

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA ANALÍTICA DEL ESTUDIO DE LAS AGUAS MINERALES NATURALES Y MINEROMEDICINALES.

Autores: Margaret Suárez Muñoz, Juan Reyneiro Fagundo, Castillo, Patricia González Hernández.

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA ANALÍTICA DEL ESTUDIO DE LAS AGUAS MINERALES NATURALES Y MINEROMEDICINALES.

IV.1. Introducción.

Las hipótesis de partida a tener en cuenta en el presente capítulo son las siguientes:

- Las aguas minerales naturales y mineromedicinales poseen una composición química que depende, fundamentalmente, de las condiciones geológicas e hidrogeológicas del yacimiento.
- Como por lo general este tipo de aguas tienen una elevada mineralización y un alto contenido de gases disueltos, es necesario adaptar las técnicas analíticas convencionales para lograr resultados fiables y, siempre que sea posible, las mediciones y los análisis deben de hacerse de forma inmediata -preferiblemente junto a la propia fuente-.
- La variabilidad en el tiempo de la composición química de las aguas minerales naturales y mineromedicinales debe ser despreciable y dicha composición debe satisfacer los requerimientos establecidos en las normas cubanas.
- La acción terapéutica y beneficiosa a la salud de estas aguas no depende sólo de su composición, sino también de las técnicas de tratamiento y de las condiciones ambientales existentes en los centros donde se aplican.

IV.2. ANALISIS QUIMICO DE LAS AGUAS MINERALES NATURALES Y MINEROMEDICINALES.

El análisis de un agua mineromedicinal tiene que incluir necesariamente los valores cuantitativos de los parámetros físico-químicos y la concentración de las sustancias presentes, magnitudes necesarias para poder clasificarla inequívocamente en un grupo definido (Armijo-Castro, 1994b).

Para ello se debe realizar un correcto análisis de los componentes de dichas aguas, por lo que es fundamental una adecuada toma de muestras -se deben tomar 2 o 3 y llevarse rápidamente al laboratorio para que se inicien los análisis en las primeras 24 horas tras la toma- y la utilización de una técnica analítica apropiada.

En Cuba el análisis cuantitativo se compone de:

- 1. Determinaciones organolépticas: color, olor, sabor, turbidez.
- 2. Determinaciones físico-químicas en la fuente: conductividad, pH, Eh, temperatura.
- 3. Determinación de sustancias ionizadas:
 - Elementos mayoritarios indispensables: cloruros, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, calcio, magnesio, sodio.
 - Otros elementos mayoritarios: nitratos, potasio.
 - Elementos traza: hierro, litio, fluoruros, azufre reducido -sulfuros y sulfhidratos-.
- 4. Determinación de gases: anhídrido carbónico, sulfuro de hidrógeno y oxígeno disuelto.
- 5. Determinación de elementos no ionizados: sílice.
- 6. Determinaciones auxiliares: residuo seco, dureza, alcalinidad, acidez.
- 7. Determinación de la radioactividad –caso de ser necesario-.

Las técnicas más utilizadas en Cuba para realizar estos análisis son:

- A) Análisis gravimétrico.

En este análisis el elemento, radical o compuesto que se desea determinar, se aísla del resto de los constituyentes en forma de un compuesto poco soluble de composición definida, que se separa, por filtración, determinándose el peso de la sustancia aislada o de algún derivado formado por la calcinación. La exactitud de un análisis gravimétrico depende de la insolubilidad del precipitado, de la calidad de las técnicas de separación y de la pureza del precipitado.

- B) Análisis volumétrico.

En este tipo de análisis cuantitativo, una disolución valorada reacciona directa o indirectamente con la sustancia que se trata de determinar. Como resulta fácil la medida de un volumen de líquido, los métodos volumétricos son más sencillos y rápidos y permiten trabajar con muestras más pequeñas. Las reacciones del análisis volumétrico deben ser de oxidación-reducción, neutralización, precipitación o formación de complejos y además deben ser cuantitativas, estequiométricas, rápidas y con un procedimiento fácil de manifestar el punto de equivalencia.

- C) Conductimetría.

