

# **Metodología de muestreo, análisis y preservación de muestras de aguas minerales y mineromedicinales.**

## **Autores:**

Margaret Suárez Muñoz

Clara Melián Rodríguez

Patricia González Hernández

Juan R. Fagundo Castillo

**Centro Nacional de Termalismo "Víctor Santamarina" (CENTERVISA). MINSAP. Boyeros**

## Indice

|  |    |
|--|----|
| Resumen .....  | 3  |
| Materiales y Métodos .....   | 5  |
| Desarrollo: .....  | 6  |
| Toma de muestra.....   | 6  |
| MEDICIONES INSTRUMENTALES .....  | 14 |
| TÉCNICAS ANALITICAS DE CAMPO .....   | 17 |
| Análisis de LABORATORIO.....   | 19 |
| CONTROL DE LA PRECISION DE LOS ANALISIS QUIMICOS EN CONDICIONES DE CAMPO. .... | 21 |
| Conclusiones y recomendaciones: .....  | 24 |
| Bibliografía: .....  | 24 |

## **Resumen**

Una de las particularidades fundamentales para que un agua natural sea considerada como mineral y mineromedicinal es que su temperatura, caudal, composición química y bacteriológica sean estables. Sin embargo, esto es válido sólo en la fuente (manantial, pozo), pues en realidad estas aguas constituyen un sistema acuoso químicamente muy activo, que al ser extraídas de su sistema natural de origen donde se encuentran en equilibrio químico a unas condiciones dadas de temperatura, pH, potencial redox y presiones gaseosas, cualquier variación en estas condiciones, se establecen nuevos equilibrios químicos, produciéndose re combinaciones iónicas, que puede traer consigo, diferentes procesos químicos como son: precipitación de minerales, procesos redox, los cuales cambian las concentraciones tanto de los macro como los microconstituyentes.

Por todo lo anterior, es imprescindible, siempre que se pueda, hacer las determinaciones físicas químicas de las aguas “in situ” (temperatura, pH, conductividad eléctrica, potencial redox, oxígeno disuelto, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, alcalinidad y componentes mayoritarios), sólo dejando para los laboratorios de la ciudad aquellos componentes más estables (radón, compuestos alcalinos) y microconstituyentes debidamente preservados y analizados con rapidez. Por lo tanto, es necesario, medir correctamente las características y recoger muestras apropiadas. Es por esto que este trabajo se plantea el objetivo de elaborar una guía metodológica para el muestreo, análisis y preservación de muestras de aguas minerales y mineromedicinales, teniendo en cuenta nuestras posibilidades y experiencia práctica. Esta metodología permite tomar muestras adecuadamente evitando el gasto de recursos para análisis de que darían resultados erróneos.

## **Introducción:**

Las aguas minerales y mineromedicinales de acuerdo a las normas, poseen una temperatura, caudal y composición química y bacteriológica (saprofítica) estables. Sin embargo, esto es sólo cierto en la fuente (manantial, pozo), pues en realidad estas aguas constituyen un sistema acuoso compuesto por gases, iones y sólidos que se encuentran en equilibrios termodinámicos a las condiciones de temperatura, pH, potencial redox y presiones gaseosas presentes en el sitio de emisión del acuífero donde son captadas dichas aguas. Al surgir al exterior, el agua se hace más fría, el pH más básico y el potencial redox pasa de reductor a oxidante, por lo que se establece nuevos equilibrios químicos, produciéndose re combinaciones iónicas y precipitación de minerales, cambiando la composición tanto de los macro como los microconstituyentes.

Por otro lado, si bien las aguas minerales y mineromedicinales están asociadas al drenaje profundo, y por ello no debe esperarse cambios debido a las fluctuaciones por efecto del ciclo hidrológico, lo cierto es que por lo general, estas aguas brotan en los cauces de los ríos o al pie de las montañas y en su ascenso se mezclan parcialmente con aguas más someras cuya composición sí varía con el ciclo hidrológico.

Por todo lo anterior, es imprescindible, siempre que se pueda, hacer las determinaciones físicas químicas de las aguas “in situ” (temperatura, pH, conductividad eléctrica, potencial redox, oxígeno disuelto, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, alcalinidad y componentes mayoritarios), sólo dejando para los laboratorios de la ciudad aquellos componentes más estables (radón, compuestos alcalinos) y microconstituyentes debidamente preservados y analizados con rapidez.

Para un conocimiento realista del comportamiento de estos sistemas acuíferos del subsuelos, es necesario además, medir correctamente las características y recoger muestras apropiadas. Sin ello no es posible llegar a evaluaciones razonablemente ciertas, y lo que es peor, la información incorrecta puede llevar a conclusiones muy desviadas cuando no irreales. Es por esto que este trabajo se plantea el objetivo de elaborar una guía metodológica para el muestreo, análisis y preservación de muestras de aguas minerales y mineromedicinales, teniendo en cuenta que existen normativas generales para el muestreo de aguas y aguas subterráneas, pero adecuando las mismas a nuestras posibilidades y experiencia práctica.

Las dificultades ya planteadas, y otras que se verán más adelante, hacen del muestreo de aguas subterráneas, un proceso delicado y sujeto a numerosas fuentes de error, lo que justifica sobradamente la necesidad de establecer un procedimiento operativo específico, siendo además bastante diferente a la de aguas superficiales.

El Laboratorio de Hidroquímica del Centro Nacional de Termalismo, conformado por los autores de este trabajo, ha venido reuniendo por muchos años la experiencia necesaria, para realizar muestreos de aguas minerales y mineromedicinales. Es por esto que reconoce la necesidad de realizar una metodología analítica para el muestreo, análisis y preservación de las muestras de aguas minerales y mineromedicinales

## ***Materiales y Métodos***

Las mediciones de los parámetros geoquímicos se realizaron *in situ* mediante un potenciómetro para medir pH, potencial redox (Eh), con sensor de temperatura, modelo HI-8424 marca HANNA y un medidor de oxígeno disuelto HANNA modelo HI 914. Los contenidos de dióxido carbono (CO<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), así como la alcalinidad total (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) fueron también determinados en el campo, mientras que los restantes macroconstituyentes (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>) y componentes trazas se analizaron en el laboratorio antes de las 24 hs de tomada la muestra. Las marchas analíticas se efectuaron mediante las técnicas analíticas normalizadas<sup>6</sup> modificadas por Markowicz y Pulina<sup>7</sup> y Krawczyk<sup>8</sup> para muestras procedentes de terrenos cársicos. Los iones Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> fueron determinados por fotometría de llama (fotómetro marca SOLAR 919 de la UNICAM). Para el análisis de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en muestras muy mineralizadas se prepararon patrones idóneos y se tomaron en cuenta las recomendaciones de Capitán y col.<sup>9</sup>, que consideran el efecto de matriz sobre las determinaciones.<sup>10</sup>

## **Desarrollo:**

### **TOMA DE MUESTRA**

La finalidad perseguida al establecer estas recomendaciones es la de proporcionar una metodología de toma de muestras que garantice su representatividad, así como su conservación en las condiciones más adecuadas durante el tiempo transcurrido entre la toma y el análisis por el laboratorio.

La cantidad y el tipo de muestra deben adaptarse en primer lugar al objetivo del estudio y la precisión requerida teniendo en cuenta las posibilidades reales y económicas para lograr esa precisión. Todo ello condiciona las observaciones, muestreos y mediciones a realizar y estas a su vez la propia forma de resolución del problema planteado y la posibilidad de dar respuestas deseadas.

El principal condicionante que debe imponerse al método elegido de toma de muestra, es que altere lo menos posible las características físico-químicas del agua. Estas alteraciones se deben fundamentalmente a tres causas: la aireación, la desgasificación y la mezcla de aguas correspondientes a diversos niveles, en el caso de los pozos.

