

Anexo E: Distintos métodos de análisis según varios autores.

E.1 Métodos de análisis de especiación de iones metálicos

Análisis

La especiación de iones metálicos en el medio ambiente es una tarea difícil, puesto que las concentraciones de metales pesados son generalmente muy bajas. Además, a veces, las propiedades físicas y químicas de dos o más especies pueden ser muy similares, lo cual hace aun más de la especiación un desafío [3].

La estabilidad de las especies depende de la matriz y los parámetros físicos, tales como T, humedad, rayos UV, materia orgánica, etc [3].

A continuación se explican los diferentes métodos analíticos que se usan para determinar la especiación de metales.

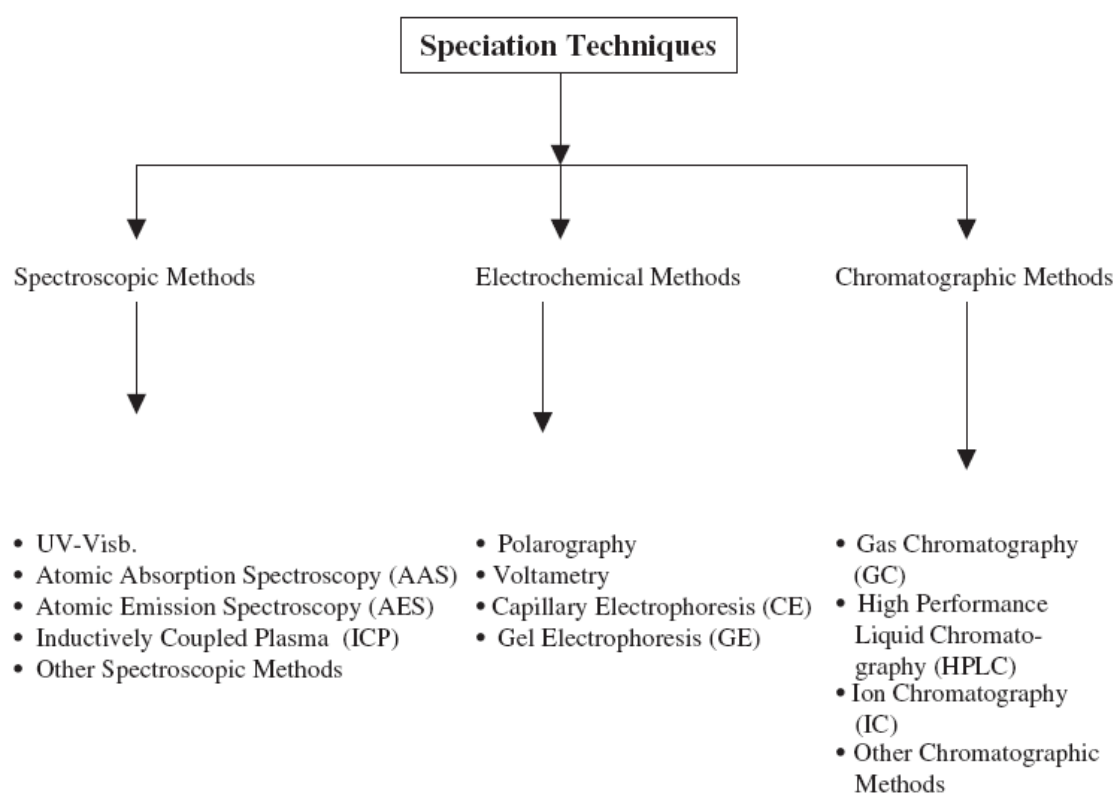


Figura E. 1. Esquema de distintas técnicas usadas en la especiación de metales. *Fuente:* [3].