En este tipo de volumetrías se miden las variaciones de la conductividad de la disolución a valorar, como función del volumen de reactivo añadido.

- D) Potenciometría.

Es una volumetría en la que el punto de equivalencia se determina por medio de una medida de potenciales. Las volumetrías en las que se produce un cambio capaz de traducirse en una variación del potencial de la disolución pueden realizarse por vía potenciométrica, utilizando un electrodo de referencia como potencial patrón y un electrodo indicador para captar el potencial de la disolución. La exactitud de las potenciometrías depende principalmente de la calidad de los dos tipos de electrodos.

- E) Nefelometría.

Se basa en medir la intensidad de la luz dispersada cuando un haz luminoso atraviesa un sistema disperso que contiene partículas de pequeño tamaño. La nefelometría se utiliza en la determinación de sustancias susceptibles de formar suspensiones estables y con partículas de tamaño parecido.

- F) Espectrofotometría.

También llamada absorciometría o colorimetría, consiste en determinar la absorción que sufre un rayo luminoso al atravesar una disolución o un gas. Comprende los métodos que se refieren a la medida de la absorción de la luz ordinaria y de la ultravioleta; de la intensidad de la absorción producida se deduce la concentración de la disolución. Este método se aplica a la determinación de compuestos coloreados o incoloros, cuando estos últimos se convierten en coloreados por reacción con un reactivo adecuado.

- G) Espectrometría de llama.

Esta técnica está basada en que al colocar en una llama una solución, el agua se evapora disociándose los solutos en forma de átomos o radicales. Estos productos,

excitados por aporte energético de la llama, emiten una radiación de frecuencia característica, al retornar al estado fundamental. La intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración del elemento en la solución. La determinación suele realizarse mediante lectura directa de las soluciones del agua problema, comparada con una curva de calibración calculada con tres o cuatro soluciones patrón. El método es sólo aplicable a ciertos cationes.

- H) Espectrofotometría de absorción atómica.

Cuando los átomos de un cierto elemento se excitan por la acción de la energía que les proporciona una llama, de manera semejante a lo que ocurre con la fotometría de llama, los mismos pueden absorber una radiación de frecuencia bien definida y propia del elemento. Este elemento, dispersado en forma de vapor de llama, de manera que sus átomos estén disociados, absorbe una radiación incidente de manera proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

- I) Electroodos selectivos.

Los electrodos selectivos para iones constituyen la base de una técnica analítica que proporciona mediciones directas, tanto de cationes como de aniones, así como de ciertos gases en disolución como el anhídrido carbónico, el oxígeno o el amoníaco. El fundamento de esta técnica se basa en que la diferencia de potencial existente entre un electrodo selectivo y un electrodo de referencia colocados en una solución diluida es una función de la concentración de los iones correspondientes al electrodo específico.

- J) Cromatografía iónica.

Es un método físico de separación en el que los componentes de una mezcla se separan al quedar distribuidos en dos fases, una la fase estacionaria -de gran superficie específica- y otra la fase móvil -fluido que pasa a través del lecho estacionario-. En la cromatografía iónica se utilizan resinas de intercambio iónico como fases estacionarias, en las que los iones se separan en base a sus afinidades relativas en relación con el intercambiador, siendo detectados a la salida de la columna por un sistema de detección adecuado, normalmente el de conductividad con supresión de eluyente. La fase estacionaria se dispone dentro de una columna de relleno añadiéndose la fase móvil mediante una bomba. La migración de los componentes se va produciendo poco a poco hasta que llega un momento en que éstos emergen de la fase estacionaria ya separados.

IV.3. ADAPTACIÓN DE TÉCNICAS ANALÍTICAS CONVENCIONALES.

IV.3.1. Determinación del ion sulfato.

El ion sulfato se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza en forma de sales moderadamente solubles o muy solubles, excepto las de estroncio y bario que son insolubles.

Las aguas minerales sulfatadas son aquellas que poseen una concentración mayor de 1 g/l de minerales totales disueltos, siendo el SO_4^{2-} el ion predominante. Si otros iones tales como el Cl^- o HCO_3^- están presentes en concentraciones superiores al 20 % meq/l, se denominan sulfatadas mixtas. Según los cationes más abundantes pueden ser sulfatadas sódicas, magnésicas, cálcicas o mixtas.