#### **TIPO DE MUESTRAS**

En general y para cualquier tipo de estudio, en el caso de manantiales, son preferibles las muestras simples, y para el caso de pozos destinados a estudios de acuíferos de aguas minerales se prefieren muestras simples selectivas en profundidad, y siempre que sea posible se trabajará con ellas. Cuando no sea posible la selección en profundidad, porque el sondeo pone en comunicación diferentes niveles acuíferos y el empleo de dispositivos aislantes (v.g. obturadores) no es viable, al menos se tomarán las muestras a profundidad conocida.

El tipo de muestra, la profundidad de toma de muestra, deben quedar reflejadas en la ficha de campo.

Se recomienda utilizar muestras diferentes para los análisis químicos y microbiológicos a causa de la diferencia en el procedimiento de toma de muestra, así como en los equipos y manipulación.

**Muestras simples:** son aquellas tomadas en un tiempo y lugar determinado para su análisis individual. En el caso de las aguas subterráneas deben corresponder a un único punto de muestreo y provenir de un único nivel acuífero, cuando se trate de un acuífero en el que no existe discontinuidad hidrogeológica pero se produzcan fenómenos de estratificación, de forma que puedan obtenerse muestras de diferente composición según la profundidad de toma, las muestras resultantes, si no se recogieran de forma selectiva (según su profundidad) se considerarán como muestras integradas.

**Muestra selectiva en profundidad:** la proveniente de un tramo de acuífero cuya profundidad se conoce. Es muy importante no confundir muestra selectiva en profundidad con muestra tomada a profundidad conocida, en el primer caso se conoce la profundidad a la cual estaba el agua en el acuífero, en el segundo se conoce el nivel del cual fue extraída pero probablemente proceda de otro o sea mezcla de diferentes niveles.

#### **CANTIDAD DE MUESTRA**

##### **Número de muestras.**

Generalmente se tomará una única muestra, salvo indicación contraria. Cuando la muestra se recoja con motivo de una misión legal se tomará el número que indique la norma pero siempre al menos tres: una para el laboratorio que haga el análisis, otra para el solicitante de las determinaciones y otra que quedará en poder del organismo responsable del muestreo durante un tiempo no inferior a seis meses con el fin de poder comprobar posibles reclamaciones.

##### **Volumen de muestra.**

Será el recomendado por el laboratorio que haga los análisis, en función de las determinaciones a realizar y la técnica analítica empleada.

## PREPARACIÓN DEL MUESTREO

El primer paso previo a una campaña de muestreo de aguas subterráneas consiste en realizar una serie de operaciones de puesta a punto de los materiales y equipos toma de muestras.

Entre las citadas operaciones se ha de preparar convenientemente (previa limpieza y descontaminación cuando convenga) el material siguiente:

- Documentación de campo: protocolo de muestreo, cartografía, manuales de uso y calibración de los equipos de campo, normas de seguridad e higiene, libreta y hojas de campo (inventario, muestreo, etc.). Es importante disponer de una lista de comprobación de material que ha de ser revisada antes del inicio de la campaña.
- Dispositivos tomamuestras y de medida de niveles.
- Medidores portátiles de pH, conductividad, potencial redox, oxígeno disuelto, termómetros, y su correspondiente material de repuesto, cables, baterías y patrones de calibración.
- Equipo de filtrado de muestras.
- Recipientes para el envasado y transporte de las muestras.
- Material de seguridad e higiene (guantes, gafas, etc.) en caso requerido.
- Material auxiliar (rollos de papel, cinta adhesiva, cuerdas, bolsas de plástico, etc.)

## DESCONTAMINACIÓN DE LOS EQUIPOS

Todo el material deberá ser limpiado tras su uso, prestándose una atención especial a aquel que haya estado en contacto con aguas contaminadas. La descontaminación es una limpieza con vapor y/o lavado con detergente (fosfato trisódico o Alconox), aclarado con agua, aclarado con acetona o metanol y por último con agua destilada, en función de la naturaleza de los contaminantes. La función que ejercen estos productos es neutralizar los contaminantes. Todos los residuos de la descontaminación deben ser recogidos en recipientes al efecto.

## SELECCIÓN DE ENVASES

Características generales.

Los envases deben mantener la muestra en idénticas condiciones a las que tenían cuando fueron recogidas, sin añadir ni sustraer componentes ni modificar el estado físico o químico de los existentes, en especial deben cumplir las siguientes condiciones:

- No desprender materia orgánica, elementos alcalinos, boro, sílice y otros que contaminen el agua.
- La adsorción ejercida por las paredes sobre los componentes presentes en la muestra debe ser mínima.
- El material del recipiente no debe reaccionar químicamente con los constituyentes de la muestra.
- Los recipientes para muestras en las que se vayan a determinar parámetros microbiológicos deben ser estériles y no contener residuos del agente empleado en su esterilización ni liberar sustancias inhibidoras o potenciadoras del crecimiento bacteriano.
- El sistema de cierre debe ser hermético.

La elección del material del envase reviste una gran importancia, pues en algunas ocasiones puede interaccionar con la muestra alterando sensiblemente sus características.

**Vidrio:** El vidrio sódico normal tiende a disolverse, aumentando la concentración de sodio y sílice en el agua. Los envases de vidrio borosilicatado (pirex) tienden a lixiviar lentamente cantidades apreciables de manganeso, plomo, cinc y arsénico. Por último, los fosfatos se adsorben y desorben de determinados tipos de vidrio.

**Plástico:** La mayoría de los recipientes plásticos pueden ceder al agua sustancias orgánicas que interfieren con el análisis de plaguicidas y otros compuestos, además, los envases de propileno son porosos por lo que pueden producirse pérdidas por evaporación. Muchos plásticos son permeables a los gases y la mayoría al CO<sub>2</sub>.

### Material de los envases.

En vista de lo anteriormente expuesto, el material de los envases para la toma de muestras será:

- De preferencia se usará el polipropileno, que deberá ser empleado para las determinaciones que requieran un especial cuidado o precisión.
- Para la toma rutinaria de muestras, o en general cuando no se requiera una especial precisión, podrán emplearse envases de polietileno.
- En casos especiales, como es la determinación precisa de metales traza, se emplearán envases de Teflón.
- Para el análisis de compuestos orgánicos (PCB, plaguicidas, etc), se emplearán envases de vidrio.
- Para el análisis de compuestos fotosensibles se emplearán envases de material opaco o de vidrio inactínico.
- En los envases para el control microbiológico se considerarán como materiales de elección el vidrio borosilicatado o el polipropileno (que resiste elevada temperatura y puede ser esterilizado en autoclave). En su defecto pueden emplearse envases de polietileno de un solo uso destinados a la toma de muestras de este tipo.

### TAPONES.

Los tapones de los envases deben asegurar un cierre hermético y no reaccionar con los componentes del agua. Los tapones metálicos son inadecuados, pues muchos componentes del agua pueden reaccionar con ellos contaminando la muestra. Por otro lado, los tapones de goma pueden ser alterados por muestras que contengan hidrocarburos o contaminar muestras para la determinación de metales o elementos orgánicos traza.

Se emplearán tapones de material similar al de las botellas, teniendo en cuenta que los de vidrio no deben ser empleados con materiales muy alcalinos pues se adhieren con facilidad.

### LAVADO Y REUTILIZACIÓN DE ENVASES.

Como norma general debe emplearse envases nuevos para cada toma de muestra, sin embargo podrán ser reutilizados si se observan las siguientes normas:

- La reutilización se refiere a envases comprados nuevos y destinados exclusivamente a la toma de muestras de agua, en ningún caso a envases que hayan contenido anteriormente cualquier otro tipo de sustancia.
- No se reutilizarán envases de polietileno, pues su bajo costo y facilidad de aprovisionamiento hace que no compense el gasto en tiempo y productos químicos empleados en el proceso de acondicionamiento.
- No se reutilizarán los envases fabricados específicamente para su empleo como desechables o de un solo uso, este es el caso de algunos recipientes estériles que se emplean para la toma de muestras de análisis microbiológico.
- Los envases de plásticos especiales (polipropileno, teflón) o de vidrio, para ser reutilizados, deberán ser previamente reacondicionados de la siguiente manera:
  - a. Se descartarán aquellos que presenten cualquier tipo de imperfección que permita la salida de líquido o la entrada de aire en su interior.
  - b. Así mismo se descartarán los envases de vidrio desconchado o con fracturas, aún cuando no presenten pérdida de líquido.
  - c. Las botellas de vidrio se lavan, salvo que vayan a utilizarse para el análisis de cromo o de manganeso, por uno de los procedimientos siguientes:
    - Con una mezcla limpiadora compuesta por 1 litro de  $H_2SO_4$  concentrado, que se mezcla muy lentamente y agitándolo con 35 ml de solución saturada de dicromato de sodio.
    - Con  $KMnO_4$  al 2% en una solución de KOH al 5% seguida de una solución de ácido oxálico.



