los asentamientos poblacionales.

Este arroyo y su cuenca conforman un recurso hídrico, aún no contaminado, inmerso en una zona rural, en el sur del partido de La Plata, con una clara diferenciación respecto a la cuenca del arroyo El Gato, el cual ubicándose en la zona norte del partido y siendo un área densamente urbanizada, presenta signos evidentes de contaminación, difíciles de revertir.

El área de influencia del arroyo “Del Pescado” no presenta signos de polución, existen algunas producciones tamberas y la producción de quintas cercanas no es importante, dado sus suelos anegadizos. Es notoria la presencia de vida en el mismo, constituyendo un lugar muy utilizado para la pesca recreativa, claro indicador de la ausencia de contaminantes. Constituye uno de los pocos cursos de agua que aún permanece en este estado, razón que acredita la necesidad de legislar la protección y control de toda su cuenca. Para fundamentar esto la Dirección de Recursos Hídricos dependiente de Obras Sanitarias de la Provincia de Buenos Aires se encuentra realizando un muestreo en diferentes puntos geográficos para un estudio microbiológico y químico, que constate el estado de las aguas y sirva a su vez como referencia para los futuros controles periódicos del arroyo. Cabe destacar que hasta la fecha no se registran relevamientos ni estudios que involucren a este curso de agua en dependencias de la Dirección de Hidráulica de la Provincia de Buenos Aires.

Por otra parte este arroyo es el límite natural de Villa Garibaldi, sitio que presenta elementos de valor histórico y cultural como la Capilla de San Pedro y el monumento a Giuseppe Garibaldi, suficientemente importantes como para respaldar esta iniciativa.

El origen de Villa Garibaldi se remonta al año 1888, en el que se realizó el loteo de los terrenos que pertenecieran al señor Eugenio Biscardi. Actualmente la misma es una zona semirural que abarca las manzanas comprendidas entre las calles 650 a 684, altura aproximada del arroyo “Del Pescado”, y de calle 7 a 22. Cabe destacar la urbanización comprendida entre las calles 640 y 666 y de 7 a 18, llamada Barrio Parque Sicardi.

Villa Garibaldi presenta características comunes y conforma un área integral con las localidades de Ignacio Correas –en el límite con Magdalena, con una población de 200 habitantes hasta donde llegaba la ahora desactivada línea del ferrocarril Roca- y Arana. Se trata de un área rural y semirural que suma aproximadamente una población de 2.500 personas.

En el Barrio Parque Sicardi encontramos aproximadamente unas 400 familias con casas de fin de semana, algunas de las cuales se están convirtiendo en estos últimos años como de vivienda permanente.

El resto de la zona se compone de tambos y quintas, con superficies que oscilan entre las 4 y las 20 hectáreas, medieros y peones que realizan trabajos rurales y que, por lo general habitan en viviendas ubicadas en los campos donde trabajan. Hay en la zona siete almacenes y dos bares o lugares de reunión. Hay escuelas públicas y jardines de infantes tanto en Villa Garibaldi como Arana e Ignacio Correas.

Queda claro, en consecuencia que la cuenca del Arroyo “Del Pescado” y su área de influencia posee características históricas, culturales y naturales singulares que le otorgan identidad propia, a pesar de su proximidad al centro geográfico de la capital de la provincia de Buenos Aires y el cordón urbano denominado del Gran La Plata. Por tal razón, el objetivo de este proyecto es tanto su protección conservación (evitando su degradación, ante el crecimiento de la urbanización), como el de su jerarquización, otorgándole la relevancia necesaria para fomentar mejoras en la calidad de vida de sus pobladores y su constitución en polo de desarrollo.

La creación de un área protegida se orienta, además, a dar satisfacción a la demanda creciente de espacios naturales en los que habitantes de núcleos urbanos puedan desarrollar actividades recreativas, armonizando el uso para esparcimiento con la conservación de la naturaleza.

Ante esta demanda es necesario establecer un marco legal que defina restricciones a la modificación del ambiente y prohibición de realizar acciones que impliquen su degradación, tanto si se observara contaminación de aguas, arrojamiento de agroquímicos no permitidos, desechos industriales o domiciliarios.

El proyecto se encuadra en el artículo 1 de la Ley 10.907 de Reservas y Parques Naturales. El arroyo “Del Pescado” y su área de influencia deben ser declarados reserva natural por razones de interés general, de orden científico, estético y educativo, a fin de preservarlo de la libre intervención humana y su casi segura degradación.

La zona cumple con las características necesarias para ser declarada Reserva Natural, enumeradas en el artículo 4 de la citada ley. Es representativo de una zona fitogeográfica y de un ecosistema especial (arroyo de llanura, humedal, pastizal entre bañados y cañadas).

Constituye un área útil para la educación y divulgación de la naturaleza y también de valor para el desarrollo de actividades recreativas o turísticas asociadas a la naturaleza. Presenta en su área de influencia, ubicada principalmente en Villa Garibaldi sitios asociados de incalculable valor histórico y cultural que valorizan el entorno que provee la naturaleza.

Reúne asimismo otras características que resultan útiles para el cumplimiento de los siguientes objetivos: a) Realización de estudios científicos con fines educativos; b) Protección del suelo en una zona libre de degradación; c) Conservar en el estado más natural posible el ambiente o muestras de sistemas ecológicos lo que permitirá disponer en forma permanente de patrones de referencia respecto a ambientes modificados por el hombre.

De acuerdo con su estado patrimonial la Reserva que se propicia resultaría ser parcialmente privada, por lo que deberá cumplirse con el procedimiento establecido por la Ley 10.907 antes de su definitiva incorporación al patrimonio natural de la Provincia.

Con relación a su tipo la misma merece ser declarada como Reserva Natural de Objetivos Mixtos, de acuerdo con el artículo 10, segunda parte del citado cuerpo legal, toda vez que merece encuadrarse como Reserva de Protección (art. 10, 2, c.4), destinadas a conservar el suelo, el régimen de las aguas y las condiciones climáticas, pero pueden ser explotadas bajo un régimen de control especial. Asimismo, es objetivo de este proyecto que en el área se realicen tareas pendientes a la divulgación y concientización de la población respecto de la naturaleza y su conservación (art. 10, 2, c.6).

8- METODOLOGIA DE LA PRIMERA ETAPA

Se estableció un programa de monitoreo en el que se realizaron mediciones de profundidad del nivel freático y se tomaron muestras de agua para la realización de análisis químicos.

Los datos climatológicos se obtuvieron de la Estación Climatológica del Observatorio de la ciudad de La Plata.

Se determinó para la cuenca del Arroyo el Pescado realizar tres puntos de muestreo en aguas superficiales, uno en el sector medio, Estación de Ignacio Correas, el segundo sobre la ruta Provincial N°11 y el tercero sobre la ruta Provincial N°15 (continuación Av. Montevideo). En cuanto al muestreo en aguas subterráneas, se efectuó el muestreo y medición de niveles en quince perforaciones instalados en la cuenca que involucraran al acuífero pampeano y como el Puelche y tres freatómetros ubicados en la zona de Bavio.



Figura N°2: Arroyo El Pescado Ruta n° 11



Figura N° 3: Arroyo El Pescado 7 y 514

9- HIDRODINAMICA

El Arroyo El Pescado presenta un carácter efluente con respecto a las aguas subterráneas en todo su recorrido. La recarga del nivel acuífero Puelche es autóctona indirecta a través del pampeano mediante filtración vertical descendente, siendo la recarga de este último de origen meteórico. El análisis de las variaciones de los niveles freáticos muestra una estrecha vinculación con las variaciones temporales de las reservas de aguas subterráneas ante las oscilaciones de las precipitaciones. El rasgo morfológico llano favorece el predominio de los movimientos verticales del agua (infiltración-evapotranspiración) sobre los movimientos horizontales (escurrimientos) existiendo además una significativa interrelación entre las aguas superficiales y subterráneas. La descarga subterránea local se produce en los arroyos de la cuenca y la regional en el Río de La Plata. En esta cuenca no existen explotaciones intensivas que extraigan agua subterránea del sistema.

Variaciones significativas en cuanto a la precipitación y temperatura. Los valores promedios de precipitación son similares para ambas cuencas y en la evolución temporal se observa una alternancia de períodos secos y húmedos. La existencia de zonas impermeabilizadas disminuye la disponibilidad de agua en el suelo para alimentar a la evapotranspiración real y por lo tanto se puede definir un incremento importante en los excesos de agua del balance hídrico que se traducen en incremento y aceleración en la respuesta del escurrimiento superficial, además de un aumento en la magnitud de los caudales en tormentas. Debe destacarse que el régimen actual del arroyo se caracteriza por presentar importantes crecidas de corta duración (1 ó 2 días), favorecidas por dicho escurrimiento desde la zona urbana. En este sector, el nivel acuífero Puelche está sometido a una sobreexplotación, lo cual ha generado un descenso de la superficie piezométrica con la formación de un cono de depresión cuya superficie supera los 70 km². Dada la vinculación hidráulica existente esta profundización de niveles también afecta a la capa freática. La explotación de agua subterránea impone un régimen que depende principalmente de las variaciones en los volúmenes extraídos. La expansión de conos de depresión produjo la inversión de los gradientes hídricos naturales de los niveles freáticos. Como consecuencia de ello se ha modificado la relación natural entre el agua superficial y el agua subterránea, destacándose para las condiciones actuales en la cuenca alta y media, el carácter manifiestamente influente del curso con respecto a la capa freática.

10- HIDROQUÍMICA

El agua subterránea de esta cuenca presenta características bicarbonatadas sódicas, evolucionando a clorurada sódica hacia la zona de descarga. El agua superficial también posee agua de características bicarbonatadas sódicas que pasan gradualmente a cloruradas sódicas, en algunas oportunidades pueden presentar alta turbiedad producto del transporte en suspensión de materia orgánica. La región se caracteriza por presentar una gran diferenciación hidroquímica entre la llanura interior y la planicie costera. En la llanura interior la salinidad varía entre 300 y 1700 mg/l mientras que en la planicie costera los tenores salinos pueden alcanzar los 8000 mg/l.