En la literatura especializada se indican varios métodos para la determinación analítica del ion sulfato (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Entre ellos tenemos:

- a) Método gravimétrico con combustión de residuos.

Se basa en la precipitación de sulfato de bario $-BaSO_4-$ en medio ácido utilizando cloruro de bario $-BaCl_2-$ como agente precipitante. Este método ofrece buenos resultados en aguas de baja mineralización ya que las interferencias presentes como la sílice disuelta y la materia en suspensión tienen una importancia mínima, pero en aguas de alta mineralización dichas interferencias pueden ocasionar errores en el método. Esta es la principal desventaja de este método para las aguas minerales.

- b) Método turbidimétrico.

Se basa en la precipitación del ion sulfato en un medio ácido con cloruro de bario $-BaCl_2-$, formando sulfato de bario que es determinado con un espectrofotómetro utilizándose una curva patrón para el cálculo de las concentraciones. Este método presenta como interferencia la presencia de color o de materia en suspensión.

- c) Método automatizado del azul de metiltilmol.

Se basa en la reacción del sulfato con cloruro de bario $-BaSO_4-$, en la que el exceso de bario reacciona con azul de metiltilmol formando un quelato azul. Dado que el resto de los cationes presentes en las aguas minerales $-Ca^{2+}$, Mg^{2+} , Na^+ , etc.- pueden interferir en la reacción de formación del complejo, es necesario utilizar una columna intercambiadora de iones lo que hace necesaria la utilización de un equipo analítico y de la columna.

Suárez (1998) ha evaluado un método analítico para la determinación del ion sulfato en aguas minerales cubanas basado en una modificación del método gravimétrico (Marcowicz y Pulina, 1979) y utilizando como referencia el método turbidimétrico (Capitán, 1987).

En la tabla 4 se presentan los valores de las concentraciones del ion sulfato reales y las obtenidas por Suárez (op. cit.) en los patrones utilizados en ambos métodos - volumétrico y turbidimétrico-.

Tabla 4. Resultados de la concentración real de sulfato y la obtenida por los métodos analíticos estudiados (Suárez, 1998).

Patrón	Real (meq/l)	Turbidimetría (meq/l)			Volumetría (meq/l)		
Réplicas							
I	2.92	2.86	3.05	2.86	2.92	2.92	2.92
II	12.15	12.36	12.41	12.51	12.0	13.0	12.4
III	39.1	39.8	38.5	39.24	40.0	39.0	38.0

En las tablas 5 y 6 se muestran los estadísticos más importantes de los resultados obtenidos para las concentraciones del ion sulfato $-meq/l-$ por el método turbidimétrico y volumétrico.

Tabla 5. Principales estadísticos de los resultados obtenidos para el SO_4^{2-} por el método turbidimétrico (Suárez, 1998).

Patrón	Nº de réplicas	Media (meq/l)	Desviación estándar	Coficiente variación (%)	Error relativo
I	3	2.92	0.11	3.7	0.06

II	3	12.43	0.08	0.6	0.04
III	3	39.18	0.69	1.7	0.39

Tabla 6. Principales estadísticos de los resultados obtenidos para el SO_4^{2-} por el método volumétrico (Suárez, 1998).

Patrón	Nº de réplicas	Media (meq/l)	Desviación estándar	Coefficiente Variación (%)	Error relativo
I	3	2.92	0.03	1.0	0.15
II	3	12.47	0.50	4.0	0.29
III	3	39.00	1.00	2.5	0.58

Analizando los coeficientes de variación -%-, que ofrecen una medida de la precisión del método -tablas 5 y 6-, se observa que en ambos métodos éstos son menores del límite establecido para muestras químicas -5%-, lo que indica que de forma general son métodos precisos. En particular se tiene que para el patrón de menor concentración la precisión mayor se encuentra en el método volumétrico y para los patrones de mayores concentraciones en el método turbidimétrico.