- También pueden emplearse productos comerciales formulados especialmente para la limpieza de material de laboratorio, debiendo asegurar en todo caso de que no queda resto alguno del producto en el interior del recipiente.
- Para eliminar la materia orgánica se enjuagará el envase con otros ácidos minerales (sulfúrico, clorhídrico, nítrico, etc.) concentrados.
- d. Los *envases de plástico* se limpiarán con HCl (1 mol / litro). Después de la limpieza se enjuagará abundantemente el envase con agua de calidad para reactivos (agua desionizada) hasta asegurar la total eliminación del agente limpiador.
- En el caso de que en la superficie interna del envase se observe la presencia de cualquier tipo de concreción, depósito, adherencia o coloración será descartado.
- e. Los envases para el análisis microbiológico previamente a su esterilización, se limpiarán de igual manera a los de determinaciones químicas.
- f. Los envases para la determinación de pesticidas, herbicidas u otros residuos se lavan con detergentes especialmente formulados y se enjuagan con abundante agua desionizada, se secan en estufa a 105 °C durante dos horas y tras enfriado se enjuagan con el disolvente extractor utilizado en el análisis, por último se secan en corriente de aire o nitrógeno purificados. En recipientes reutilizados conviene efectuar una extracción con acetona durante 12 horas seguidas de enjuagado con hexano.

#### LLENADO DE LOS ENVASES.

Como norma general los envases se llenarán hasta el borde procurando no dejar una cámara de aire entre el agua y el tapón de cierre. Sin embargo en los envases que contengan muestras para el análisis microbiológico deberá dejarse una cámara de aire suficiente para poder agitar y hornogenizar la muestra evitando contaminaciones accidentales.

Es preciso seguir las siguientes recomendaciones de carácter general:

- En la ficha de campo siempre se reflejará el método de toma de muestra.
- Los recipientes para la toma de muestras se guardarán limpios y secos, pues una limpieza inadecuada puede provocar la contaminación de la muestra, siendo recomendable el empleo de envases nuevos en cada muestreo.
- Si se emplean botellas, se extraerá agua varias veces con el fin de enjuagarlas arrastrando cualquier impureza.
- Las botellas para la toma de muestras destinadas al análisis microbiológico deben ser estériles.
- Cuando se empleen botellas lastradas, serán de boca ancha para disminuir la aireación de la muestra.

En términos generales, para la realización de una campaña de muestreo se pueden establecer una serie de normas, aplicables a la mayoría de los casos:

- Las campañas de muestreo se deben iniciar siempre por los puntos que se crean menos contaminados y progresar hasta los más afectados.
- Los recipientes de almacenamiento de muestras deben enjuagarse con el agua del sondeo antes del llenado y cierre. El orden de llenado cuando se trate de análisis múltiples deberá ser el siguiente:

1. Compuestos orgánicos volátiles
2. Compuestos orgánicos no volátiles
3. Metales
4. Compuestos mayoritarios

Una vez finalizado el muestreo, el material debe ser limpiado según lo mencionado anteriormente.

#### CONSERVACIÓN, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO.

El transporte de las muestras debe realizarse en envases cerrados herméticamente resguardados de la luz y evitando que la muestra se caliente. La entrega en el laboratorio se realizará, como norma general,

dentro de las 24 horas posteriores a la toma; no obstante, este período puede variar en función de las condiciones de conservación del agua y del tipo de determinaciones que se vayan a realizar. En la tabla se muestran los conservadores, volumen de muestra y tiempos máximos de almacenamiento recomendados para cada determinación en campañas rutinarias. Estas recomendaciones no deben ser tomadas en términos absolutos, dependiendo de factores tales como la manipulación a la que se someta la muestra, los recipientes para el transporte y conservación, la precisión y objetivos del muestreo, la técnica analítica, etc. puede ser necesario elegir un conservante u otro o introducir modificaciones a la técnica elegida, lo cual requerirá del conocimiento y experiencia del personal que realiza el muestreo. Las muestras para análisis microbiológico deben ser analizadas en el menor tiempo posible, preferiblemente antes de 1 hora desde el momento del muestreo y siempre antes de 6 horas. Las muestras deben guardarse refrigeradas y en la oscuridad pero nunca han de ser congeladas. Las muestras destinadas al análisis de metales pesados deben ser tratadas de forma diferente según se quieran determinar los metales totales o sólo los disueltos. Si se van a analizar los metales disueltos han de ser filtradas "in situ" para prevenir la adsorción o desorción y acidificadas con ácido nítrico hasta un pH inferior a 2. Si se quiere determinar el contenido total de metales, la muestra no deberá ser filtrada. En muestras para determinaciones microbiológicas, cuando se sospeche que el agua haya sido tratada con algún agente desinfectante y contenga restos de cloro, cloraminas u ozono, será necesario neutralizar su efecto bactericida; para ello se añaden a los frascos antes de su esterilización una cantidad suficiente de tiosulfato sódico (0,4 ml de una solución acuosa al 3% de tiosulfato sódico en 500 ml de muestra). Esta solución puede añadirse de forma sistemática a todos los frascos para determinación microbiológica ya que en el caso de que el agua no contenga cloro la presencia de tiosulfato a esas concentraciones no posee efectos nocivos sobre la población bacteriana del agua. La estabilización de los componentes de las muestras de agua mediante la adición de conservantes químicos debe ser realizada con gran cuidado, los conservantes no deben interferir con la determinación analítica, en caso de duda debe llevarse a cabo una prueba para comprobar la compatibilidad. Durante el análisis debe tenerse en cuenta, al realizar el cálculo de los resultados, las posibles diluciones introducidas al añadir los conservantes. Cuando se determinen elementos a nivel de traza debe realizarse un ensayo en blanco para asegurar que los conservantes no introducen cantidades adicionales de los elementos a determinar.

| Parámetro             | Recipiente  | Conservante  | Tiempo máx. | Observaciones  |
|-----------------------|---|--|-------------|--|
| Alcalinidad<br>Acidez | Plástico o vidrio   | Refrigeración  | 24 horas    | Preferible determinación in situ   |
| Amonio                | Plástico o vidrio   | Refrigeración  | 6 horas     |  |
| Arsénico              | Plástico o vidrio   | pH<2   | 1 mes       |  |
| DBO                   | Plástico o vidrio.<br>El vidrio es preferible en casos de DBO baja. | Refrigeración  | 24 horas    | Mantener en la oscuridad   |
| Calcio                | Plástico o vidrio   |  | 24 horas    | Hasta 48 horas pero debe tenerse cuidado con muestras que presenten un CE>70 mS/cm   |
|                       |   | pH<2   | 1 mes       | La acidificación (no usar SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ) permite determinar el calcio en la misma muestra que otros metales. |
| Cianuro               | Plástico  | Refrigeración.<br>NaOH a pH>12,<br>0.6 g de ácido ascórbico. | 14 días     | El método de conservación dependerá del método de análisis   |
| Cloruros              | Plástico o vidrio   |  | 1 mes       |  |
| Color                 | Plástico o vidrio   | Refrigerar   | 24 horas    | Almacenar en la oscuridad.<br>Preferible hacerlo in situ   |
| Conductividad         | Plástico o vidrio   | Refrigerar   | 24 horas    | Almacenar en la oscuridad.<br>Preferible hacerlo in situ   |
| Dureza                | Plástico o vidrio   |  | 24 horas    | Preferible realizarlo lo antes posible, pues puede ocurrir precipitación de carbonatos.  |
|                       |   | pH<2   | 1 mes       | La acidificación permite determinar el calcio y magnesio en la misma muestra que otros metales.                                |
| DQO                   | Plástico o vidrio.<br>El vidrio es preferible en caso de baja DQO.  | pH<2 con SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ,<br>Refrigerar      |             | Almacenar en oscuridad   |
| Fluoruros             | Plástico  |  | 1 mes       | No emplear PTFE  |