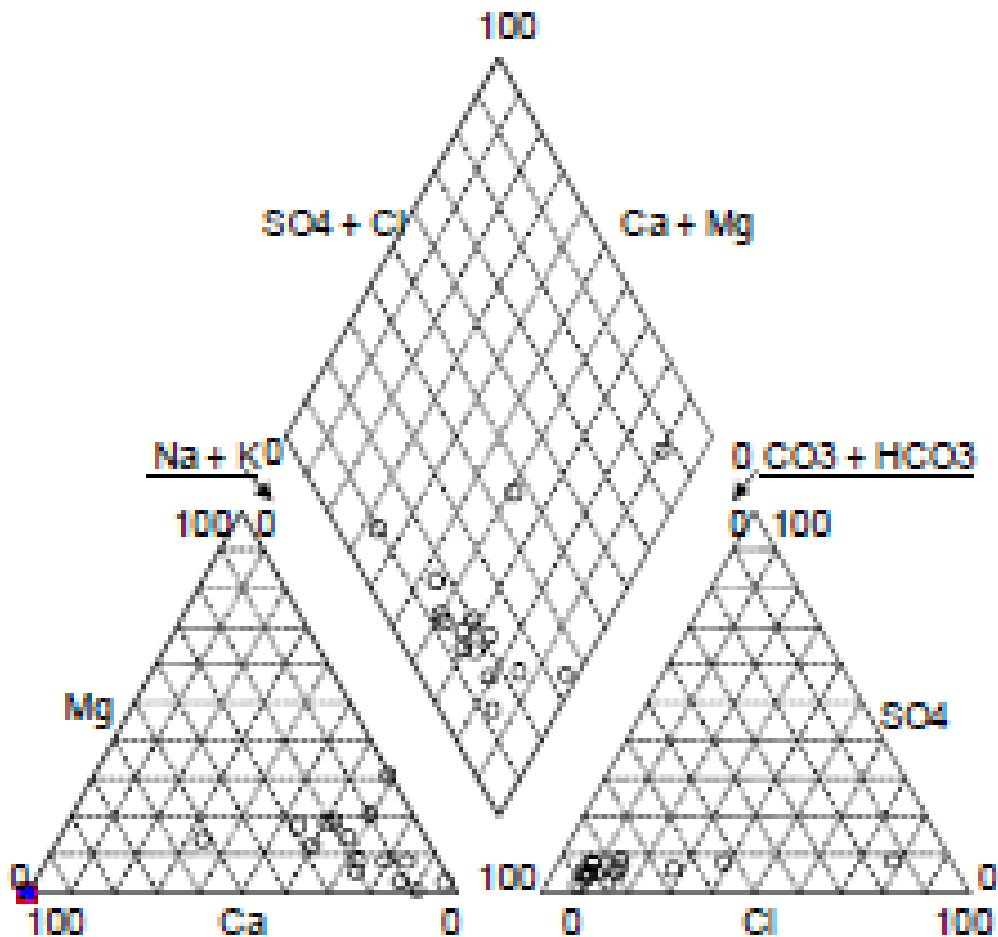


Figura N° 3: Gráfico de Piper del arroyo El Pescado

RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS

Agua subterránea			
Cuenca arroyo Del Pescado			
Parámetro	Mín.	Máx.	Mediana
pH	7,29	8,52	7,6
Conductividad	622	5692	911
Sol. Disuelto	433	5328	565
Cloruros	16	1480	26
Alcalinidad	160	670	430
Sulfatos	3	216	24
Dureza	16	500	152
Calcio	3	85	38
Magnesio	2	69	12
Sodio	46	966	207
Potasio	4	35	12
Nitritos	<0,01	0,62	-
Nitratos	2	99	29
Amoníaco	-	-	<0,05
Fosfatos	0,03	0,37	0,05
Sílice	56	82	72

Tabla nº1: Aguas subterráneas

Agua superficial			
Cuenca arroyo Del Pescado			
Parámetro	Mín.	Máx.	Mediana
pH	7,60	8,9	8,2
OD	4,8	6,9	6,2
Conductividad	344	4300	836
Sol. Disueltos	213	2666	518
alcalinidad	100	400	300
cloruros	23	976	65
nitritos	-	-	<0,001
amonio	0,19	0,27	0,19
DQO	42	156	52

Tabla nº2: Aguas superficiales

Se utilizó la mediana como parámetro estadístico de comparación, se observa que en las aguas subterráneas los resultados de los parámetros dureza y sulfatos son mayores en la cuenca de El Pescado que en los otros arroyos de la región. A igual que en las aguas superficiales el pH y el oxígeno disuelto son mayores que en los demás arroyos.

11- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el Arroyo El Pescado, indican una variación hidroquímica en el sentido de drenaje con un incremento regular de la salinidad. En esta cuenca se mantiene en forma general las condiciones naturales y las aguas subterráneas muestran condiciones aceptables para uso humano en la zona interior, mientras que debido al alto contenido salino en la planicie costera se transforma en no apta para la mayoría de los usos.

12- ANEXO

METODOS Y TECNICAS DE RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

AGUAS

Las técnicas de muestreo varían de acuerdo con la situación específica y según los objetivos previstos; algunos estudios requieren solamente muestras instantáneas o simples, mientras que en otros se necesita disponer de muestras compuestas o aún más elaboradas en tiempo y espacio. Muchas de las generalidades referentes a las técnicas de muestreo y conservación, se encuentran plasmadas en las Normas Técnicas NTC-ISO 5667-2 y 5667-3.

TIPOS DE MUESTRAS

Muestras sencillas y compuestas: En los estudios de caracterización fisicoquímica de aguas naturales generalmente se necesita recolectar muestras sencillas, mientras que para vertimientos domésticos e industriales se aplican muestras compuestas debido a la variación horaria de su caudal, por tal razón son muy utilizadas en el monitoreo de ríos, vertimientos o procesos industriales en línea. Para su adquisición se recolectan muestras parciales cada 2 ó 3 horas, cuyo volumen se obtiene según la siguiente relación:

$$V_p = Q_p \cdot \frac{V_c}{N \cdot Q}$$

V_p : Volumen de cada muestra parcial (ml)

V_c : Volumen de muestra compuesta (ml)

Q_p : Caudal parcial de agua $\left(\frac{m}{s}\right)$

Q : Caudal promedio $\left(\frac{m}{s}\right)$

N : Número de muestras parciales

Muestras periódicas (o discontinuas): Cuando se realiza la toma a intervalos de tiempo constantes, se obtienen muestras de iguales volúmenes, o bien de volúmenes diferentes, siendo el volumen dependiente del flujo.

Muestras continuas: La recolección se hace en forma continua y la velocidad de flujo con que se toma puede ser fija o variable dependiendo de si existe o no variación en el caudal del cuerpo de agua que se estudia (también puede ser un vertimiento).

Las muestras periódicas y/o continuas son muy utilizadas en el monitoreo de ríos, vertimientos o procesos en línea para la industria.

Muestras en serie:

A-De perfil profundo: muy aplicables en oceanografía cuando el objetivo es conocer la variación vertical de un parámetro, por ejemplo, definir la posición de la capa termohalina, de la pycnoclina, etc.

B-De perfil de área: serie de muestras de agua tomadas a una profundidad en particular, de una masa de agua en diversas locaciones; muy utilizadas para definir distribuciones espaciales por capas.

EQUIPOS DE MUESTREO

Cuando las muestras son superficiales únicamente es necesario extremar la limpieza del material y procurar procedimientos que eviten la contaminación. En muestras superficiales la recolección se puede hacer manualmente introduciendo la botella colectora bajo la superficie, procurando siempre hacerlo a la misma profundidad (c.a. 25 cm). Cuando el objetivo es obtener muestras de agua a profundidades determinadas, se emplean botellas colectoras dotadas de mecanismos de cierre para confinar la masa de agua que se encuentra a la profundidad de interés. Las botellas Van Dorn y Niskin, por tener capacidad de mayor volumen, son ideales para la obtención de muestras en el análisis de pigmentos fotosintéticos y contaminantes (pesticidas, metales pesados, etc).

Hay que tener bastante precaución cuando se usan estas botellas en el muestreo de aguas con alto contenido de sólidos sedimentables; su forma alargada y un flujo muy lento para extraer la muestra por las llaves, facilitan la sedimentación de los sólidos provocando diferencia en este parámetro entre las primeras y las últimas botellas receptoras que se llenan. La botella Van Dorn horizontal es adecuada para coleccionar muestras de fondo en cuerpos de agua muy someros, siendo muy apropiada para estudios de estratificación vertical, termoclinas y termohalinas en lagunas costeras, mientras que las de funcionamiento vertical permiten coleccionar muestras a mayores profundidades. La recolección de muestras para el análisis de hidrocarburos requiere un equipo de muestreo especial; la muestra se debe recolectar en la misma botella de almacenamiento (que debe ser de vidrio) y a una profundidad de un metro, por lo cual no es posible utilizar ninguna de las mencionadas anteriormente.

El volumen de muestra de agua a coleccionar depende de los requerimientos del laboratorio con base en la cantidad de parámetros a analizar: Para el análisis de compuestos orgánicos se deben utilizar filtros de fibra de vidrio (p.ej. Whatman GF/ C), aceptándose por convención que el material retenido en el filtro es la fracción particulada o suspendida, mientras que el filtrado constituye la fracción disuelta.

SEDIMENTOS MARINOS Y COSTEROS

EQUIPOS DE MUESTREO

Dragas: Para la extracción de sedimentos existen dragas con características de diseño muy variadas que incluyen modalidades de cierre de mordaza, activadas mediante resorte o el peso de la misma draga. La draga para muestreo de sedimentos más popular es la de tipo Eckman, ilustrada en la figura siguiente. Algunos implementos menos elaborados como los corazonadores y el cono siguen siendo muy utilizados por su bajo costo y facilidad de operación.

- Corazonadores: Se utilizan en estudios cuando la información relacionada con el perfil vertical de un sedimento es de interés. Salvo que la muestra obtenida tenga resistencia mecánica, se debe tener cuidado al retirarla del núcleo, con el fin de preservar su integridad longitudinal. Se puede recurrir a congelar el núcleo para facilitar tal labor, siempre y cuando no altere la composición.

Para muestras superficiales y de terreno, la utilización de cucharas plásticas o de acero inoxidable es suficiente. En estudios de metales pesados no se deben utilizar equipos contruidos de metal, deben emplearse cucharas o corazonadores plásticos (por lo general de PVC).

RECIPIENTES PARA MUESTRAS

La credibilidad de los datos generados por cada laboratorio depende en gran medida de la calidad y estado de las muestras que ingresan al mismo, siendo pertinente tomar todas las precauciones necesarias para evitar su mínimo deterioro a partir del momento de su recolección. Los parámetros de calidad del agua que normalmente se analizan se pueden dividir en los siguientes tres grupos, de acuerdo con su mayor o menor susceptibilidad de alteración.

- Conservativos. (Concentración no varía con el tiempo)
- No conservativos/preservables. (Concentración cambia con el tiempo, pero pueden ser estabilizados al menos por 24 horas)
- No conservativos. (Concentración varía rápidamente con el tiempo y no pueden ser preservados, como temperatura, pH y oxígeno disuelto).