En la tabla 7 se presenta la comparación de todos los valores, tanto los reales como los hallados por ambos métodos, mediante una prueba de Duncan basada en un test de Fisher inter e intramuestras con 99% de confianza.

Tabla 7. Resultados de la prueba de Duncan en la comparación de los valores reales de SO_4^{2-} y los obtenidos por los métodos turbidimétrico y volumétrico (Suárez, 1998).

Patrones	Prueba de Duncan
I	NS
II	NS
III	NS

Esta prueba nos permite determinar si existen diferencias significativas entre los resultados. Como se puede observar, los mismos no presentan diferencias significativas lo cual nos permite evaluarlos a todos como pertenecientes a una misma población.

La exactitud es la capacidad de un método de detectar o cuantificar el valor real del analito en la muestra. Los resultados de la tabla 8 muestran que ambos métodos son muy exactos -exactitud > 90 %-.

Tabla 8. Resultados de la exactitud obtenida en la determinación del SO_4^{2-} por los métodos turbidimétrico y volumétrico (Suárez, 1998, modificado).

Método analítico	Turbidimétrico			Volumétrico		
	I	II	III	I	II	III
Exactitud (%)	100	99.81	100	100	100	99.72

IV.3.2. Determinación de los iones sodio y potasio.

En las aguas naturales de poca o mediana mineralización el contenido de los iones sodio y potasio puede calcularse como la diferencia entre aniones y cationes. Esto es válido cuando el contenido de hierro y nitratos es despreciable.

En las aguas altamente mineralizadas el cálculo por esta vía es algo impreciso. Por esto para las aguas minerales del tipo clorurada sódica, la determinación de los iones sodio y potasio es un problema analítico, puesto que la utilización de la fotometría de llama por emisión para la determinación de los mismos requiere de un ajuste para la obtención de buenos resultados.

Suárez (1998) ha evaluado un método analítico fiable para la determinación de los iones Na⁺ y K⁺ en aguas minerales cubanas basado en el uso de la fotometría de llama por emisión.

En la tabla 9 se presentan los valores de la concentración real de los iones Na⁺ y K⁺ y la obtenida por el método de fotometría de llama por emisión en los patrones utilizados.

Tabla 9. Concentración real de los iones sodio y potasio y la obtenida por el método de fotometría de llama por emisión en los patrones estudiados (Suárez, 1998).

Patrón	Real (meq/l)		Fotometría de llama (meq/l)					
			Réplicas					
	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺			K ⁺		
I	2.4	0.0	2.4	2.4	2.4	0.0	0.0	0.0
	3	5	0	6	2	7	9	6
II	13.	0.3	13.	14.	13.	0.2	0.3	0.3
	6	1	9	0	7	9	2	4
III	49.	1.1	49.	49.	49.	1.0	1.2	1.0
	3	0	6	8	3			

En la tabla 10 se muestran los estadísticos más importantes de los resultados obtenidos para la concentración de sodio y potasio -meq/l- por el método de fotometría de llama por emisión.

Tabla 10. Principales estadísticos de los resultados obtenidos para el Na⁺ y K⁺ por el método de fotometría de llama por emisión (Suárez).

Patrón	Nº de réplicas	Media (meq/l)		Desviación estándar		Coeficiente variación %		Error relativo	
		Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺
I	3	2.43	0.07	0.03	0.01	1.3	7.0	0.02	0.01
II	3	13.8	0.32	0.15	0.02	1.1	7.0	0.09	0.14
III	3	49.5	1.07	0.25	0.11	0.5	10.0	0.14	0.07

Los resultados de la tabla 10 muestran que la precisión para el Na^+ es buena - coeficiente de variación < 5%- no ocurriendo lo mismo para el ion K^+ , el cual se encuentra en solución en concentraciones mucho menores que las del Na^+ . Esto sugiere que esta metodología para la determinación de las concentraciones de los iones potasio no es precisa. La metodología utilizada (Suárez, 1998) para la determinación de las concentraciones de los iones potasio y sodio plantea que se debe trabajar rotando el quemador a 90° para disminuir la sensibilidad del equipo, pues se supone que las concentraciones de estos iones en solución sean elevadas, del orden de las del agua de mar. En este caso los patrones utilizados contienen concentraciones elevadas de iones sodio y potasio pero nunca llegan a ser del orden de las del agua de mar, lo cual puede ser la causa de los resultados obtenidos en el caso de la precisión en la determinación de las concentraciones de los iones potasio.