| Parámetro         | Recipiente                     | Conservante  | Tiempo máx.          | Observaciones   |
|-------------------|--------------------------------|--|----------------------|---|
| Metales disueltos | Plástico o vidrio              | Filtrar y acidificar a pH<2  | 1 mes                | Excepto mercurio  |
| Metales totales   | Plástico o vidrio              | Acidificar a pH<2  | 1 mes                | Excepto mercurio  |
| Mercurio total    | Plástico o vidrio              | pH<2 con HNO <sub>3</sub> y adición de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> hasta una concentración final del 0,05% | 1 mes                | Debe tenerse un especial cuidado en que los recipientes para la toma de muestra no estén contaminados   |
| Nitrato           | Plástico o vidrio              | pH<2 o refrigeración. Filtrado a 0.45 μ y refrigeración  | 24 horas<br>48 horas | Si no se analiza en el tiempo requerido, añadir bactericida como el timol (Note que el NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> puede formar NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> en ambientes reductores)  |
| Nitrito           | Plástico o vidrio              | Refrigeración  | 24 horas             | Si no se analiza en el tiempo requerido, añadir bactericida como el timol (El NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , puede descomponerse a sí mismo aún cuando se haya añadido el bactericida). |
| pH                | Plástico o vidrio              | Guardar a menor T' que la inicial  | 6 horas              | El pH debe determinarse en el momento de la toma de muestra   |
| Fósforo disuelto  | Vidrio borosilicatado o vidrio | Refrigeración tras filtrado inmediato in situ  | 24 horas             | Se recomienda el uso de botellas yodizadas  |
| Fósforo total     | Vidrio borosilicatado o vidrio | Refrigeración  | 24 horas             | Se recomienda el uso de botellas yodizadas  |
|                   |                                | pH<2 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1 mes                |   |
| Potasio           | Plástico                       |  | 1 mes                |   |
| Sodio             | Plástico                       |  | 1 mes                |   |
| Sulfatos          | Plástico o vidrio              | Refrigeración  | 1 semana             | En aguas residuales añadir peróxido de hidrógeno para evitar la formación de sulfuro de hidrógeno   |

| Parámetro | Recipiente        | Conservante  | Tiempo máx. | Observaciones  |
|-----------|-------------------|--|-------------|--|
| Sulfuros  | Plástico o vidrio | Alcalinizar con carbonato de sodio y fijar con acetato de cinc |             | Analizar lo antes posible. De ser posible hacerlo en el campo, en este caso no requiere preservación |
| Turbidez  | Plástico o vidrio |  | 24 horas    | La determinación debe hacerse preferentemente in situ  |

## IDENTIFICACION DE LAS MUESTRAS

Un porcentaje muy elevado de errores, especialmente en campañas de muestreo intensivas, se debe a la incorrecta identificación de las muestras. Por ello se incluye en este trabajo los comentarios requeridos dedicados específicamente al correcto etiquetado de las muestras y al cuaderno de campo.

### A) Etiquetado de las muestras.

Todas las muestras deberán ser etiquetadas para evitar confusiones o errores de identificación.

Se deberá emplear la etiqueta diseñada al efecto u otra en la que conste la misma información dispuesta de idéntica manera. Los datos que deberá incluir son:

- Número de muestra.
- Nombre de quien ha hecho la toma.
- Fecha y hora de toma.
- Identificación del punto de muestreo.
- Tratamiento (acidificación, conservantes, etc.).

Las etiquetas se cumplimentarán (con rotulador de tinta indeleble) y se adherirán a la botella en el momento de la toma.

Se rellenará toda la información de la etiqueta salvo si por cualquier circunstancia de confidencialidad, no debe conocerse quien tomó la muestra, el punto o lugar de muestreo, en cuyo caso pueden dejarse en blanco esos apartados, no obstante deben recogerse aparte pues pueden ser de posterior utilidad.

### B) Cuaderno de campo.

Toda toma de muestra llevará consigo la cumplimentación de una ficha en la que se relacionan los datos y circunstancias necesarios para su identificación inequívoca y que permita una mejor interpretación de los resultados obtenidos.

Dicha ficha se rellenará en el momento de la toma de muestra, formará parte de un cuaderno, y contendrá obligatoriamente los siguientes datos:

- Número de muestra.
- Nombre de quien ha hecho la toma.
- Fecha y hora de toma.
- Identificación del punto de muestreo.
- Adiciones (acidificación, conservantes, etc.).
- Situación del punto de muestreo.
- Método de toma.
- Tiempo de bombeo.
- Profundidad de muestreo.
- Volumen de muestra recogido.
- Parámetros determinados en campo. (T, pH, etc.).

Además incluirá un apartado de observaciones en el que se anotará cualquier incidencia que pueda influir sobre el análisis o su interpretación, como por ejemplo:

- a. Presencia de turbidez o desprendimiento de gases.

- b. Olores o colores anormales o extraños.
- c. Presencia de actividades potencialmente contaminantes en los alrededores del punto de control.
- d. Uso que se hace del agua.
- e. Dificultades o incidentes en la toma de muestra.

## **MEDICIONES INSTRUMENTALES**

El uso de instrumental y la aplicación de técnicas de medición y muestreo parte del hecho de que lo que se desea observar es representativo del fenómeno objeto de la observación. Una muestra bien tomada, correctamente conservada y adecuadamente analizada representa la situación particular en el punto de muestreo, pero es posible que esta situación nada tenga que ver con la situación de interés en un acuífero o ambiente subterráneo. En estos casos pueden tener una importancia decisiva otros parámetros como el momento de muestreo y la caracterización de una magnitud variable, por una medición puntual o por un serie de ellas, distribuidas en el tiempo y/o espacio. Esto explica la medición de parámetros en el campo, pues aunque las muestras estén correctamente tomadas, por la complejidad química de estos sistemas, al sacarlas de su medio ocurren una serie de reacciones que justifican una caracterización "in situ", lo más completa posible de la muestra.

### **DETERMINACIONES A REALIZAR IN SITU.**

Se determinarán in situ aquellos parámetros susceptibles de sufrir alteración, ya sea en su concentración o naturaleza, durante el transporte o almacenamiento de la muestra (por ejemplo los compuestos de nitrógeno o la alcalinidad). En todos los casos deben medirse en el momento de la toma de muestra: Temperatura, pH, y conductividad, y si se cuenta con los equipos necesarios el potencial redox y el oxígeno disuelto. Se determinarán mediante instrumentos de campo correctamente calibrados y contrastados con otros de laboratorio.

El personal que presta los servicios de muestreo y análisis, se supone que está debidamente entrenado para obtener del instrumento la precisión, fiabilidad y reproducibilidad referidas y que conoce las propias limitaciones instrumentales. Es de destacar que la eficacia y representatividad no se consiguen si el muestreo, definición de las condiciones locales y selección del método no son los necesarios y ésta es la tarea del experto, conocer su propio problema, lo suficiente de la técnica que desea aplicar y de su interpretación y ser capaz de analizar el problema en el manejo de los instrumentos o dispositivo, tanto antes como durante como después de la aplicación.

Con respecto a los equipos de campo es necesario tener bien presente que el propio sistema de medición y sus sensores asociados suelen requerir frecuentes calibraciones, pueden presentar derivas o pueden alterarse por largos periodos sin uso, y sufren notablemente si la conservación no es adecuada.