El manejo de las muestras recolectadas en campo debe cumplir con las siguientes precauciones generales para evitar al mínimo su contaminación:

- Las medidas realizadas en campo se deben hacer en una submuestra separada, que se descarta luego de la determinación.
- Los recipientes para el envase de muestras, nuevo o usado, deben limpiarse siguiendo un protocolo de lavado establecido, utilizando el mismo recipiente para cada tipo de parámetro.
- Los recipientes de muestras se deben almacenar en ambientes limpios, libres de polvo y suciedad, debiéndose aplicar iguales precauciones durante su transporte del campo al laboratorio.
- Los derivados de petróleo (aceites, gases de escape y combustibles de lanchas y vehículos) son fuentes potenciales de contaminación de las muestras. Es sabido que el humo de cigarrillo y los gases de escape contaminan las muestras con plomo y metales pesados.
- NUNCA mida en campo o en el laboratorio la conductividad en una muestra de agua donde se haya medido previamente el pH, debido a que los electrodos de pH difunden KCl y alteran el valor medido. Esto es particularmente válido para muestras de agua dulce con niveles bajos de conductividad.
- No deben exponerse las muestras a la luz solar directa, por lo cual debe procurarse arribar lo más rápido al laboratorio.

En lo posible, es conveniente detectar los errores sistemáticos o al azar generados por una manipulación deficiente de las muestras y/o contaminación de los envases de muestreo, desde la toma hasta su determinación en laboratorio. Para lo anterior, antes de comenzar la recolección de las muestras se selecciona al azar uno de cada 10 frascos limpios para llenar con agua destilada, se preserva de la misma manera que las muestras y se analiza

con las mismas. El análisis permitirá detectar cualquier contaminación debida a los recipientes de muestreo utilizados. La selección y preparación de un recipiente puede ser de gran importancia, más adelante en cada análisis se indicará el tipo de recipiente en el cual se debe recolectar y almacenar la muestra. En la Norma NTC-ISO 5667/2 se da orientación sobre el tema. No obstante, se debe recordar que el recipiente en el cual se almacena la muestra y el tapón no debe:

- Ser causa de contaminación (por ejemplo, los recipientes de vidrio de borosilicato pueden incrementar el contenido de sílice o sodio). – Absorber o adsorber los constituyentes que se deban determinar (por ejemplo, en un recipiente de polietileno se pueden absorber hidrocarburos; y en la superficie de uno de vidrio se pueden adsorber trazas de metales).
- Reaccionar con ciertos constituyentes de la muestra (por ejemplo, fluoruros que reaccionen con el vidrio). En el caso de muestras para la determinación de parámetros fisicoquímicos, una precaución sencilla que, sin embargo, no es adecuada en todos los casos, *es llenar los frascos completamente y taparlos en tal forma que no haya aire sobre la muestra*. Esto limita la interacción con la fase gaseosa y la agitación durante el transporte evitando así, las modificaciones en el contenido de CO₂, y por consiguiente, las variaciones en el pH; los hidrocbonatos no se convierten en carbonatos precipitables; el hierro tiene menos tendencia a ser oxidado, limitando así variaciones de color, etc.

Si las muestras van a ser congeladas, los frascos se deben llenar, pero no completamente; el congelamiento (a – 20°C) permite en general un incremento en el período de almacenamiento. No obstante, es necesario controlar la técnica de congelamiento y deshelado, para retornar la muestra a su equilibrio inicial; en este caso es muy recomendable usar recipientes plásticos.

PRESERVACIÓN DE MUESTRAS

Las técnicas analíticas son válidas, es decir, cumplen con los requisitos de precisión y exactitud siempre y cuando sean aplicadas a muestras recientemente tomadas. En muchos casos los análisis no pueden ser realizados inmediatamente en el sitio de procedencia y se hace necesario un procedimiento de preservación de las mismas que garantice la conservación de los analitos durante el transporte al laboratorio y el tiempo necesario para ejecutar el análisis. Una buena técnica de preservación debe retardar los cambios químicos y biológicos que sufre la muestra una vez ha sido removida de su fuente.

Los diferentes procedimientos son establecidos teniendo en cuenta la naturaleza de la muestra, la estabilidad de los analitos, la reactividad de estos y la matriz donde se encuentran. Las funciones de los métodos de preservación son retardar la acción biológica y la hidrólisis de los compuestos químicos y sus complejos, reducir la volatilidad de los constituyentes y los efectos de absorción y retardar la oxidación y reducción de los componentes de interés. En general, los métodos existentes para la preservación se limitan a un control de pH, la adición de sustancias químicas, la refrigeración y la congelación de las muestras.

AGUAS

Para la conservación de muestras líquidas se han propuesto diversos componentes químicos, a concentraciones variadas equitativamente. Los más utilizados son:

- Ácidos

- Soluciones básicas
- Biocidas
- Reacciones particulares (fijación)

En la tabla 2 se presentan las recomendaciones para preservación de muestras según el tipo de constituyente y parámetro a evaluar. Otro punto indirecto de importancia es minimizar la alteración que sufre la muestra una vez es tomada, por ello el contenedor debe evitar la contaminación, ayudar a la preservación de la muestra y protegerla de la acción de la luz. En la Norma NTC-ISO 5667/3 y el Standar Methods se pueden encontrar más recomendaciones con respecto a la preservación y almacenamiento de muestras líquidas.

SEDIMENTOS

Cuando las muestras son de sedimentos, la mejor forma de almacenar y preservar la muestra es secándola; para esto el mejor procedimiento es la liofilización (secado a baja temperatura), y el almacenamiento en un medio exento de humedad. Si el análisis inmediato no es posible, y tampoco se cuenta con un equipo liofilizador, es conveniente secarla en estufa a 40 °C hasta que la muestra esté libre de humedad. Posteriormente se almacena en bolsas plásticas, si el análisis es de metales pesados; o en papel aluminio, si se buscan residuos de pesticidas, asegurándose de mantenerlas en un desecador.

Cuando se quieren determinar en los sedimentos parámetros como materia orgánica, nitrógeno total o fósforo total, el congelamiento es suficiente. Es aconsejable realizar una determinación simultánea de humedad para expresar los resultados en base seca.

Parámetro por estudiar	Tipo de recipiente	Técnica de preservación	Tiempo máximo de preservación recomendado antes del análisis
Temperatura	P, V	-	De inmediato
Salinidad	V, P sello hermético	De inmediato, o refrigere sello hermético	6 meses
pH	P,V	-	analice de inmediato
Sólido	P,V	Refrigerar	7 días
Amonio	P	Congelar -20°C	7 días
Nitrito	P	Congelar -20°C	2 días
Nitrato	P	Congelar -20°C	48 horas
Silicatos	P	Congelar -20°C	28 días
Nitrógeno total	P,V	Adicionar sulfúrico a pH 2 y refrigerar	7 días
Fosfatos	P,V enjugado con ácido	Filtar y congelar	48 horas
Fósforo total	P,V	Adicionar sulfúrico a pH 2 y refrigerar	28 días
Oxígeno disuelto	V, botellas DBO		8 horas
Clorofila	P,V	Filtrado, en la oscuridad a -20 °C	28 días
DBO	P,V	Refrigerar	6 horas
DQO	P,V	Adicionar sulfúrico a pH 2 y refrigerar	7 días
Pesticidas	V, enjugado con solvente	refrigerar, adicionar 50 ml de solvente	7 días
Metales	P, enjugado con ácido	Adicionar ácido nítrico a pH2 y refrigerar	6 meses
Hidrocarburos disueltos dispersos	V, enjugado con solvente	refrigerar, adicionar si es posible el solvente de extracción	Realizar la extracción al menor tiempo posible
Aceites y grasas	V de boca ancha, enjugada con ácido	Adicionar Sulfurico a pH 2 y refrigerar	28 días

Tabla N° 3: Recomendaciones para la preservación y almacenamiento de muestras líquidas.

PARAMETROS IN SITU

TEMPERATURA

Las lecturas de temperatura son usadas en operaciones generales de laboratorio. En estudios limnológicos, a menudo se requiere el conocimiento de este parámetro como una función de la profundidad. Además, las temperaturas elevadas que resultan de descargas de agua caliente pueden tener un impacto ecológico significativo. Normalmente, las medidas pueden hacerse con un termómetro Celsius (centígrado) con columna de mercurio, el cual mínimo debe tener escala marcada cada 0.1°C. Para prevenir rupturas en labores de campo, se recomienda un termómetro con cazoleta protectora. En la actualidad se emplean muchos medidores electrónicos provistos con sondas, los cuales poseen termocuplas o termistores en su interior. Alcance y aplicación Este método es aplicable a todo tipo de aguas naturales, efluentes industriales y domésticos. Su precisión viene dada por el equipo utilizado para la determinación; existen termómetros de mercurio que permiten mediciones con +/- 0.1°C, y equipos electrónicos con sensores (termo-resistencias y termocuplas), que permiten precisión de +/- 0.01°C

Toma de muestra, almacenamiento y preservación

La medición de temperatura en muestras ambientales debe ser una labor realizada in situ, y no aplica por ello los procedimientos de almacenamiento y preservación. El mejor método para la lectura de este parámetro es introducir directamente los equipos de medición (termómetro o sonda) en el cuerpo de agua.

Materiales y equipos

- Termómetro de mercurio
- Termómetro invertido
- Sonda con sensor de temperatura

Procedimiento

Las muestras en campo deben medirse directamente en la columna de agua introduciendo la sonda y procurando mantenerla siempre a la misma profundidad (25 cm por debajo de la superficie).

Para tomar la temperatura en el fondo de la columna de agua es conveniente el uso de botellas que posean termómetros invertidos, o el uso de sondas que puedan bajar hasta el lugar donde se necesita leer. Si no se dispone de estos materiales, se toma la muestra con una de las botellas de muestreo (Nansen o Niskin) y se transfiere la mayor cantidad de agua a un recipiente grande (balde, con el fin de minimizar los errores por la transferencia de calor con el ambiente), y se introduce la sonda o termómetro, se mantiene una agitación constante con movimientos circulares y se registra el valor de temperatura; esta operación debe hacerse lo más rápido posible.

Calibración

Con miras a los procesos de validación y certificación de los laboratorios ambientales, los termómetros y sensores de temperatura deben calibrarse al menos una vez al año por una institución competente, o contra termómetros certificados, siguiendo el protocolo para cada equipo y/o fabricante.

Unidades de pH

La medición del pH es uno de las actividades más importantes y de mayor frecuencia en las pruebas químicas del agua. El rango de pH para aguas naturales oscila entre 4 y 9 y la mayoría son ligeramente básicas debido a la presencia de bicarbonatos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. El pH del agua pura a 25°C es de 7, neutro.