Por otra parte en la tabla 11 se presentan los resultados en la evaluación de la exactitud de este método para la determinación del sodio y el potasio, mostrándose que es un método exacto para el sodio y también para el potasio –en este último, excepto para el patrón I-.

Tabla 11. Resultados de la exactitud en la determinación de las concentraciones de los iones Na^+ y K^+ (Suárez, 1998).

Parámetro	Na^+			K^+		
	I	II	III	I	II	III
Exactitud (%)	100	98	99	71	97	97

En la tabla 12 se presentan los resultados de la comparación -entre los valores reales y los obtenidos analíticamente- mediante una prueba de Duncan, basada en un test de Fisher inter e intramuestras con 99% de confianza, que muestran que no hay diferencias significativas entre los valores reales y los obtenidos analíticamente.

Tabla 12. Resultados de la prueba de Duncan en la comparación de los valores reales de Na^+ y K^+ con los obtenidos por fotometría de llama por emisión (Suárez, 1998).

Patrones	Prueba de Duncan	
	Na^+	K^+
I	NS	NS
II	NS	NS
III	NS	NS

III.3.3. Conclusiones.

Los resultados de los experimentos analíticos realizados por Suárez (1998) con el objetivo de implementar las determinaciones de sulfato, sodio y potasio en aguas con alta concentración de minerales disueltos, similar a la que presentan algunas aguas minerales, han demostrado que:

- a) Con relación al ion sulfato, el método volumétrico -desarrollado por Markowicz y Pulina (1979)-, que puede ser utilizado tanto en el laboratorio como en el campo, proporciona resultados fiables, exactos y precisos, fáciles de determinar en aguas de alta mineralización, siempre que se trabaje dentro de un rango de dilución capaz de mantener

las concentraciones de este ion en solución en un rango entre 0,8-2 meq/l y se tengan en cuenta los cuidados requeridos en la manipulación.

- b) La determinación del ion sodio mediante fotometría de llama por emisión, en las condiciones en que se han realizado las determinaciones (suárez, op.cit.), aporta resultados fiables -no presentan diferencias significativas con los valores reales-, con buena exactitud y precisión. En el caso del ion potasio se ha comprobado que aunque los valores hallados por este método no se diferencian significativamente de los reales, no son precisos, llegando a no ser exactos para la muestra menos concentrada, todo lo cual se debe tener en cuenta a la hora de utilizar esta metodología para su determinación.

IV.4. EJEMPLO DE ADAPTACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS CONVENCIONALES PARA DETERMINAR LA COMPOSICIÓN QUÍMICA EN MUESTRAS DE AGUAS MINERALES NATURALES Y MINEROMEDICINALES CUBANAS.

IV.4.1. Preparación de patrones y soluciones.

En concordancia con los objetivos de este libro, y por su importancia como metodología a seguir, se exponen a continuación, a modo de ejemplo, los experimentos realizados por Suárez (1998) referentes al perfeccionamiento de algunas técnicas analíticas para la determinación fiable de la composición química de las aguas minerales cubanas. Esta autora (Suárez, op. cit.) seleccionó los métodos de análisis del anión sulfato y los cationes sodio y potasio, debido a que son los métodos con que contaba para estas determinaciones en el laboratorio del Centro Nacional de Investigaciones Científicas – CNIC- de La Habana, métodos que son apropiados para aguas de baja o mediana mineralización y no para aguas altamente mineralizadas como las de tipo mineral.

Para la realización de los experimentos se prepararon soluciones patrón con diferentes concentraciones de SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ en agua destilada. Los reactivos utilizados fueron de calidad analítica o farmacéutica de las marcas BDH, Merck, Ziegfried Zolinger, Empromaven y MediCuba.

Los estándar de calibración y las soluciones patrones fueron preparadas siguiendo la metodología que se cita en la literatura (APHA-AWWA-WPCF, 1989). Se utilizaron, entre otros, los métodos analíticos indicados por Markowicz y Pulina (1979) y Capitán (1987).