Los aparatos y métodos han de ser revisados y contrastados periódicamente, debiendo establecerse una sistemática regular que debe respetarse por encima de las clásicas prisas, agobios de trabajo o escasez de personal.

### **TEMPERATURA**

Es importante la medición de este parámetro en el campo ya que debido al intercambio térmico por convección, al sacar la muestra de su lugar de origen irá paulatinamente variando su temperatura hasta alcanzar la ambiente. Es fundamental para estudios hidrogeoquímicos porque tiene influencia directa en el resto de los parámetros físico-químicos como la conductividad, pH, potencial redox. Los equipos más usados son los termómetros clásicos, no obstante, cada vez más, se usan las sondas y equipos automáticos de registro. Es necesario en estos casos contrastar con otros equipos para lograr su funcionamiento óptimo. La determinación es sencilla, la única condición imprescindible es dejar que se establezca el equilibrio térmico entre el aparato y el agua a muestrear. Si se utilizan termómetros se recomienda que se revistan de algún material resistente que los proteja de golpes. Las sondas en este aspecto, son más robustas para el trabajo de campo, aunque necesitan calibrarse más regularmente.

## CONDUCTIVIDAD

La conductividad de un agua mide su posibilidad de transportar una corriente eléctrica, que es función de la concentración y la carga de los iones en solución y de la velocidad a la que los iones pueden moverse bajo la influencia de un potencial eléctrico. La temperatura del electrolito influye en la velocidad iónica y por consiguiente en la conductividad. Esta dependencia de la conductividad con la temperatura es una de las causas por las que la conductividad debe ser medida en el campo. Hay otras razones por las que se aconseja su medición "in situ", por ejemplo, porque nos da la representatividad de la muestra en el acuífero y por su valor es susceptible de cambio con el tiempo debido a la precipitación que puede producirse una vez que la muestra esté en el contenedor. No se concibe un estudio hidrogeoquímico sin la medida de la Conductividad ya que permite estudios fundamentales para escoger puntos de muestreos, análisis de calidad de los datos, entre otros.

Las determinaciones ha de realizarse en una muestra no tratada (sin filtrar, acidificar, etc) ya que si lo estuviera, no representaría las condiciones existentes en el acuífero.

### Procedimiento

La celda de conductividad se debe calibrar con una solución de cloruro de potasio. La calibración debe ser realizada de acuerdo a las especificaciones del equipo. Luego de calibrar la celda, se debe lavar con abundante agua destilada y secada en su exterior antes de realizar la medición. La medición debe ser realizada conjuntamente con la temperatura y antes de realizarla la celda debe ser endulzada (enjuagada) con varios volúmenes del agua de muestra. Esperar el tiempo adecuado para que se alcance el equilibrio y las lecturas sean constantes. La celda luego de ser utilizada debe ser lavada y secada correctamente y guardada en un lugar seguro. Si se realizan mediciones consecutivas, de ser posible se debe medir en orden ascendente de conductividad para incurrir en errores menores.

## DETERMINACION DE pH

En soluciones acuosas, el pH está controlado por una serie de reacciones que en general son muy sensibles a los cambios de sus condiciones originales de equilibrio (presión, temperatura, incidencia de luz solar, etc) que se producen durante su almacenamiento. Esta es la razón que hace necesaria la determinación "in situ" de este importantísimo parámetro químico. Este parámetro es fundamental como indicador de los equilibrios de los carbonatos y la sílice. En el mercado se ofrecen diversos métodos estándar para evaluar el pH en el campo (papel de pH, colorimetría por comparación con patrones) que son muy cómodos de aplicar pero tienen sensibilidades muy bajas y por su incapacidad de considerar el efecto de la temperatura, sólo pueden considerarse como orientativos. Es importante tener en cuenta el carácter logarítmico del pH que hace que su error se convierta en exponencial. Por lo que para estudios de seriedad se deben usar pHmetros y electrodos de pH de mayor precisión, los cuales realizan operaciones que no son sencillas y requieren buenas dosis de paciencia, conocimiento y habilidad. Se debe tener en cuenta que los tampones y los electrodos deben ser equilibrados a la misma temperatura que el agua para la calibración y posterior medida de pH. En la mayoría de los casos, este equilibrio se consigue en pocos minutos. Esto es muy importante pues aunque el equipo tenga compensación de temperatura, ésta no compensa la diferencia de temperatura entre los tampones y las muestras de agua que va a medir. Se deben considerar otros efectos como los efectos de la unión líquida, el flujo, la presión y la conductividad de tampones.

### Procedimiento

El equipo con su electrodo de pH se debe calibrar con la o las soluciones tampón. La calibración debe ser realizada de acuerdo a las especificaciones del equipo. Luego de calibrar el equipo, se debe lavar con abundante agua destilada y secar el electrodo en su exterior antes de realizar la medición. La medición debe ser realizada conjuntamente con la temperatura (utilizar la compensación) y antes de realizarla la celda debe ser endulzada (enjuagada) con varios volúmenes del agua de muestra. Esperar

el tiempo adecuado para que se alcance el equilibrio y las lecturas sean constantes. El electrodo luego de ser utilizado debe ser lavado y secado correctamente y guardado en un lugar seguro.

## PARÁMETROS ÍNDICES DEL ESTADO REDOX

El estado redox de un sistema acuoso regula los rangos, de estabilidad de algunas especies en solución. La fuerte diferencia entre las condiciones redox de un acuífero y de la atmósfera, hacen que este parámetro deba ser determinado inmediatamente después de obtener la muestra, aislándola lo mejor posible con el fin de evitar su alteración. La determinación del estado redox puede efectuarse directamente o indirectamente a partir de ciertos parámetros índices (pares redox, oxígeno disuelto,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ).

### Potencial redox (Eh)

El Eh se suele medir con un metal noble y un sistema de electrodo de referencia utilizando un pHmetro que pueda medir en mV. El problema mejor conocido del electrodo indicador de Eh es que no es completamente inerte (Pt), por lo que puede formar óxidos, hidróxidos y sulfuros que impondrían su propio potencial. No hay soluciones tampón de Eh o pE para la calibración del electrodo de Eh, no obstante puede usarse la solución descrita por Zobell en 1946 (y que ha sido probada satisfactoriamente como solución estándar de referencia por muchos geoquímicos) es el estándar recomendado por muchos autores. Se debe llevar esta botella al campo en botella al campo para examinar la respuesta del electrodo antes de leer el Eh (tener en cuenta la compensación térmica). Debido a la adhesión de sustancias a la superficie del electrodo pueden ocurrir errores de lectura, por lo que si de acuerdo a la experiencia del analista están ocurriendo errores de lectura, se debe pulir la punta del electrodo. Los potenciales medidos en aguas subterráneas reducidas que tienen elevadas concentraciones de pares redox cinéticamente rápidos son aptos para reflejar el potencial redox debido a todos los pares reversibles y de respuesta rápida presentes en agua. Sin embargo no se puede usar en potenciales para predecir la relación de actividades de otros pares redox cinéticamente lentos.

#### Procedimiento

El equipo con su electrodo de Eh se debe calibrar con la solución tampón. La calibración debe ser realizada de acuerdo a las especificaciones del equipo. Luego de calibrar el equipo, se debe lavar con abundante agua destilada y secar el electrodo en su exterior antes de realizar la medición. La medición debe ser realizada conjuntamente con la temperatura (utilizar la compensación) y antes de realizarla la celda debe ser endulzada (enjuagada) con varios volúmenes del agua de muestra. Esperar el tiempo adecuado para que se alcance el equilibrio y las lecturas sean estables en mV. El electrodo luego de ser utilizado debe ser lavado y secado correctamente y guardado en un lugar seguro. Este análisis puede requerir mayor tiempo de estabilización de los valores debido a los pares existentes en el medio.