En la actualidad la técnica más exacta, usada para la medición del pH es la potenciométrica, que se fundamenta en la medida de la diferencia de potencial experimentada en dos celdas electroquímicas (denominadas electrodos), se emplea un electrodo combinado de membrana de vidrio y uno de calomel como referencia. Los equipos actuales combinan estas dos celdas electrolíticas en un mismo sensor, y poseen programas electrónicos internos que dan la medida directa a partir de la diferencia de potencial, facilitando la lectura de este parámetro. Los medidores de pH (pHmetro) modernos poseen un mecanismo electrónico que compensa automáticamente la medida con respecto a la temperatura, mostrando de esta forma el valor real de pH a la temperatura de medición.

Alcance y Aplicación

Este método es aplicable a todo tipo de aguas naturales, efluentes industriales y domésticos. Su precisión viene dada por el equipo utilizado para la determinación; existen pHmetros que permiten mediciones con ± 0.001 unidades, y para su calibración requieren de cinco puntos o estándares. Los más utilizados dan una precisión de ± 0.01 unidades, y se calibran con tres puntos (pH 4.00 , 7.00 y 10.00).

Toma de muestra, almacenamiento y preservación

La medición del pH en muestras ambientales también debe ser una labor realizada in situ. El mejor procedimiento para medir este parámetro es introducir el sensor en el cuerpo de agua; si esto no es posible (como para aguas profundas), se puede recolectar la muestra con una de las botellas de muestreo (Nansen o Niskin), transferirla luego a una botella de polietileno completamente llena (250 – 500 ml), taponarla y almacenarla en la oscuridad y a baja temperatura hasta el momento de la lectura (WTW, 1997). Si la lectura no se puede realizar en el momento del muestreo se deben mantener las botellas en la oscuridad, evitando el intercambio con la atmósfera, sobre todo si se trata de aguas de alta pureza o que no estaban en equilibrio con esta. El tiempo de almacenamiento está condicionado a lo que demore el transporte de la muestra desde el sitio de muestreo al laboratorio; este tiempo debe ser el menor posible tratando de no superar un par de horas.

Materiales y equipos

- pH-metro
- Electrodo
- Beakers de 50 ml
- Unidad de agitación magnética
- Barras magnéticas de agitación, recubiertas con teflón
- Soporte metálico
- Agua destilada
- Frasco lavador
- Beaker grande (1000 ml)

Reactivos

Soluciones Buffer, pH: 4.01, 7.00 y 10.01, de cualquier marca certificada disponible en el mercado.

Procedimiento

Muestras en laboratorio:

- Calibrar el equipo, tal como se describe en el numeral 2.5
- Enjuagar completamente el electrodo con agua destilada y luego con muestra
- Traspasar una buena cantidad de muestra (aprox. 50 ml) a un erlenmeyer previamente purgado
- Colocar una barra magnética y mantener agitación suave para lograr una medición más precisa
- Introducir el electrodo en la muestra
- Esperar a que establezca la lectura en el display del equipo, aproximadamente 30 segundos, para registrar el pH de la muestra
- Sacar el electrodo y enjuagarlo con agua destilada y colocar su respectivo protector del bulbo.

Muestras en campo:

Las muestras en campo pueden medirse directamente en la columna de agua procurando mantener siempre la sonda a la misma profundidad (25 cm por debajo de la superficie). Las muestras extraídas del fondo de la columna, se transfieren de la botella de muestreo a un recipiente (beaker), se introduce la sonda, se mantiene una agitación constante con movimientos circulares y se registra el valor del pH; esta operación debe hacerse lo más rápido posible.

Calibración

- El equipo debe calibrarse diariamente antes de efectuar las mediciones, de la siguiente manera:
- Seleccionar dos buffers cuyo rango de pH comprenda el valor esperado del pH de la muestra; el primero debe ser cercano al punto isopotencial del electrodo (pH 7) y el segundo, al pH esperado de la muestra (por ejemplo pH 4 o pH 10)
- Enjuagar el electrodo con agua destilada y luego con solución buffer pH 7
- Colocar el electrodo en el frasco que contiene la solución buffer pH 7
- Introducir una barra magnética y mantener agitación suave
- Esperar por lo menos 30 segundos y proceder de acuerdo con el Manual de Operación del Equipo
- Repetir los cuatro últimos pasos, pero utilizando el segundo buffer y operar como se describe en el manual del equipo
- Si todas las etapas son realizadas perfectamente, el valor de la pendiente del equipo estará entre el 92 y 102% y se podrá proceder a la medición de pH.

Recomendaciones

Se debe determinar el pH de las aguas in situ, de modo que no se alteren los equilibrios iónicos debido al transporte o a una permanencia prolongada de las muestras en los frascos

Salinidad

El conocimiento de la salinidad es fundamental en estudios oceanográficos, pues es necesario para la determinación de corrientes y la identificación de masas de aguas. En estudios ambientales es un factor importante porque puede significar la presencia o no de organismos y peces. Martín Knudsen, en 1901, la definió como el número total de gramos de material sólido disuelto en un kilo de agua de mar. Cuando el carbonato ha sido convertido en óxido, el bromo y el yodo han sido reemplazados por cloro y toda la materia orgánica ha sido completamente oxidada, después de secar la muestra a una temperatura de 480°C (Margalef, 1982). La salinidad se puede calcular a partir de la conductividad, el resultado es numéricamente menor que el residuo filtrable y se reporta usualmente como gramos por Kg o partes por mil (psu ó ‰). La mayor parte de las sales disueltas en el agua de mar están en forma de halogenuros, que, a excepción del flúor, se determinan globalmente por argentimetría. La salinidad se puede determinar a partir de la conductividad eléctrica, gravedad específica o con equipos tales como el salinómetro de inducción o el refractómetro; de todos, el menos preciso es este último. Actualmente en la mayoría de laboratorios se mide por medio de la conductividad, la cual se define como la capacidad que tiene una sustancia de transportar electrones (conducir electricidad); en el agua, esta capacidad se ve influenciada por la cantidad de sales disueltas y la temperatura. Esto significa que a mayor contenido de sales, mayor conductividad; de esta forma, se puede

emplear esta propiedad para medir el contenido de sales en una muestra de agua. Hoy en día existen equipos que miden la conductividad y la temperatura de una muestra de agua, y calculan la salinidad a través de programas electrónicos internos. Si no se dispone de un equipo de estos, también se puede determinar con un conductímetro, un termómetro y haciendo uso del algoritmo reportado en “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. La ecuación para la conductividad relativa a la temperatura t (R_t) puede ser tomada de «Specific Conductance: Theoretical considerations and application to analytical quality control» por R.L. Miller, W.L. Bradford, y N.E. Peters. En los salinómetros de inducción se genera un campo eléctrico que induce una corriente eléctrica a través de una bobina por la que circula el fluido; esta corriente generada es proporcional a la salinidad de la muestra, De esta manera se emplea dicha propiedad para medir la concentración de sales disueltas en un líquido.

Alcance y aplicación

El método conductimétrico es aplicable a todo tipo de aguas naturales, especialmente de mar. También es aplicable a efluentes industriales y domésticos. Su precisión viene dada por el equipo utilizado para la determinación, generalmente salinómetros - conductímetros, que permiten mediciones con $\pm 0.1\%$. Existen equipos como los salinómetros de inducción que tienen una precisión de $\pm 0.0003\%$

Toma de muestra, almacenamiento y preservación

De la botella Nansen o Niskin la muestra se pasa a una botella de polietileno de 500 ml previamente purgada y se tapa para prevenir la evaporación. La lectura se realiza una vez llegado al laboratorio, si no es posible en el mismo día, la muestra debe refrigerarse a 4 o C sin sobrepasar los siete días de almacenamiento.

Materiales y equipos

- Salinómetro –conductímetro o salinómetro de inducción
- Beakers

Reactivos

Agua estándar de mar de 35 ‰ Soluciones de KCl

Procedimiento

Las muestras en campo pueden medirse directamente introduciendo la sonda en la columna de agua y procurando sumergirla siempre a la misma profundidad (25 cm por debajo de la superficie). Para muestras extraídas del fondo de la columna, se transfiere de la botella de muestreo a una botella de polietileno; en el momento de realizar la lectura se introduce la sonda en la botella, se mantiene una agitación constante con movimientos circulares y se registra el valor de la salinidad y la conductividad.

Calibración

La calibración se efectúa a partir de agua de mar estándar de 35 partes por mil de salinidad, si el equipo es conductímetro – salinómetro; para la calibración se pueden emplear estándares de conductividad comerciales o soluciones de KCl de concentración conocida, siguiendo las indicaciones del manual del equipo.

Cálculos

El salinómetro da directamente la medida de la salinidad en psu; en el caso de no contar con este equipo y disponer sólo de un conductímetro se recurre al algoritmo reportado en Standard Methods:

$$\text{Salinidad} = 0.008 - 0.1692 \cdot R_t^{0.5} + 25.3851 \cdot R_t + 14.0941 \cdot R_t^{1.5} - 7.0261 \cdot R_t^2 + 2.7081 \cdot R_t^{2.5} + (T - 15) \cdot (0.0005 - 0.0056 \cdot R_t^{0.5} - 0.0066 \cdot R_t - 0.0375 \cdot R_t^{1.5} + 0.0636 \cdot R_t^2 - 0.0144 \cdot R_t^{2.5}) / (1 + 0.0162 \cdot (T - 15))$$

$$R_t = C_o / 42914 / (0.6766097 + 0.0200564 \cdot T + 0.0001104259 \cdot T^2 - 0.00000069698 \cdot T^3 + 0.0000000010031 \cdot T^4)$$

$$C_o = C_e \cdot (1 + 0.0184 \cdot (T - 25))$$

R_t = Conductividad relativa a la temperatura de la muestra

C_e = Conductividad específica a 25°C

C_o = Conductividad a la temperatura de la muestra

TRANSPARENCIA O TURBIDEZ

La turbidez en el agua es causada por material suspendido orgánico o inorgánico como arcilla, arena, limos, compuestos orgánicos solubles coloreados, plancton y otros organismos microscópicos. La transparencia puede ser medida in situ o en laboratorio. Para la medición en el laboratorio, se determina la turbidez por medio de métodos tales como el nefelométrico y el visual (APHA, 1981). En condiciones de campo, un estimativo de la turbidez del agua es el obtenido con la aplicación del disco Secchi.

Materiales y equipos

Disco Secchi: disco de 20 cm de diámetro, dividido en 4/4, dos de ellos de color negro y los otros dos blancos, en forma alternada.

Peso o lastre

Procedimiento

Sumergir el disco en el agua, mantenerlo vertical con la ayuda de un peso, anotar el valor de profundidad a la cual desaparece para el observador. La medición se debe hacer lo más verticalmente posible, y es preferible realizar las mediciones entre 10:00 am y 2:00 pm.