IV.4.2. Determinación del ion sulfato.

Inicialmente se prepararan patrones (Suárez, 1998) con diferentes concentraciones de ion SO_4^{2-} , partiendo de una matriz salina sintética de composición muy similar a la de las muestras de agua mineral -tipo clorurada sódica con diferentes contenidos de sulfato-.

En la tabla 13 se muestra la composición química de la matriz salina sintética utilizada.

Tabla 13. Composición química de la matriz salina sintética empleada en el SO_4^{2-} (Suárez, 1998).

Reactivo	Peso (g)	Concentración (g/l)	Elemento
NaCl	25.40	10.0	Na^+
MgCl_2	5.083	1.3	Mg^{2+}
CaCl_2	1.104	0.4	Ca^{2+}
H_3BO_3	0.026	0.0045	B^{3+}

KCl	0.722	0.38	K ⁺
SrCl ₂	0.203	0.01	Sr ²⁺
Na ₂ SO ₄	4.615	3.12	SO ₄ ²⁻

A partir de esta matriz se prepararon 3 patrones con una concentración de ion sulfato de 2,92 meq/l, 12,15 meq/l y 39,11 meq/l, que fueron evaluados tanto por el método analítico empleado como referencia –turbidimetría- como por el método analítico que se deseaba ajustar –volumétrico-. En la tabla 14 se presenta la composición química -meq/l- de estos patrones.

Tabla 14. Composición química de los patrones preparados a partir de la matriz salina sintética (Suárez, 1998).

Patrones	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ (meq/l)	Na ⁺ +K ⁺ (meq/l)	Cl ⁻ (meq/l)	HCO ₃ ⁻ (meq/l)	SO ₄ ²⁻ (meq/l)
I	6.33	24.91	28.06	0.21	2.92
II	25.93	103.0	115.0	0.88	12.15
III	81.16	319.61	360.0	2.75	39.11

Para el ajuste del método volumétrico se utilizó el método turbidimétrico (Capitán, 1987), que se basa en la precipitación del ion sulfato en un medio ácido con cloruro de bario –BaCl₂-. La determinación del sulfato se realiza en condiciones que permitan la formación de cristales de sulfato de bario –BaSO₄- de tamaño uniforme y que se mantengan en suspensión durante el tiempo suficiente para medir la absorbancia aparente con un espectrofotómetro, utilizándose una curva patrón para el cálculo de las concentraciones.

La manera de proceder es la siguiente (Suárez, 1998):

- En un matraz de 50 ml de capacidad se agregan 2 ml de la muestra -puede ser la muestra o la solución patrón-, 40 ml de agua destilada aproximadamente y 1 ml de la solución precipitante; se enrasa con cuidado, para evitar la formación de espuma, hasta completar el volumen final de 50 ml. Se agita durante 1 minuto, se deja reposar durante otro minuto, para finalmente efectuar la lectura en el espectrofotómetro a una $\lambda = 425$ nm, teniendo en cuenta que la lectura debe realizarse en los primeros 15 minutos posteriores al tiempo de reposo.

- Para la obtención de la curva de calibración se preparan patrones de concentración 0 meq/l, 0,125 meq/l, 0,25 meq/l, 0,375 meq/l, 0,5 meq/l y 0,75 meq/l de SO₄²⁻, con una solución de K₂SO₄ 0.0025 N.

- La solución precipitante se prepara utilizando 75 ml de una solución de ácido acético 10 N, 25 ml de solución de goma arábiga al 5% y 20 g de acetato de bario -Ba(CH₃-COO)₂-, filtrando la solución resultante.

El método volumétrico evaluado en los experimentos (Markowicz y Pulina, 1979) es una modificación del método de precipitación anteriormente indicado, y se basa también en la reacción de precipitación del ion sulfato con cloruro de bario para formar el sulfato de bario -BaSO₄-, que es un precipitado insoluble. En este método el ion sulfato es precipitado con cloruro de bario en medio ácido y en caliente -temperatura de ebullición-, siendo luego valorado el exceso de bario con un agente quelante, en este caso el EDTA.