### Oxígeno disuelto ( $O_2d$ )

Los problemas que a veces se presentan en la medición de Eh, han hecho que se utilicen como indicadores del estado redox, ciertas especies sensibles, como el oxígeno disuelto, el sulfuro de hidrógeno o el metano. Las determinaciones del oxígeno en agua tropiezan con los inconvenientes propios del muestreo de gases. Es difícil preservar la muestra de la aireación en especial cuando aparece desprovista de oxígeno y con gran avidez por disolverlo, por lo que es fundamental su determinación en el campo. Existen dos métodos para determinar el oxígeno disuelto: un método químico (Método de Winkler) y el de electrodo selectivo de oxígeno (oxímetro). La categorización de calibración y utilización son muy variables dependiendo de la marca y modelo. Los constructores proporcionan los manuales de usuarios donde se explican los procedimientos estándar. Es importante que las muestras deben ser acuosas y estar exentas de aceite, ya que si no, pueden producir una delgada capa que afecte la respuesta del sensor.

#### Procedimiento



El equipo con su electrodo medidor de oxígeno se deben calibrar en dependencia de las especificaciones del equipo. Luego de calibrar el equipo, se debe lavar con abundante agua destilada y secar el electrodo en su exterior antes de realizar la medición. La medición debe ser realizada conjuntamente con la temperatura y antes de realizarla el electrodo debe ser endulzado (enjuagado) con varios volúmenes del agua de muestra. Esperar el tiempo adecuado para que se alcance el equilibrio y las lecturas sean estables. El electrodo luego de ser utilizado debe ser lavado y secado correctamente y guardado en un lugar seguro.

## TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CAMPO

Reactivos.

Los agentes conservadores y otros reactivos (ácido sulfúrico, nítrico, tiosulfato sódico, etc.) serán de calidad RA (reactivo para análisis). Cuando se precisen en calidad ultrapura serán RS.

Los métodos que a continuación se describen han sido resumidos a partir del trabajo de Markowicz y Pulina (1979) de forma tal que puedan ser utilizados fácil y operativamente.

### DETERMINACION DE CO<sub>2</sub> LIBRE.

Es importante la determinación de este gas como parte del equilibrio de los carbonatos en agua. Aunque existen diferentes métodos es importante realizar además su determinación en el campo teniendo en cuenta las limitaciones del muestreo y análisis de gases, no obstante puede ser comprobado su valor a partir de determinaciones indirectas a partir de los valores del resto de las variables que lo predeterminan (temperatura ambiental, pH, bicarbonato y carbonato). Se efectúa por valoración neutralizando el ácido carbónico que se encuentra en equilibrio con el CO<sub>2</sub> libre, mediante una solución de carbonato de sodio 0.05 N.

#### REACTIVOS

- Solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.05 N
- Solución alcohólica de fenoltaleína al 1%
- Solución de tartrato doble de sodio y potasio

#### MODO OPERATORIO

En una probeta de 50 ml, se introducen 50 ml de la muestra de agua. Se agregan 2 gotas de fenoltaleína y si aparece una coloración rosada ello implica que no hay CO<sub>2</sub> en la muestra. Si por lo contrario (y es lo más normal) no hay coloración, se agrega 1 ml de la solución de tartrato doble de sodio y potasio y se valora con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.05 N hasta aparición de un color rosado que no desaparece al cabo de 3 minutos.

#### EXPRESION DE LOS RESULTADOS

CO<sub>2</sub>(mg/l) = meq de CO<sub>2</sub> en la valoración por el número de equivalencia

### DETERMINACION DE ALCALINIDAD

La alcalinidad es la capacidad de un agua para neutralizar ácidos y se expresa como la suma de bicarbonato, carbonato, ion hidroxilo y otros que aporten a la alcalinidad. En aguas subterráneas la alcalinidad se debe fundamentalmente a la presencia de bicarbonato y carbonato ya que la influencia del resto de los iones básicos es en general muy pequeña. Se determina en una muestra filtrada para evitar la disolución de partículas en suspensión. los procesos que pueden afectar la alcalinidad son la desgasificación, la precipitación de calcita, oxidación de metales de transición.

### DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Este ion es poco común en las aguas naturales cubanas, teniendo en cuenta que por lo general estas presentan un pH inferior a 8,3 - 8,4, rango a partir del cual aparecen los iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Se determina por valoración neutralizando con solución de HCL, previa adición de fenolftaleina como indicador.

#### REACTIVOS

- Solución de ácido clorhídrico 0.05 N (fixanal)
- Solución alcohólica de fenolftaleina al 1%.

#### MODO OPERATORIO

En un erlenmeyer de 25 ml se agregan 10 ml de agua a analizar. Si al agregar 1 gota de fenolftaleina el agua toma una coloración rosa eso significa que el pH es mayor de 8,3 y que el agua contiene iones  $\text{CO}_3^{2-}$

Entonces se valora con una solución de HCL hasta desaparición de la coloración rosa.

#### EXPRESION DE LOS RESULTADOS

$\text{CO}_3^{2-}$ (mg/l) = meq de carbonato por el número de equivalencia

#### DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE $\text{HCO}_3^-$ .

Si después de añadir fenolftaleina a la muestra de agua, esta no se pone de color rojo, esto significa que el pH del agua es menor de 8,4 y que estas contienen solo  $\text{HCO}_3^-$ , el cual se determina en presencia de anaranjado de metilo. En caso de no existir iones  $\text{CO}_3^{2-}$  en la muestra, entonces puede realizarse la valoración del  $\text{HCO}_3^-$  con la misma muestra.

#### REACTIVOS

- Solución de ácido clorhídrico 0.05N.
- Solución de anaranjado de metilo al 1%.

#### MODO OPERATORIO

La determinación se realiza en un erlenmeyer de 25 mL. Se agregan 10 mL del agua estudiada y una gota de anaranjado de metilo al 1 %. Seguidamente se valora con HCl 0,05 N hasta cambio de coloración de amarillo a anaranjado de metilo.

#### EXPRESION DE LOS RESULTADOS

$[\text{HCO}_3^-]$  (mg/L) = (meq/L) por el numero de equivalencia del bicarbonato

#### DETERMINACIÓN DE SULFURO (VOLUMÉTRICO).

El sulfuro de hidrógeno es un gas que se encuentra en las aguas

#### REACTIVOS:

1. Solución de iodo 0.025N:
2. Solución estándar de Tiosulfato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  al 0.025N):
3. Solución de almidón:
4. Agente preservante.
  - a) Acetato de zinc 2N
  - b) Solución de hidróxido de sodio 6N
5. Dicromato de potasio 0.025N:

#### Estandarización del tiosulfato de sodio:

El tiosulfato de sodio al no ser un estándar primario debe ser estandarizado con solución estándar de dicromato de potasio 0.025N. Se realiza una valoración por retroceso valorando yoduro de potasio con dicromato de sodio. El yodo en exceso se valora con el estándar primario.

#### Preservación de la muestra:

Tomar 100 ml de la muestra de agua a analizar. Agregar 0.15 ml de la solución de acetato de zinc y unas gotas de solución de hidróxido de sodio 6N. Si se supone que hay mucho sulfuro, agregar más de tres gotas de preservante.

Erlenmeyer de 250 ml

10 ml de sol. I<sub>2</sub>  
(0.025N)

0.2 ml de de HCl  
(6 N).

20 ml de muestra

Valore con solución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de concentración 0.025 N, hasta un color amarillo claro. En ese momento añada unas gotas de solución de almidón y continúe la valoración hasta que haya un cambio de color de azul a inc

Sí el color amarillo desaparece, añada una cantidad exacta de solución de I<sub>2</sub> medida con bureta hasta que el mismo aparezca

Cálculos

$$[S^-] \text{ mg/L} = \frac{(A - B) * 400}{\text{ml de muestra}}$$

## ANÁLISIS DE LABORATORIO

### ION YODURO

Se debe realizar el análisis de anión yoduro, pero no constituye un ion mayoritario y nosotros no lo realizamos en nuestro laboratorio ya que necesita de un método espectrofotométrico. Se realiza basado en la capacidad de este anión para catalizar la reducción Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>, por el ácido arsenoso.