SÓLIDOS

El término “sólidos” se refiere a la materia sólida suspendida o disuelta en el agua o en sus desechos. Los sólidos pueden afectar adversamente la calidad de las aguas en varias formas: aguas con alto contenido de sólidos son menos agradables para el gusto humano y pueden inducir a una reacción fisiológica desfavorable en el consumidor. Aguas altamente mineralizadas también son poco aptas para muchas aplicaciones industriales, por estas razones un límite de 500 mg/l de sólidos es deseable para aguas potables. Las aguas altamente mineralizadas son inútiles para muchas aplicaciones industriales; y las que poseen altos contenidos de sólidos disueltos pueden ser estéticamente insatisfactorias para propósitos como el baño (APHA, 1998).

Los sólidos totales son el material residual resultante en un recipiente luego de la evaporación de una muestra y su subsecuente secamiento en un horno a temperatura definida y constante; es decir, representan la suma de los sólidos disueltos o no retenidos a través de un filtro y los sólidos no disueltos o retenibles por filtración. Por tal razón, los diferentes tipos de sólidos son definidos arbitrariamente por el técnico al momento del análisis, según el método usado para su determinación.

Los resultados para sólidos totales, volátiles y fijos están sujetos a errores considerables, por pérdida de compuestos volátiles durante la evaporación de CO₂ y minerales volátiles durante la calcinación. Los resultados de muestras que contengan aceites o grasas pueden ser de valores cuestionables por la dificultad en el secado a peso constante en un tiempo razonable. En aguas altamente mineralizadas con significantes contenidos de calcio, magnesio, cloruros y/o sulfatos pueden ser higroscópicos y requerir prolongados tiempos de secado; con la desventaja de ganar rápidamente peso durante la operación de pesado.

El analista debe seleccionar la temperatura que mejor se ajuste a la muestra. En cualquier caso deberá informarse la temperatura de secado.

Los envases plásticos son satisfactorios para la preservación de las muestras, las cuales deberán ser analizadas rápidamente para minimizar la posibilidad de cambios físicos o químicos durante el almacenaje. Deben excluirse partículas no representativas tales como restos de madera, organismos o materiales fecales presentes en la muestra.

Alcance y aplicación

Los métodos que se describen a continuación son aplicables a todo tipo de aguas naturales, efluentes industriales y domésticos; con los inconvenientes expuestos anteriormente. La precisión de los mismos está relacionada con el proceso de pesaje, por lo tanto, es aconsejable utilizar una balanza analítica que de +/- 0.0001 g de precisión, aunque en el mercado ya es fácil conseguirlas de +/- 0.00001 g.

SÓLIDOS TOTALES A 103 - 105°C

Una muestra bien mezclada se evapora en una cápsula secada a peso constante en una estufa a 103 - 105 °C; el incremento de peso de la cápsula vacía representa el residuo total. Aunque en muestras de aguas residuales los resultados pueden no representar el peso real de sólidos disueltos y suspendidos, esta es una determinación útil en plantas de control.

Precisión del método

Análisis por duplicado de 41 muestras de agua y aguas de desecho fueron hechas encontrándose una desviaciones estándar de las diferencias de 6.0 mg/l (APHA, 1998)

Toma de muestra, almacenamiento y preservación

De la botella Nansen o Niskin se llena un frasco de vidrio o polietileno con la muestra; de este mismo se puede extraer submuestras para la determinación de todos los sólidos (totales, suspendidos y volátiles); la cantidad recolectada debe ser la suficiente para permitir tal fin. Hay que tener precaución en el muestreo de aguas con alto contenido de sólidos sedimentables; la forma alargada de las botellas muestreadoras y un flujo muy lento para extraer la muestra por la llave, facilitan la sedimentación de los sólidos provocando diferencia en este parámetro entre las primeras y las últimas botellas receptoras que se llenan. La muestra debe transportarse refrigerada al laboratorio a 4°C. Si el análisis no se

puede realizar de inmediato se debe almacenar refrigerada por un periodo no superior a siete días. Antes de realizar el análisis se debe homogenizar la muestra agitándola fuertemente.

Materiales y equipos

Cápsulas de porcelana de 100 ml Mufla con rango de temperatura (T° ambiente - 1100°C)
 Horno con rango de temperatura (T° ambiente - 250 +/- 5 °C) Estufa de secado Desecador
 Balanza analítica (+/- 0.0001g)

Procedimiento

- Colocar una cápsula de porcelana limpia en una mufla a ignición a 550 °C por una
- Enfriar, desecar, pesar y guardar la cápsula en un desecador hasta ser utilizada. • Transferir un volumen conocido de la muestra a la cápsula (50 ml) y evaporar a sequedad en un horno de secado a una temperatura de 98 °C para evitar ebullición y salpicaduras; elegir un volumen de muestra que produzca un residuo mínimo de 25 a 250 mg. Este volumen puede estimarse a partir de la conductividad; si es necesario, se pueden adicionar cantidades sucesivas de muestras a la misma cápsula • Mantener durante una hora a 103 - 105 °C una vez evaporada • Enfriar el recipiente en un desecador y posteriormente pesar
- Repetir el ciclo de secado a 103 - 105 °C, enfriando, desecando y pesando hasta obtener un peso constante o hasta que la pérdida de peso sea menor que el 4% del peso previo

Cálculos

Los sólidos totales se calculan como:

$$\text{Sólidos (g/l)} = (A - B) \times 1000 / \text{ml (muestra)}$$

A = Peso cápsula más la muestra (g)

B = Peso cápsula (g)

Recomendaciones

Se deben excluir partículas grandes flotantes o aglomeradas sumergidas de materiales no heterogéneos en la muestra, y dispersar la grasa o el aceite flotante visible con un agitador antes de retirar una porción de muestra para el análisis.

SÓLIDOS TOTALES EN SUSPENSIÓN (SECO A 103 – 105 °C)

Los sólidos totales en suspensión son el material retenido sobre un filtro estándar después de la filtración de una muestra bien mezclada de agua. Estos sólidos son secados a 103 - 105 °C. Si el material suspendido se atasca en el filtro prolongando el tiempo de filtración, puede ser necesario incrementar el diámetro de los filtros o decrecer el volumen de muestra. Para obtener un estimativo de los sólidos en suspensión se puede calcular la diferencia entre los sólidos totales y los filtrables (disueltos) totales.

Precisión del método

En estudios hechos sobre dos analistas en cuatro sets de 10 determinaciones cada uno, la desviación estándar fue 5.2 mg/l (coeficiente de variación 33%) a 15 mg/l, 24 mg/l (10%) a 242 mg/l, y 13 mg/l (0.76%) a 1707 mg/l. Así mismo, se hicieron análisis por duplicado de

50 muestras de agua y aguas de desecho, encontrándose una desviación estándar de las diferencias de 2.8 mg/l. (APHA, 1998).

Toma de muestra, almacenamiento y preservación

Materiales y equipos

Filtro (Millipore) o de fibra de vidrio

Equipo de filtración

Horno con rango de temperatura (T° ambiente -
250 +/- 5 °C)

Estufa de secado

Desecador

Balanza analítica (+/- 0.0001g)

Reactivos

Caolín

Agua desionizada

Procedimiento

Preparación del filtro

- Colocar el filtro en un equipo de filtración y aplicar vacío
- Lavar con 3 porciones sucesivas de 20 ml de agua destilada
- Secar durante una hora a 103 - 105 °C hasta obtener peso constante
- Colocar en desecador durante 30 minutos
- Pesar el filtro antes de usarlo

Tratamiento de la muestra

- Colocar el filtro en el equipo de filtración y pasar un volumen conocido (ml) de muestra, aplicando vacío
- Enjuagar el embudo y el filtro con agua destilada
- Remover y secar el filtro en un horno a 103 - 105 °C
- Llevarlo al desecador durante 30 minutos y pesar hasta alcanzar peso constante

Nota: Para muestras con altos contenidos de sales disueltas es necesario enjuagar el filtro con agua destilada para evitar problemas durante la pesada.

Calibración

Este método es necesario validarlo con miras a la acreditación de los laboratorios ambientales, para tal fin se evalúa el porcentaje de recuperación a partir de muestras con concentración conocida de caolín.

Cálculos

El contenido de sólidos suspendidos totales se calcula como:

$$\text{SST en mg/l} = (A - B) \times 10 / \text{ml (muestra)}$$

$$A = \text{Peso filtro + residuo (g)}$$

$$B = \text{Peso filtro (g)}$$

SÓLIDOS FIJOS Y VOLÁTILES TOTALES A 550°C

Los componentes fijos y volátiles de los sólidos totales pueden ser determinados por ignición de la muestra a 550 +/- 25 °C. Esta determinación ofrece una aproximación de la cantidad de materia orgánica presente en la fracción sólida del desecho.

Precisión del método

Los errores negativos pueden ser producidos por pérdida de materia volátil durante el secado. En estudios realizados por tres laboratorios sobre cuatro muestras y 10 réplicas, la desviación estándar fue de 11 mg/l a 170 mg/l de sólidos volátiles totales.

3.2 Materiales y equipos

Mufla con rango de temperatura (T ambiente – 1100°C)

Horno con rango de temperatura (T ambiente – 250 +/- 5 °C)

Balanza analítica (+/- 0.0001 g)

Equipo de filtración

Cápsulas de porcelana de 100 ml

Desecador

3.3 Procedimiento

- Evaporar a 103 - 105 °C en una cápsula de porcelana un volumen conocido de muestra homogeneizada (50 ml)
- Someter a ignición el residuo obtenido hasta obtener peso constante en una mufla a 550 °C entre 15 y 20 minutos
- Dejar enfriar la cápsula parcialmente en el aire hasta que la mayor parte del calor se haya disipado y transfírala al desecador para enfriamiento total
- Una vez enfriada, pesar. Reportar como sólidos volátiles el peso perdido, y como residuo fijo total el material presente en la cápsula

3.4 Cálculos

Los sólidos volátiles se calculan como:

$$\text{Sólidos volátiles (mg/l)} = (A - B) \times 106 / \text{ml (muestra)}$$

$$\text{Sólidos fijos (mg/l)} = (B - C) \times 106 / \text{ml (muestra)}$$

$$A = \text{Peso de la cápsula más residuo antes de ignición (g)}$$

B = Peso de la cápsula más residuo después de ignición (g)

C = Peso de la cápsula vacía (g)

SÓLIDOS SEDIMENTABLES

El material sedimentable en aguas superficiales y salinas así como en desechos domésticos e industriales, puede determinarse y reportarse sobre una base de volumen (ml/l) o de peso (mg/l).

Precisión del método

La precisión de este método aún no está disponible.

Materiales y equipos

La prueba volumétrica requiere únicamente un cono de Imhoff

Horno con rango de temperatura (T ambiente -
250 +/- 5 °C)

Balanza analítica (+/- 0.0001g)

Filtro (Millipore) o de fibra de vidrio

Equipo de filtración

Estufa de secado

Desecador

Procedimiento

Por volumen

- Llenar el cono de Imhoff a la marca de un litro con una muestra bien mezclada a fondo, dejar en reposo por 45 minutos.
- Agitar ligeramente los lados del cono con una barra, dejar 15 minutos más y registrar el volumen de material sedimentado en el cono ml/l.