La manera de proceder es la siguiente (Suárez, op. cit.):

- En un erlenmeyer se agregan 10 ml de muestra, ácido clorhídrico 0,05 N -la cantidad de ácido consumida en la valoración del ion bicarbonato más tres gotas- y se calienta a ebullición. En caliente se agrega 1 ml de cloruro de bario 0,02 N, se calienta nuevamente durante 1 minuto y se deja enfriar. Cuando la muestra se encuentra a temperatura ambiente se agregan 0,5 ml de cloruro de magnesio 0,02 N y se procede a valorar la muestra con EDTA 0,02 N, utilizándose el Negro de Eriocromo como indicador.

Algo muy importante a tener en cuenta es la determinación previa de la dureza total de la muestra $-Ca^{2+}+Mg^{2+}$ -, ya que esta magnitud se toma en cuenta al hacer los cálculos de la concentración del ion sulfato. Este es el mayor inconveniente que tiene este método ya que para muestras con valores elevados de dureza total y bajas concentraciones de ion sulfato, ocurre que las diluciones que se le hacen a las muestras, producto de los valores de dureza total, hacen que las concentraciones del ion sulfato se vean disminuidas llegando a ser del orden del error del método calculado y por tanto no son detectables por el mismo en el caso de realizarse una dilución incorrecta.

Por ello se llegó a la conclusión de que para realizar las diluciones correspondientes a los patrones, debían hacerse siempre de forma tal que se garantizara, a la hora de hacer el análisis, una concentración de ion sulfato en solución entre 0,8 y 2 meq/l. En esto fundamentalmente consistió el ajuste de este método.

La concentración de sulfato se determina por la siguiente ecuación:

$$\text{meq de SO}_4^{2-} = 2 (\text{ml de EDTA cons. en dureza} + 1,5 - \text{ml de EDTA cons. en el SO}_4^{2-}) \text{FD}$$

donde:

FD: Factor de dilución

cons. en dureza: ml de EDTA consumidos o gastados en la valoración de la dureza total.

cons. en el SO_4^{2-} : ml de EDTA consumidos o gastados en la valoración del SO_4^{2-} .

Se preparan tres réplicas de los patrones con igual concentración que los utilizados para el método turbidimétrico y la valoración de los mismos se realiza por triplicado para obtener representatividad de los resultados.

En la tabla 15 se muestran los factores de dilución que se emplearon en el análisis de cada patrón por el método volumétrico con vistas a garantizar que los valores de concentración del sulfato en las muestras a analizar estuvieran siempre en un rango entre los 0,8 y 2 meq/l.

Tabla 15. Factor de dilución para cada patrón (Suárez, 1998).

Patrones	Concentración de SO_4^{2-} en el patrón (meq/l)	Factor de dilución	Concentración de SO_4^{2-} en el patrón después de la dilución (meq/l)
I	2.92	2	1.46
II	12.15	10	1.21
III	39.11	50	0.81

IV.4.3. Determinación de los iones sodio y potasio.

IV.4.3.1. Introducción.

Para la realización de este experimento se prepararan patrones (Suárez, 1998) con diferentes concentraciones de los iones Na^+ y K^+ partiendo de una matriz salina sintética de composición muy similar a las de las muestras de aguas minerales a analizar.

En la tabla 16 se muestra la composición química de la matriz sintética y las cantidades en gramos de las diferentes sales que se utilizaron.

Tabla 16. Composición química de la matriz salina sintética empleada en el Na^+ y K^+ (Suárez, 1998).

Reactivo	Peso (g)	Concentración (g/l)	Elemento
NaCl	25.40	10.0	Na^+
MgCl_2	5.083	1.3	Mg^{2+}
CaCl_2	1.104	0.4	Ca^{2+}
H_3BO_3	0.026	0.0045	B^{3+}
KCl	0.722	0.38	K^+
SrCl_2	0.203	0.01	Sr^{2+}

Esta matriz salina artificial se prepara de manera muy similar a la descrita anteriormente en el apartado de determinación del sulfato y contiene principalmente los cationes más abundantes en las aguas minerales que pueden interferir en la determinación. En este caso los iones SO_4^{2-} , Br^- y HCO_3^- no se añaden a la matriz porque no interfieren en la determinación de los cationes por fotometría de llama por emisión.