### ION BROMURO

Al igual que el yoduro no lo realizamos en el laboratorio pues se realiza por un método espectrofotométrico. El método aplicado se basa en la reacción de rojo fenol con el ion BrO<sup>-</sup> en un rango de pH de 3,2 a 4,6.

### DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO

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

En las aguas altamente mineralizadas el cálculo por esta vía es algo impreciso.

Para determinar el sodio en condiciones de campo se ha empleado el método de los electrodos selectivos, los cuales además han sido usados en la determinación de otros iones, tales como Cl, CN, etc.

No obstante, al se lo suficientemente estables estos cationes, su determinación puede realizarse en laboratorios por el método de absorción atómica, algún tiempo después de tomada la muestra y siempre que se conserve correctamente.

### **DETERMINACION DE LA DUREZA $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$**

Los metales alcalino-terreos presentes en las aguas pueden formar un complejo del tipo quelato con la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA o sal disódica del ácido versénico). En la determinación de la dureza se utiliza el Negro de Eriocromo T que es un adecuado indicador para esta valoración. Este es un ácido tribásico que forma complejos solubles coloreados con los iones calcio y magnesio. Su complejo con el  $\text{Mg}^{2+}$  es mas estable que el que forma con el  $\text{Ca}^{2+}$ , aunque menos estable que el versenato magnésico complejo. Por lo tanto, el versenato reacciona primero, en la valoración, con los iones calcio libres, después con los iones magnesio libres y por ultimo con el magnesio presente en el complejo que formo el ion con el indicador. El cambio de color de la disolución en el punto final de la valoración es de rojo-vinoso a azul, dado que el complejo del magnesio con el indicador es de rojo vinoso y el indicador libre es azul, en el intervalo de pH 6,5 - 11, siendo un pH de 10 el óptimo en la valoración.

Es imprescindible que en las aguas exista el ion magnesio aunque sea en pequeñas cantidades para que se produzca el cambio de color.

#### **REACTIVOS**

- Indicador Eriocromo Negro T.
- Solución buffer amoniacal.
- Solución EDTA 0,02 N.

#### **MODO OPERATORIO**

En un erlenmeyer de 25 mL se agrega con una pipeta 10 mL del agua a analizar. Se agregan de 3 a 4 gotas de solución amoniacal y una pizca de Eriocromo Negro T. Se agita la solución y se valora con solución de EDTA 0,02 N hasta cambio de coloración de rojo-vino a azul.

#### **EXPRESION DE LOS RESULTADOS**

mg/L  $\text{CaCO}_3$  [ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ] = miliequivalentes de dureza por número de equivalencia del  $\text{CaCO}_3$

### **DETERMINACION DEL CONTENIDO DE $\text{Ca}^{2+}$**

La concentración de iones calcio se determina de forma similar a la dureza usándose como solución alcalina hidróxido de sodio y como indicador murexida.

#### **REACTIVOS**

- Solución de hidróxido de sodio al 50 %
- Indicador murexida
- Solución de EDTA 0.02 N

#### **MODO OPERATORIO**

En un erlenmeyer de 25 ml se echan 10 ml de agua para analizar, agregándose 3 gotas de hidróxido de sodio al 50 % y una pizca de indicador murexida. Se agita la solución y se valora despacio con EDTA 0.02 N hasta cambio de coloración de rosado a violeta lo cual indicara el fin de la reacción.

#### **EXPRESION DE LOS RESULTADOS**

y los mg/l se calculan según:

$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{miliequivalentes de } \text{Ca}^{2+}] * \text{número de equivalencia}$

### **DETERMINACION DEL CONTENIDO DE MAGNESIO.**

La concentración de magnesio en meq/l se calcula:

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]$$

y para llevar el  $\text{Mg}^{2+}$  a mg/l tenemos:

$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] * \text{número de equivalencia}$$

### **DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CLORURO.**

Los cloruros son analizados en medio neutro por una solución de nitrato de plata en presencia de cromato de potasio. El fin de la reacción tiene lugar con la aparición de un tinte rojo característico del cromato de plata.

#### **REACTIVOS**

- Solución de nitrato de plata 0.01 N
- Solución de cromato de potasio al 10 %

#### **MODO OPERATORIO**

Se agregan 10 ml de agua a analizar en un erlenmeyer de 25 ml. Se echan 3 gotas de cromato de potasio al 10 % y se valora con nitrato de plata 0.01 N hasta aparición de un enturbiamiento color rojo ladrillo.

#### **EXPRESION DE LOS RESULTADOS**

El contenido de cloruro mg/L se calcula:

$$[\text{Cl}^-] (\text{mg/L}) = [\text{Cl}^-] (\text{meq/L}) * \text{número de equivalencia}$$

### **DETERMINACION DE SULFATO**

#### **REACTIVOS**

- Solución de ácido clorhídrico 0,05 N (fixanal)
- Solución de Cloruro de Bario 0,02 N
- Solución de Cloruro de Magnesio 0,02 N
- Solución Buffer amoniacal
- Indicador Eriocromo Negro T
- Solución de EDTA 0,02 N

#### **MODO OPERATORIO**

En un erlenmeyer de 25 ml se echan 10 ml del agua a analizar. Se agrega la misma cantidad de ácido clorhídrico 0,05 N que se usó en la determinación del  $\text{HCO}_3^-$  mas 3 o 4 gotas de HCL 0,05 N. Se calienta a ebullición y se agrega en caliente 1 ml de  $\text{BaCl}_2$  0,02 N. Si en la muestra aparece una suspensión blanca se agrega 1 o 2 ml de solución de Cloruro de Bario 0,02 N. Calentar 1 minuto a temperatura de ebullición. Enfríe a temperatura ambiente y agregue 0,5 ml de  $\text{MgCl}_2$  0,02 N.

Después se procede como en la determinación de la dureza total agregando 3 gotas de solución amoniacal, una pizca de indicador de Eriocromo Negro T y valorar con EDTA 0,02 N hasta cambio de coloración de rojo vino a azul.

#### **EXPRESION DE LOS RESULTADOS**

$$[\text{SO}_4^{2-}] (\text{mg/L}) = \text{miliequivalentes de } [\text{SO}_4^{2-}] * 48$$

### **CONTROL DE LA PRECISION DE LOS ANALISIS QUIMICOS EN CONDICIONES DE CAMPO.**

El método mas recomendado para determinar la precisión de los análisis químicos en condiciones de campo consiste en calcular la conductividad teórica y comparar este valor con el de la conductividad eléctrica real.

Para el cálculo de la conductividad eléctrica teórica se toma en cuenta la conductividad específica de cada ion y la concentración iónica en meq/l.

Los cálculos se pueden efectuar a partir de la siguiente ecuación:

$$\log CE_t (25^{\circ}C) = (\log C_i * CE_i) - (0.03 * \log C_i)$$

$$CE_t (25^{\circ}C) = 10 * \log CE_i (25^{\circ}C)$$

donde: **CEt (25<sup>0</sup>C)**: es la conductividad eléctrica teórica a 25 C.

CEi = es la conductividad equivalente de cada ion a concentración infinita en meq/l.

C<sub>i</sub>: concentración en meq/l de cada ion.

Para calcular el error E del análisis puede usarse la fórmula:

$$E = [ CE_t (25^{\circ}C) - CE(25^{\circ}C) ] \times 100 \% / CE (25^{\circ}C)$$

donde:

**CE (25<sup>0</sup>C)**: es la conductividad eléctrica real.

En el caso de los análisis de campo donde no se conoce el contenido de Na + K y teniendo en cuenta que, por lo general, Na >> K , para el cálculo de la conductividad teórica se puede considerar Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>=Na<sup>+</sup>.