Nota: recuerde homogenizar bien la muestra antes de proceder a llenar el cono.

Por peso

- Determinar el contenido de sólidos en suspensión en mg/l para una submuestra (ver numeral 2.4)
- Colocar la muestra bien mezclada en un beaker de vidrio (o probeta), de no menos de 9 cm de diámetro, usar una cantidad mínima de un litro o lo suficiente para dar una profundidad de 20 cm
- Dejar reposar por una hora y sin remover el sedimento o el material flotante, sifonear 250 ml del centro del contenido a un punto medio entre la superficie del lodo sedimentado y la superficie del líquido.

- Determinar la materia suspendida en mg/l en la porción sobrenadante, como se indica en el numeral 2.4 (determinación de los sólidos en suspensión), esta es la materia no sedimentable.

Cálculos

Sólidos sedimentables (mg/l) = mg/l SS - mg/l de SNS

SS = Sólidos en suspensión

SNS = Sólidos no sedimentables

SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES A 180 °C

Los sólidos disueltos son el material que pasa a través de un filtro (de fibra de vidrio o millipore) y que quedan después de la evaporación y secado a peso constante a 180 +/-2 °C. El filtrado de los sólidos en suspensión (no filtrables) puede ser usado para la determinación de los sólidos disueltos.

Precisión del método

Análisis de 77 muestras de concentración conocida de 293 mg/l fueron hechas encontrándose una desviación estándar de las diferencias de 21,20 mg/l.

Materiales y equipos

Horno con rango de temperatura (T ambiente - 250 +/- 2 °C)

Mufla con rango de temperatura (T ambiente – 1100 °C)

Balanza analítica (+/- 0.0001 g)

Filtro (Millipore) o de fibra de vidrio

Cápsulas de porcelana de 100 ml

Equipo de filtración

Estufa de secado

Desecador

5.3 Procedimiento

Preparación del filtro

El filtro Millipore o fibra de vidrio, se prepara igual que para los sólidos en suspensión.

Preparación del recipiente para evaporación

Colocar el recipiente limpio a ignición a 550 °C por una hora, enfriarlo y guardarlo en el desecador hasta que se vaya a utilizar, pesar inmediatamente antes de usarlo.

Análisis de muestra

- Usar una muestra que produzca no más de 200 mg de residuo filtrable total (sólidos)
- Filtrar 100 ml, o más de la muestra bien mezclada al vacío a través del filtro

- Continuar la succión por cerca de tres minutos después de la filtración hasta succionar toda el agua que sea posible.
- Transferir 100 ml del filtrado a un recipiente de evaporación tarado, y evaporar a sequedad sobre un baño de vapor, secar la muestra evaporada al menos una hora en un horno a 180°C; enfriar en un desecador y pesar. Repetir el ciclo, secando hasta obtener un peso constante o hasta que el peso varíe en menos de 0.5 mg.

Cálculos

$$\text{Sólidos disueltos (g/l)} = (A - B) \times 1000 / C$$

A = Peso recipiente más residuo seco (g)

B = Peso del recipiente vacío (g)

C = Volumen de filtrado usado (ml)

NUTRIENTES

El agua marina está constituida por diversos constituyentes inorgánicos, los principales cationes son:

calcio(Ca⁺²), magnesio (Mg⁺²), sodio (Na⁺) y potasio(K⁺); los aniones principales son: ion cloruro (Cl⁻), sulfato (SO₄⁼), carbonato (CO₃⁻²) y bicarbonato (HCO₃⁻). Algunos iones de los constituyentes secundarios son los reconocidos con el nombre de nutrientes, puesto que pertenecen a algunas sales que son utilizadas por los vegetales marinos, (algas) para formar sus tejidos y tienen una significación biológica especial. Estos se presentan en el agua de mar en concentraciones variables, según la actividad biológica, y entre ellos se encuentran el fosfato (PO₄⁻³), nitrato (NO₃⁻), nitrito (NO₂⁻), silicato [Si(OH)₄] y amonio (NH₄⁺)

Los nutrientes están presentes en diferentes formas en los sistemas acuáticos y solamente las formas inorgánicas disueltas se encuentran disponibles para los productores primarios

El nitrógeno gaseoso en los océanos es aproximadamente 30 veces más abundante que la suma de sus formas inorgánicas (amonio, nitrito, nitrato). Sin embargo, el nitrógeno molecular es relativamente inerte y para ser utilizado por los organismos debe estar en formas disponibles (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻), los nitratos representan la forma más oxidada del nitrógeno inorgánico y los nitritos son las sustancias intermedias que se presentan durante el proceso de oxidación del amonio a nitratos.

Los niveles de amonio (NH₃ + NH₄⁺) se deben a la actividad biológica, principalmente.

El enriquecimiento de nutrientes debido a la entrada de materia orgánica (MO), eleva la producción de algas, fenómeno conocido como eutroficación. Algunos efectos de dicho fenómeno son el olor desagradable del agua debido a la abundancia de algas y el elevado consumo de oxígeno disuelto por parte de las bacterias en res puesta a la mayor concentración de MO, afectando a las especies acuáticas.

DETERMINACIÓN DE AMONIO (MÉTODO DEL AZUL DE INDOFENOL)

El conocimiento del contenido de amonio en agua marina es de valor considerable para el estudio del ciclo del nitrógeno en los océanos. El amonio en el mar proviene principalmente de las excreciones de animales marinos y la descomposición de compuestos orgánicos nitrogenados, provenientes a su vez de organismos muertos. Diversos seres fitoplanctónicos utilizan el amonio y lo convierten nuevamente en compuestos orgánicos nitrogenados, también puede ser oxidado por acción química, fotoquímica o bacteriana a nitrito y luego a nitrato.

Aunque en la actualidad, existen diversos métodos para determinación de amonio, el propuesto por Riley (1953) y modificado por Strickland & Parsons (1968 - 1972) es el de mayor uso y se conoce muy ampliamente como el método del azul de indofenol.

El ion amonio presente en el agua de mar reacciona en un medio citrato alcalino con hipoclorito de sodio para formar monocloroamina, la cual en presencia de fenol y nitropruciato de sodio, que actúa como catalizador, forma el azul de indofenol y un complejo de citrato con los iones Ca y Mg, eliminando así, la interferencia que estos puedan causar al precipitarse durante el análisis. La absorbancia de la solución resultante se mide espectrofotométricamente a 640 nm.

Alcance y aplicación

El método es específico para ion amonio y aplicable a todo tipo de aguas naturales. La mínima cantidad de amonio detectable en celda de 10 cm es de 0.1 ug.at.N-NH₄/l.

1.1 Toma de muestra, almacenamiento y preservación

La colección de muestras se realiza mediante el uso de botellas Niskin, Nansen u otra apropiada. De éstas, se transfiere a una botella plástica de 500 ml, previamente lavada y purgada. Normalmente, la cantidad colectada en la última botella, sirve para efectuar todos los análisis de nutrientes. Antes de proceder al análisis es necesario filtrar la muestra para evitar las interferencias por el material suspendido. Es conveniente efectuar el análisis inmediatamente después de realizada la colección; pero si esto no es posible, se deben almacenar en un sitio oscuro y congeladas a -20°C. Es preferible el uso de congelación instantánea con CO₂.

Materiales y equipos

Espectrofotómetro VIS con un rango de 400 – 900 nm

Celdas de vidrio con 10 ó 1 cm de paso óptico

Viales de 40 ml

Dosificadores o pipetas de 1 ml

Dosificadores o pipetas de 2 ml

Pipetas aforadas de 25, 10, 5, 2 y 1 ml

Probetas de 100 y 50 ml

Matraces aforadas de diferentes capacidades

Vasos de precipitado de 100 y 50 ml

Reactivos

Agua desionizada: Debe utilizarse agua recientemente desionizada para la preparación de reactivos, estándares y blancos, la cual debe almacenarse en recipiente de vidrio bien tapado. No cumplir esta precaución, conduce invariablemente a una cuantificación deficiente del amonio.

Solución de fenol: Disolver 25 g de fenol (C_6H_5OH) R.A. en 250 ml de etanol (C_2H_5OH) al 95%, guardar la solución refrigerada en frasco ámbar.

Solución de nitroprusiato de sodio [$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$]: Disolver 0.5 g de nitroprusiato de sodio en 100 ml de agua desionizada y completar a 500 ml, guardar refrigerada en botella de color ámbar (La solución es estable durante 4 semanas).

Reactivo alcalino: Disolver 100 g de citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) R.A. y 5 g de hidróxido de sodio ($NaOH$) en agua desionizada y completar a 500 ml.). Almacenar en recipiente de vidrio (La solución es estable durante varios meses).

Hipoclorito de sodio ($NaClO$): Usar una solución 1.5 N. En su defecto usar hipoclorito de sodio comercial al 12%. Solución oxidante: Mezclar 60 ml del reactivo alcalino y 15 ml de hipoclorito de sodio. Esta mezcla debe prepararse únicamente el día que se va a utilizar, los sobrantes deben descartarse. Es preciso mantener la solución tapada mientras no está en uso.

Solución estándar de amonio: Disolver 0.0535 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) grado analítico (previamente seco a $104\text{ }^\circ C$ durante dos horas), en 100 ml de agua desionizada. Adicionar 50 μl de cloroformo como preservante y almacenar refrigerada; la solución bien sellada es estable por varios meses. La concentración de esta solución es de 10000 $\mu g \cdot at / l$.

Procedimiento

- Filtrar la muestra de ser necesario antes de proceder al análisis
- Adicionar 25 ml de muestra en un vial de 40 ml
- Adicionar 1 ml de solución de fenol, agitar
- Agregar 1 ml de nitroprusiato de sodio, agitar
- Adicionar 2.5 ml de solución oxidante y agitar
- Mantener los viales cubiertos con papel aluminio o tapados y en la oscuridad, en una habitación con temperatura entre 20 y $27\text{ }^\circ C$ durante una hora
- Leer la absorbancia a 640 nm para todas las muestras
- Calcular la concentración de amonio
- Con cada conjunto de muestras se debe montar un blanco y una muestra patrón de 3.0 $\mu g \cdot at / l$ (cuando se usa celda de 10 cm)

Determinación del blanco

Siga el método descrito para la muestra usando 25 ml de agua desionizada.

Calibración

Stock secundario. Medir 1 ml de la solución patrón y llevar a 100 ml con agua desionizada; la concentración de esta nueva solución es de 100 $\mu\text{mol/l}$

Tomar 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 y 1.25 ml del stock secundario y completar a 25 ml, con agua desionizada; las concentraciones de estas soluciones son 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 $\mu\text{g.at.N/l}$ respectivamente, o seleccionar concentraciones que estén en el rango de trabajo de las muestras.