Para realizar la medición se tiene que diluir la muestra 10 veces, rotar el quemador 90° para disminuir la sensibilidad del equipo y se puede usar llama de aire-acetileno.

En el caso descrito se utilizó un fotómetro de llama marca Solar 919 de la UNICAM con precisión de $\pm 0,002$ (Suárez, op. cit.).

IV.4.3.2. Preparación de los patrones.

Los patrones se preparan por dilución de la matriz salina sintética. En la tabla 17 se muestra un resumen de la composición química de los mismos.

Tabla 17. Composición química de los patrones preparados a partir de la matriz salina sintética (Suárez, 1998).

Patrones	Ca^{2+} (meq/l)	Mg^{2+} (meq/l)	Na^+ (meq/l)	K^+ (meq/l)	Cl^- (meq/l)
I	0.11	0.60	2.43	0.05	3.2
II	0.62	3.34	13.6	0.30	17.9
III	2.27	12.13	49.4	1.10	65

IV.4.3.3. Obtención de la curva de calibración para la medición por fotometría de llama.

La manera de proceder es la siguiente (Suárez, op. cit.):

- 1) Partiendo de la solución matriz salina sintética, descrita anteriormente, se preparan soluciones de 100 ppm de Na⁺ y de 100 ppm de K⁺, que son utilizadas para el ajuste de la señal –línea de emisión- de estos elementos en el equipo.

- a) Forma de preparar la solución de 100 ppm de Na⁺ a partir de la matriz.
Según la Ley Fundamental de la Volumetría:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (1)$$

donde:

C₁: Concentración de Na⁺ en la matriz -10.000 ppm-.

C₂: Concentración que se desea de Na⁺ -100 ppm-.

V₂: Volumen deseado -1.000 ml-.

Despejando V₁ en (1):

$$V_1 = C_2 \cdot V_2 / C_1 \quad (2)$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

por lo que se toman 10 ml de la solución matriz y se diluyen a 1.000 ml.

- b) Forma de preparar la solución de 100 ppm de K⁺.

Procediendo de igual forma que en el caso anterior para los cálculos y usando las ecuaciones (1) y (2), en este caso tenemos que:

C₁: Concentración de K⁺ en la matriz -80 ppm-.

C₂: Concentración que se desea de K⁺ -100 ppm-.

V₂: Volumen deseado -25 ml-.

$$V_1 = 6,60 \text{ ml}$$

por lo que se toman con una bureta de 6,60 ml de la solución matriz y se diluyen a 25 ml.

- 2) Partiendo de las soluciones anteriores para 100 ppm de cada elemento, se prepara la curva de calibración para un rango que va desde 1 ppm hasta 4 ppm.

- a) Para 1 ppm: 1 ml de la solución patrón de 100 ppm/ 100 ml de solución.

- b) Para 2 ppm: 2 ml de la solución patrón de 100 ppm/ 100 ml de solución.

- c) Para 3 ppm: 3 ml de la solución patrón de 100 ppm/ 100 ml de solución.

- d) Para 4 ppm: 4 ml de la solución patrón de 100 ppm/ 100 ml de solución.

IV.4.3.4. Medición de la curva de calibración en el equipo.

La manera de proceder es la siguiente (Suárez, 1984):

- a) Se ajusta la línea del sodio a 589 nm, se rota el quemador a 90⁰ y se mide con llama de aire-acetileno.

Se miden los patrones de 1 hasta 4 ppm y se toman las señales para dichas concentraciones.

Con estos datos se hace una regresión lineal y se obtiene la recta de calibración para el sodio.

- b) Para el potasio se ajusta la línea a los 330 nm, se rota el quemador 90⁰ y se usa llama aire-acetileno.

Se miden los patrones de 1 hasta 4 ppm y se toman las señales para dichas concentraciones.

Con estos datos se hace una regresión lineal y se obtiene la recta de calibración para el potasio.