La exactitud del análisis químico para los iones mayoritarios pueden ser estimadas de las condiciones de electroneutralidad (E.N.) ya que la suma de iones positivos y negativos debe ser balanceada:

$$Electroneutralidad(E.N.,\%) = \frac{(Sum.cationes + Sum.aniones)}{(Sum.cationes - Sum.aniones)} \cdot 100$$

donde los cationes y los aniones son expresados en meq/l. La suma de los cationes incluye a los cationes Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, y los aniones Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Algunos elementos además contribuyen significativamente como por ejemplo Fe<sup>2+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en aguas reductoras, o H<sup>+</sup> y Al<sup>3+</sup> en aguas ácidas. La presencia de las dos últimas sustancias en cantidades significativas requiere de mucha exactitud en el cálculo de E.N, utilizándose programas especiales de computación. Valores del balance iónico por encima de 2% son inevitables en casi todos los laboratorios algunas veces un error incluso mayor puede ser aceptado, pero para desviaciones de más de un 5 % el muestreo y los procedimientos analíticos deben ser examinados.

Otra técnica útil es la comparación de la conductividad eléctrica calculada con la medida. La CE está relacionada con la concentración de los iones presentes en la solución. Así mismo un agua dulce del tipo bicarbonatada cálcica que contiene algo de cloruro de sodio en solución posee una conductividad eléctrica equivalente de 100 μS/cm por meq/l.

De esta forma, a 25<sup>0</sup>C, la CE dividida por 100 es un buen estimado de la suma de aniones o cationes (ambos en meq/l):

$$\sum aniones = \sum cationes(meq/l) = EC / 100(\mu S / cm)$$

Esta relación es válida para EC hasta cerca de 2000 μS/cm. Se han derivado de ésta otras expresiones más complicadas, pero su aplicación solo debe ser considerada cuando la exactitud de las medidas de EC es mejor que el 5%. Algunos autores (Hem, 1985) mencionan la relación entre CE y TSS en mg/l, pero esto es siempre menos confiables ya que se tiene implícito asumir un promedio del peso molecular de los iones conductores.

El cálculo de E. N. y de E. C. como un chequeo de los análisis se aplica sólo para los iones mayoritarios. La exactitud de los resultados para los elementos minoritarios es más difícil de estimar.

## CONTROL DE CALIDAD DEL LABORATORIO

Para la obtención de datos precisos, científica y legalmente defendibles es imprescindible disponer de un Programa de Garantía y Control de Calidad (PGíCC) bien documentado y comprensible. Un programa de este tipo debe especificar conceptos que serán considerados en aquellas decisiones concernientes a:

- Selección de puntos de muestreo
- Frecuencia de muestreo
- Número de muestras a recoger
- Métodos de toma y conservación
- Transporte de muestras

Ejemplos de cómo deben elaborarse estos programas pueden encontrarse en los diversos protocolos específicos para control y garantía de calidad publicados por la EPA (USA). Esquemáticamente, un resumen de éstos en lo referente a la **Garantía de calidad de los muestreos** tiene como objetivos:

- Asegurar que la metodología empleada no rebaja la calidad de los datos
- Asegurar que todas las actividades, hallazgos y resultados siguen un programa aprobado y han sido documentados.

Estos objetivos manifiestan que la mayor parte del esfuerzo para garantizar la calidad de los resultados debe realizarse antes del trabajo de campo. Así, las actividades que deben preceder al muestreo son:

- Elaborar los protocolos de todas las actividades de campo y de muestreo.
- Calibrar y entrenar a los equipos.
- Asegurar la adecuación y limpieza de contenedores y material.
- Elaborar la lista de todo el equipo y material de campo requerido, asegurando su operatividad, seguridad y estado de calibración.
- Asegurar la coordinación con el laboratorio.

En resumen, un Programa de Garantía y Control de Calidad de muestreos debe incluir, al menos, los siguientes puntos:

- Descripción de objetivos.
- Garantía y control de calidad en las medidas, muestreos y procedimientos analíticos.
- Metodología de calibración de los instrumentos, mantenimiento preventivo y corrector.
- Metodología de interpretación de datos.
- Auditoría sobre el funcionamiento del programa, acciones correctoras y verificaciones.
- Funciones de los responsables del programa.

### **Registro y archivo.**

Los resultados del laboratorio, una vez realizado el análisis correspondiente, pasarán a formar parte de la base de datos adecuada. Hasta ese momento el responsable de su control y registro será quien haya solicitado su toma y análisis, y deberá llevar un registro pormenorizado de todas las muestras recogidas, situación actual, resultados obtenidos, etc.

### **Selección del Laboratorio**

De una correcta elección del laboratorio dependerá en gran medida la fiabilidad y repetitibilidad de los resultados, además de suponer este capítulo una importante proporción del costo del muestreo y los análisis.

## **Conclusiones y recomendaciones:**

### **Conclusiones**

- Es importante conocer algunas especificaciones de muestreo y preservación de muestras de aguas minerales y mineromedicinales para obtener muestras válidas que sean representativas del problema en cuestión.
- Por lo tanto, si se desconocen o violan estos principios las muestras serán inservibles al dar valores desviados sino irreales de un problema dado.
- Es de gran importancia la realización de algunas mediciones en el campo, sin lo cual también podría llegarse a una interpretación irreal de los resultados. Es absolutamente necesario que las tareas de muestreo comiencen con una buena preparación del mismo que asegure las condiciones en el campo y la calidad de las muestras.
- Para la realización de un muestreo se debe contar con el equipamiento y la experiencia y el conocimiento necesarios (fundamentos de los métodos, funcionamiento de los equipos, interferencias y errores de las técnicas) para asegurar que el muestreo y las mediciones tengan la calidad requeridas.
- La utilización de estas técnicas proporciona una fácil herramienta de trabajo que permite realizar determinaciones de campo representativas, evitando que algunas de ellas sean realizadas en otros laboratorios, incurriendo en mayores gastos al Centro.

### **Recomendaciones**

- Continuar este trabajo para lograr un folleto que sirva para uso en los balnearios, a la hora de la toma de muestra, para lograr representatividad en las mismas.
- Que puedan ser implementadas estas técnicas por laboratorios de campo que cuenten con equipamiento similar.

### **Bibliografía:**

1. Ajax International Corporation 1972. Technical Department Report No. 092721 - Reliability of Water Analyses.
2. Alvarez Prieto, Manuel. Curso de Calidad en los Laboratorios Analíticos. Universidad de la Habana, Cuba.
3. APHA, AWWA, WPCF, (1989). Standard methods for the examination of Water and Wastewater. Ed. American Public Health Association, Washington. Ed. 17, 1.5-3.12.



4. Capitán, L.F. et al. (1987). II Curso Técnicas de análisis de Aguas. Programa de formación ocupacional para universitario. Dpto. Química Analítica. Universidad de Granada.
5. Custodio E. y Llamas M. R., (1983). Hidrología Subterránea. Segunda Edición. Ediciones Omega, SA.
6. Custodio E.; M. R. Llamas; X. Bosh; I. Coletto; M. T. Maestro; L. Matia; Curso Internacional de Hidrología Subterránea: Instrumentación, medida y toma de muestras (1988). Hidrología Subterránea. Primera Edición. Prensa XXI, SA.
7. López Geta, Juan Antonio; L. Moreno Merino; P. Navarrete Martínez. Guía Operativa para la recogida, almacenamiento y transporte de muestras de aguas subterráneas destinadas al análisis químico y bacteriológico. Geominera, 1997, España.
8. Markowicz M. and M. Pulina (1979). Semi-quantitative chemical analyses of the waters in the carboniferous karst areas. Prace Naukowe. Ed. Silesian University, Katowice, No 289, 167 pp.
9. Krawczyk, W. (1992). Methods of field analytics of karst water. In: Hydrochemical methods in dynamic geomorphology. Scientific Works of Silesian University in Katowice, Katowice (1254), 65-83.
10. Suárez, M. (1998). Estudio de las propiedades químico físicas y terapéuticas de algunas aguas mineromedicinales. Tesis de Diploma Universitario, Facultad de Farmacia, Universidad de La Habana, 72 pp.