Aplicar el proceso descrito para la muestra y el blanco

Deberá aplicarse una regresión lineal a los resultados y calcular la concentración de la siguiente forma. Determine la pendiente (m) y el intercepto (b) de la curva de calibración. $[Y = mX+b]$.

$$\text{Abs} = C * m + b$$

Y = Abs = Valor de la absorbancia del estándar

X = C = Concentración del estándar ($\mu\text{g.at.N/l}$)

b = Intercepto

Nota:

- La linealidad se mantiene hasta los 40 $\mu\text{moles/l}$
- La calibración también se puede trabajar con soluciones patrón preparadas con agua de mar natural pobre en amonio

Cálculos

De la curva de calibración se obtiene directamente la concentración de la muestra, así:

$$C = (\text{Abs} - b)/m$$

C = Concentración de la muestra en $\mu\text{g.at.N/l}$

Abs = Absorbancia de la muestra corregida

(menos la absorbancia del blanco)

b = Intercepto

m = Pendiente de la curva de regresión

Recomendaciones

- Todo el material de vidrio a ser utilizado debe lavarse con ácido clorhídrico diluido al 5% y enjuagarse con agua desionizada recientemente obtenida
- Bajo ninguna circunstancia se debe abrir un frasco que contenga amoniaco cuando se esté efectuando el análisis de amonio
- La boca de los viales debe cubrirse con papel de aluminio, o mantenerse tapada para reducir la contaminación de amoniaco atmosférico
- Se deben elaborar por lo menos dos blancos de reactivos sobre agua desionizada, para hacer la corrección correspondiente a las muestras

- Es bueno mantener apartados los materiales y pipetas que se utilizan para esta prueba ya que fácilmente pueden resultar contaminados con los reactivos usados en otros análisis
- Todos los erlenmeyers deben protegerse de la luz para evitar sobreproducción del azul por alta intensidad lumínica
- Diariamente debe leerse entre las muestras un patrón de 3.0 $\mu\text{g.at/l}$ para mantener estadísticamente controlado el método mediante el registro en una carta de control.

DETERMINACIÓN DE NITRITOS

Los nitritos representan una forma intermedia en el ciclo del nitrógeno; pueden estar presentes en las aguas como resultado de la degradación biológica de las proteínas o provenir de otras fuentes. La mayoría de los métodos para la evaluación de iones nitrito se basan en la clásica reacción de Griess (1879) modificada por Llosvay (1889), mediante la cual se convierte ácido nitroso en una tintura fuertemente coloreada, empleando una amina aromática primaria para diazotar el ion nitrito, acoplado posteriormente el ion diazo resultante con otra amina aromática en una reacción que lleva a la formación de un compuesto azo rosado, cuya absorbancia es proporcional a la cantidad de nitrito inicialmente presente. Las combinaciones de aminas que resultan en compuestos azo con absorbancias suficientemente altas para permitir su aplicación en el análisis de las cantidades traza en que se encuentra normalmente el nitrito en el agua de mar, son muy pocas. Los procedimientos empleados inicialmente consistían en modificaciones de Griess-Llosvay, donde se utilizaba ácido sulfanílico para la diazotación y la 1-naftilamina para el acoplamiento. La más apropiada de estas modificaciones es la indicada por Barnes (1959), que se basa en el procedimiento desarrollado por Rider & Mellon (1946). El uso de la anterior combinación de reactivos ha sido desechado para evitar el riesgo de trabajar con la potencialmente carcinógena 1-naftilamina por haberse encontrado el método de la sulfanilamida y diclorohidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina que da mejores resultados. Este método fue desarrollado por Shinn (1941) y modificado por Bendschneider y Robinson (1952); actualmente es el de mayor aceptación por la comunidad de laboratorios oceanográficos. En principio el nitrito NO_2^- es determinado a través de la formación de un compuesto azo rojo producido a un pH de 2 a 2.5, acoplado sulfanilamida diazotizada con N-(1-naftil)etilendiamina dicloruro (NED dicloruro). La absorbancia de la solución es medida a 543 nm para su posterior cuantificación.

Alcance y aplicación

El método es aplicable a todo tipo de aguas, especialmente de mar, pero puede presentar problemas con aguas coloreadas. La reacción colorimétrica es específica para iones nitrito, sin embargo, pueden causar interferencias los iones Cu^{2+} en concentraciones mayores de 0.5 mg/l y los iones sulfuro en concentraciones superiores a 60 μg de S^{2-}/l . La mínima cantidad de nitrito detectable por este método, usando celda de 10 cm es de 0.01 $\mu\text{g.at.N NO}_2^- / \text{l}$.

2.2 Materiales y equipos

Espectrofotómetro VIS, con rango espectral de 400-900 nm

Celdas de 10 ó 1 cm de paso óptico

Viales de 40 ml

Dosificadores o pipetas de 1 ml

Pipetas aforadas de 25, 10, 5, 2 y 1 ml

Probetas de 100 y 50 ml

Matraces aforadas de diferentes capacidades

2.3 Reactivos

Solución de sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$): Disolver 2.5 g de sulfanilamida R.A. en 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y añadir 150 ml de agua destilada, mezclar y completar a 250 ml, guardar en un frasco ámbar. Esta solución es estable por varias semanas en oscuridad.

Solución de diclorhidrato de N-(1-naftil) etilendiamina ($C_{12}H_{16}Cl_2N_2$): Disolver 0.5 g de reactivo puro en agua destilada y completar a 500 ml, almacenar en un frasco ámbar. La solución es estable por un mes. Debe renovarse cuando desarrolle una coloración café.

Estándar de nitrito: Disolver 0.0690 g de nitrito de sodio ($NaNO_2$) previamente seco a $105^{\circ}C$ por dos horas en agua destilada y completar exactamente a 100 ml. Almacenar en botella oscura con 50 μ l de cloroformo como preservativo. La concentración de esta solución es de 10000 μ g.at/l.

2.4 Procedimiento

- Depositar en los viales de reacción, 25 ml de cada muestra de agua filtrada
- Agregar a cada frasco 0.5 ml de la solución de sulfanilamida. Mezclar y dejar en reposo entre 2 y 8 minutos
- Adicionar 0.5 ml de solución de N-(1-naftiletildiamina) y mezclar
- Dejar en reposo mínimo 10 minutos para empezar a medir la absorbancia de las muestras a una longitud de onda de 543 nm
- Con cada conjunto de muestras se debe montar un blanco y una muestra patrón de 1.0 μ g.at/l (cuando se usa celda de 10 cm)

Determinación del blanco

Siga el método descrito para la muestra usando 25 ml de agua desionizada

2.5 Calibración

- Stock secundario: Medir 1.0 ml de la solución patrón y llevar a 100 ml con agua desionizada, la concentración de esta nueva solución es de 100 μ mol/l

- Tomar 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 y 1.25 ml de la solución secundaria y completar a 25 ml, con agua desionizada en balones aforados; las concentraciones de estas soluciones son 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 $\mu\text{g.at.N/l}$ respectivamente, o seleccionar concentraciones que estén en el rango de trabajo de las muestras

- Aplicar el proceso descrito para la muestra y el blanco.

Aplique una regresión lineal a los resultados y calcule la concentración de la siguiente forma. De Determine la pendiente (m) y el intercepto (b) de la curva de calibración.

$$[Y = mX+b]. \text{ Abs} = C * m + b$$

Y = Abs = Valor de la absorbancia de la muestra

X = C = Concentración de los estandare

($\mu\text{g.at.N/l}$)

b = Intercepto

2.6 Cálculos

De la curva de calibración se obtiene directamente la concentración de la muestra, así:

$$C = \text{Abs} - b / m$$

C = Concentración de la muestra en $\mu\text{g.at.N/l}$

Abs = Absorbancia de la muestra corregida (menos la absorbancia del blanco)

b = Intercepto

m = Pendiente de la curva de regresión

Recomendaciones

- Diariamente deberá leerse un blanco de reactivos y un patrón de 1.0 $\mu\text{g.at/l}$ entre las muestras para mantener estadísticamente controlado el método mediante el registro en una carta de control
- Se recomienda mantener el ambiente en un rango de 15 – 25°C
- El desarrollo de la coloración se completa a los 10 minutos y permanece constante por lo menos dos horas, después de los cuales puede haber alteración.

Determinación de nitrato por espectrometría ultravioleta

La medida de la absorción UV a 220 nm permite una rápida determinación de NO_3^- . Como la materia orgánica también puede absorber a 220 nm y NO_3^- no absorbe a 275 nm, una segunda medición hecha a 275 nm puede ser usada para corregir el valor de NO_3^- . La extensión de esta corrección empírica está relacionada con la naturaleza y la concentración de la materia orgánica (MO) y puede variar de un agua a otra. Consecuentemente, este método no es recomendable si se requiere una corrección significativa en la absorbancia por MO, pero puede ser útil en el monitoreo de NO_3^- en cuerpos de agua con un tipo de materia orgánica constante.

Los factores de corrección para MO pueden ser establecidos por el método de adición en combinación con el análisis del contenido de NO₃⁻ original por otro método. La filtración de la muestra se requiere para evitar interferencias con partículas suspendidas. La acidificación con HCl 1N es diseñada para prevenir las interferencias de concentraciones de hidróxido o carbonato superiores a los 1000 mg CaCO₃/l, los cloruros no tiene efecto sobre la determinación.

Adicional a la materia orgánica disuelta, los surfactantes, NO₂⁻, y Cr⁶ y varios iones inorgánicos que normalmente no se encuentran en el agua natural como los cloritos y cloratos pueden causar interferencias.

Alcance y aplicación

Esta técnica es útil sólo para muestras que tienen bajos contenidos de materia orgánica, por ejemplo, aguas naturales sin contaminación y suministros de agua potable. Las curvas de calibración de NO₃⁻ siguen la ley de Beer hasta los 11 mg N/l (APHA, 1998). La precisión del método aún no está disponible

4.2 Materiales y equipos

Espectrofotómetro UV- VIS para usar a 220 y 275 nm

Celdas de cuarzo de 1 ó 10 cm de paso óptico

Viales de 40 ml

Balones aforadas de diferentes capacidades

Probetas de 100 y 25 ml

Dosificadoras o pipetas de 1 ml

Frasco lavador

4.3 Reactivos

Agua libre de nitratos: Usar agua bidestilada, o desionizada de alta pureza para preparar todas las soluciones y diluciones requeridas.

Solución de ácido clorhídrico 1N (HCl): Diluir 85 ml de ácido clorhídrico concentrado con agua

desionizada y completar un litro.

Solución estándar de nitrato: Disolver 0.7218 g de Nitrato de Potasio (KNO₃) calidad reactivo (previamente seco a 104°C durante 24 horas), en 1000 ml de agua destilada; 1.00 ml = 100 µg NO₃⁻ - N.