Métodos cromatográficos

- ✖ Cromatografía de gas (GC): No se aconseja para la especiación de metales. Su mayor inconveniente es su necesidad de la conversión de iones Me inorgánicos a orgánicos [3].
- ✖ Cromatografía de líquido: Es la única y mejor tecnología para la especiación de una gran variedad de iones metálicos. Las técnicas de cromatografía de líquido más conocidas son, [3]:
 - ❖ High performance (HPLC).
 - ❖ Cromatografía de ión (IC): Es la mejor modalidad debido a varias ventajas respecto a las otras, como alta velocidad, sensibilidad y reproducibilidad. Se han llevado a cabo con esta técnica alrededor del 80% de los estudios de especiación de metales en el mundo. Varios tipos de columnas son disponibles en IC, lo que hace esta técnica popular en especiación de iones metálicos. Una variedad de fases móviles se usan en IC. La composición de las fases móviles puede ser modificada por la adición de varios solventes acuosos y no acuosos. IC utiliza resinas de intercambio iónico para separar iones atómicos o moleculares basados en su interacción con la resina. Su mayor utilidad es la de análisis de iones para los cuales no hay otros métodos analíticos rápidos. La mayoría de separaciones de intercambio iónico se llevan a cabo con bombas y columnas metálicas. La columna para IC consiste en resinas de intercambio protegidas de partículas poliméricas inertes.
 - ❖ Otras: Cromatografía de fluido sub- y supercrítico (SFC) (Los fluidos supercríticos más usados son dióxido de carbono, óxido nitroso y trifluorometano. La compatibilidad con la mayoría de detectores, bajas P y T críticas, baja toxicidad y carga ambiental y bajos costes, hacen que el dióxido de carbono sea el fluido supercrítico elegido.);
Electrocromatografía capilar (CEC), (Es una técnica híbrida, que consiste en los principios básicos de la electroforesis capilar y de la cromatografía. También Cromatografía Capilar Micellar electrokinetic, MECC. Ambas presentan alta velocidad, sensibilidad, límite de detección más bajo y reproducibilidad de resultados. Sin embargo, frecuentemente estos métodos no pueden ser utilizados para especiación, ya que son técnicas que no están del todo desarrolladas.);
Cromatografía de capa fina (TLC).



Métodos electroquímicos

- ✘ Electroforesis capilar (CE): tiene ciertas ventajas, tales como coste de funcionamiento barato, simplicidad, alta velocidad de análisis, mayor eficiencia de separación, única selectividad y alto grado de independencia de la matriz. Existen distintos tipos de CE: electroforesis de zona capilar (CZE), Isotachoforesis capilar (CIF), Electroforesis de gel capilar (CGE), Electroforesis capilar de afinidad (ACE). El más utilizado de éstos para la especiación de metales ha sido el modelo CZE [3].

- ✘ Potenciometría

- ✘ Polarografía: Capaz de detectar diferentes estados de oxidación de muchos iones metálicos.

- ✘ Técnicas voltimétricas

Métodos espectroscópicos

- ✘ UV-visible: Pocas especies metálicas forman diferentes colores con ciertos ligandos y pueden ser especiadas por esta técnica espectroscópica.
- ✘ Espectrometría de Absorción Atómica, EAA, de Llama
- ✘ Espectrometría de Emisión Atómica, EEA
- ✘ Espectrometría de Absorción Atómica, EAA, con Generación de hidruros: es uno de los métodos más ampliamente utilizados en la especiación de algunos metales. Por ejemplo, la especiación de arsénico se lleva a cabo determinando As (III) y el arsénico total, lo que se determina con la reducción de As (V) a As (III).
- ✘ Horno de grafito
- ✘ ICP: implica el uso de plasma formado a alta T. Se pueden conseguir límites bajos de detección con ICP unido a la espectrometría de masa.

Cabe mencionar que métodos tales como AES y AAS unidos al sistema analítico de inyección de flujo (FIAS) dan resultados que son más precisos y exactos cuando sólo está presente una forma de un elemento [3].



E.2 Determinación de constituyentes inorgánicos no metálicos. Técnicas de análisis estándares según APHA-AWWA-WPCF, [1].