Preservar con 2 ml de CHCl₃. La solución es generalmente estable en ausencia de evaporación por lo menos 6 meses.

4.4 Procedimiento

Tratamiento de muestras

- En un erlenmeyer de 100 ml, depositar 50 ml de muestra filtrada y adicionar 1 ml de HCl y agitar vigorosamente

- Leer las absorbancias de las muestras contra una celda con agua bidestilada. Usar la longitud de onda de 220 nm para obtener la lectura de NO₃⁻ y a 275 nm para determinar las interferencias debidas a materia orgánica disuelta
- Con cada conjunto de muestras se debe montar un blanco y una muestra patrón de 3 mg.NO₃⁻-N/l

Determinación del blanco

Llevar a cabo el proceso de análisis usando 50 ml de agua bidestilada en lugar de muestra. Medir las absorbancias usando la misma celda que para las muestras y restar el valor del blanco para cada concentración de muestra.

4.5 Calibración

- Stock secundario. Medir 100.0 ml de la solución patrón y llevar a 1000 ml con agua bidestilada; la concentración de esta nueva solución es de 10.0 ug NO₃⁻ - N/l. Preservar con 2 ml de CHCl₃
- Preparar una curva de calibración entre el rango de 0 – 7 mg NO₃⁻ - N/l ; diluyendo a 50 ml los siguientes volúmenes de solución stock secundario: 0, 1.0, 2.0, 4.0, 7.0,... 35.0 ml
- Tratar los estándares de NO₃⁻ de la misma manera que las muestras

Aplicar una regresión lineal a los resultados y calcular la concentración de la siguiente forma: Determinar la pendiente (m) y el intercepto (b) de la curva de calibración

$$[Y = mX+b]$$

y corregir la absorbancia de los estándares restando dos veces la absorbancia leída a 275 nm a la lectura de absorbancia de 220 nm.

$$\text{AbsCOR} = C * m + b$$

$$\text{AbsCOR} = \text{Abs}_{220} - 2 * \text{Abs}_{275}$$

$$\text{Abs}_{220} = \text{Absorbancia leída a 220 nm}$$

$$\text{Abs}_{275} = \text{Absorbancia leída a 275 nm}$$

$$Y = \text{AbsCOR} = \text{Valor de la absorbancia corregida para el estandar}$$

$$X = C = \text{Concentración del estandar en mg NO}_3^- \text{ - N/l}$$

$$b = \text{Intercepto}$$

Cálculos

De la curva de calibración se obtiene directamente la concentración de la muestra, usando las absorbancias corregidas de las mismas.

$$C = \text{AbsCOR} - b/m$$

$$C = \text{Concentración de la muestra en mg}$$

$$\text{NO}_3^- \text{ - N/l}$$

AbsCOR = Absorbancia de la muestra corregida

$(Abs_{220} - 2 * Abs_{275})$

b = Intercepto

m = Pendiente de la curva de regresión

Recomendaciones

Si el valor de corrección es 10% mayor que la lectura a 220 nm no utilice este método.

DETERMINACIÓN DEL FÓSFORO REACTIVO

El fósforo se encuentra en el agua en una diversidad de formas disueltas y particuladas. En el mar, los iones fosfato junto con los nitritos, son factor limitante para el crecimiento del plancton en los océanos. Todos los métodos para evaluación de iones fosfato en agua de mar dependen de la formación de un complejo de fosfomolibdato y de la subsiguiente reducción a un compuesto azul, cuya intensidad se mide espectrofotométricamente. La diferencia entre los diferentes métodos se basa en la utilización del reactivo reductor, algunos autores utilizan solución de cloruro estañoso y otros ácido ascórbico.

El método del ácido ascórbico fue desarrollado por Murphy y Riley (1952) y es el recomendado por Strickland & Parsons (1972) y FAO (1975). Este método es superior al del cloruro estañoso porque el error por la salinidad es insignificante y el color desarrollado por el complejo es más estable y ha sido adoptado por la mayoría de laboratorios oceanográficos.

Los iones fosfato del agua de mar se hacen reaccionar con una solución compuesta que contiene ácido molíbdico, ácido ascórbico y antimonio trivalente que actúa como catalizador, en condiciones tales que se obtiene un pH ácido donde no hay posibilidades de formación del complejo silicomolibdato, eliminando así esta interferencia. El heteropoliácido complejo resultante se reduce in situ para dar una coloración azul, cuya absorbancia se mide espectrofotométricamente a 885 nm en celda de 10 mm.

Alcance y aplicación

Este método puede ser aplicado a aguas naturales, salinas, como también a las de origen doméstico e industrial. Con un buen espectrofotómetro y bajos blancos puede discriminarse una absorbancia de 0.002, lo que implica que la cantidad más pequeña de fosfato que se puede detectar en forma directa es de 0.03 μ moles/l (usando celda de 10 cm). Las absorbancias mantienen proporcionalidad respecto de la concentración hasta los 28 μ moles/l, lo que equivale a una absorbancia neta de aproximadamente 0.630 en una celda de 1 cm. El rango usual de concentración de fosfato en el agua de mar es de 0.03 a 5 μ moles/l.

Materiales y equipos

Espectrofotómetro VIS con rango espectral de 400- 900 nm

Celdas de vidrio de 1 ó 10 cm de paso óptico

Viales de 40 ml

Dosificadoras o pipetas de 1 y 2 ml

Probetas de 100 y 50 ml

Vasos de precipitado de 200 y 50 ml

Balones aforadas de diferentes capacidades

Reactivos

Solución heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$: Disolver 15 g de heptamolibdato de amonio grado analítico en agua destilada y completar a 500 ml, almacenar en botella plástica o de vidrio lejos de luz. La solución es estable por varias semanas.

Solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4): Mezclar 70 ml de ácido sulfúrico concentrado ($d=1.82 \text{ g/ml}$) con 450 ml de agua destilada. Dejar enfriar y almacenar en recipiente de vidrio.

Solución de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$): Disolver 10.8 gramos de ácido ascórbico en 200 ml de agua desionizada. Almacenar la solución en recipiente plástico protegido de la luz y congelar. Descongelar para uso y recongelar nuevamente. En estas condiciones la solución es estable durante semanas.

Solución de tartrato de potasio antímonilo ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb}$): Disolver 0.34 g de reactivo analítico en 250 ml de agua destilada. Si es necesario, calentar moderadamente en plancha. Almacenar bajo refrigeración en recipiente de plástico o vidrio.

La solución es estable durante meses.

Reactivo mixto: Mezclar en su orden 20 ml de solución de molibdato, 50 ml de solución de ácido sulfúrico, 20 ml de solución de ácido ascórbico y 10 ml de solución de tartrato de Sb-K; esta solución se prepara diariamente, es estable por cuatro horas.

Solución estándar de fosfato. Disolver 0.1361 g de dihidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4) (previamente seco a 104°C por dos horas), en 100 ml de agua destilada almacenar en una botella oscura con 50 μl de cloroformo. Esta solución tiene una concentración de 10000 $\mu\text{g.at/l}$ y es estable por varios meses.

Procedimiento

- Depositar en los viales de reacción, 25 ml de cada muestra de agua filtrada
- Recordar que con cada conjunto de muestras se debe montar un blanco y una muestra estándar de 3.0 $\mu\text{g at P/l}$

Agregar a cada vial 2.5 ml del reactivo mixto.

Mezclar para que se verifique la reacción, y cubrir el erlenmeyer con papel aluminio para evitar contaminación. .

- Dejar en reposo 5 minutos
- Seleccionar la longitud de onda 885 nm
- Seguidamente, registrar la absorbancia de cada una de las muestras, el estándar de trabajo y el blanco de reactivos.

Determinación del blanco

Usar agua destilada en lugar de muestra y llevar a cabo los pasos descritos anteriormente para obtener la absorbancia del blanco de reactivos.

Calibración

- Stock secundario. Medir 1.0 ml de la solución estándar y llevar a 100 ml con agua desionizada; la concentración de esta nueva solución es de 100 $\mu\text{mol/l}$.
- Tomar 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 y 1.25 ml de la solución secundaria y completar a 25 ml, con agua desionizada en balones aforados; las concentraciones de estas soluciones son 1.0 , 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 $\mu\text{g.at.P/l}$ respectivamente, o seleccionar concentraciones que estén en el rango de trabajo de las muestras.
- Aplicar el proceso descrito para la muestra y el blanco

Aplique una regresión lineal a los resultados y calcule la concentración de la siguiente forma. Determine la pendiente (m) y el intercepto (b) de la curva de calibración.

$$[Y = mX+b].$$

$$\text{Abs} = C * m + b$$

Y = Abs = Valor de la absorbancia del estandar

X = C = Concentración del estándar en $\mu\text{g.at P/l}$

b = Intercepto

5.6 Cálculos

De la curva de calibración se obtiene directamente la concentración de la muestra, así:

$$C = \text{Abs} - b / m$$

C = Concentración de la muestra en $\mu\text{g.at.P/l}$

Abs = Absorbancia de la muestra corregida (menos la absorbancia del blanco)

b = Intercepto

m = Pendiente de la curva de regresión

Recomendaciones

Leer entre 10 y 30 minutos después de haber adicionado el reactivo. Corregir la absorbancia con el blanco de reactivos (medir la turbidez, si es necesario).

La limpieza de los recipientes de vidrio es muy importante. No deben utilizarse detergentes comerciales que contengan fosfatos. Lavar el material con ácido clorhídrico diluido al 5% y enjuagar varias veces con agua destilada.

BIBLIOGRAFÍA

- Código Alimentario Argentino
- Ley PBA 11.820
- Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Diaz de Santos S.A. 1992. Madrid, España. (traducción del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17 Edition).
- Water Quality Sourcebook. A Guide to Water Quality Parameters. Autores: R.N. Mc Neely, V.P. Neimanis and L. Dwyer. Editorial: Inland Waters Directorate, Water Quality Branch. Ottawa, Canadá, 1979.
- Apuntes Química Analítica I UNLP, Capitulo 12 - Volumetria de complejos
- “Geoquímica de la sílice disuelta en el acuífero pampeano en la vertiente sudoriental de Tandil” Daniel E. Martínez - Margarita Osterrieth. Conicet 2000
- Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos- instituto de investigaciones marinas y costeras- José Benito Vives De Andrés- INVEMAR vinculado al Ministerio de Ambiente, Vivienda y desarrollo Territorial Programa Calidad Ambiental Marina-CAM
- Cuencas del arroyo El Pescado y Del Gato en los partidos de La Plata, Berisso y Ensenada. Bazán, José Manuel -2011.
- Lineamientos Básicos “Plan de Gestión Integral de la Cuenca del Arroyo el Gato.- Universidad Nacional de La Plata