Cloruro

El cloruro en forma de ión (Cl^-), es uno de los aniones inorgánicos principales en el agua natural y residual. En el agua potable, el sabor salado producido por el cloruro, es variable y depende de la composición química del agua. Algunas, con 250 mg Cl^- /L pueden tener un sabor salado detectable si el catión es el sodio. En cambio, ese gusto salado típico puede estar ausente en aguas con hasta 1000 mg/L cuando los cationes predominantes son el calcio y el magnesio.

La concentración de cloruro es mayor en las aguas residuales que en las naturales, debido a que el cloruro de sodio (NaCl) es común en la dieta y pasa inalterado a través del aparato digestivo. A lo largo de las costas, el cloruro puede estar presente a concentraciones altas por el paso del agua del mar a los sistemas de alcantarillado. También puede aumentar debido a los procesos industriales.

Un contenido elevado de cloruro puede dañar las conducciones y estructuras metálicas y perjudicar el crecimiento vegetal.

Se presentan 5 métodos para determinación de cloruros. Como los dos primeros son similares en muchos aspectos, la selección está en función de las preferencias personales en gran medida. El método **argentométrico** (4500-Cl B) es adecuado para aguas relativamente claras, cuando la porción titulada contenga de 0,15 a 10 mg de Cl^- . El punto final en el método del **nitrito mercúrico** (4500-Cl C) es más fácil de detectar. El método **potenciométrico** (4500-Cl D) es adecuado para muestras turbias o coloreadas cuando el punto final podría ser difícilmente observable. El método potenciométrico se puede utilizar sin necesidad del paso de tratamiento previo para muestras que contengan iones férricos (si no está presente en una cantidad superior a la concentración de cloruro), crómico, fosfato y ferroso, y otros iones de metales pesados. El método del **ferrocianuro** (4500-Cl E) es una técnica automática. Este último método es aplicable a aguas potables, superficiales y salinas y a las residuales domésticas e industriales. Se puede variar la gama de concentraciones utilizando los controles del colorímetro. La **cromatografía iónica** (4500-Cl F) también se puede usar para determinar los cloruros.

Fluoruro

En casos raros, la concentración natural de fluoruros puede acercarse a los 10 mg/L; esas aguas deberán defluorarse.

Entre los métodos sugeridos para determinar el ión fluoruro (F^-) en el agua, los más satisfactorios son el de electrodo y el colorimétrico. Dado que ambos están sometidos a errores debidos a iones interferentes, puede ser necesario destilar la muestra (4500-F B) antes de hacer la determinación. Cuando los iones interferentes no excedan la tolerancia del método, la determinación del fluoruro se puede hacer directamente sin destilación.

El método del **electrodo** (4500-F C) es adecuado para concentraciones de fluoruros comprendidas entre 0,1 mg/L y más de 10 mg/L. El añadir un tampón adecuado libera a este método de la gran mayoría de las interferencias que afectan al método colorimétrico SPADNS y



requiere una destilación previa. Ciertas sustancias que forman parte de los residuos industriales, como los fluoroboratos, pueden aparecer en concentraciones lo suficientemente altas como para dar lugar a problemas en las medidas del electrodo. Las valoraciones de fluoruro pueden realizarse con un electrodo específico de iones, o bien con un pHmetro de escala expandida o un medidor de ión específico, generalmente sin destilación previa y en el tiempo necesario para que se equilibre el electrodo.

El método **colorimétrico SPADNS** (4500-F D) presenta un margen analítico comprendido entre 0 y 1,40 mg F-/L, con un desarrollo de color virtualmente instantáneo. Las determinaciones de color habrán de realizarse fotométricamente, con un fotómetro de filtro o con un espectrofotómetro. Una curva trazada a partir de estándares se empleará para establecer la concentración de fluoruro de una muestra.

El fluoruro puede también valorarse mediante el método automatizado de la **complexona**, (4500-F E). Este método es aplicable a las aguas potables, superficiales y salinas, así como a las residuales domésticas e industriales. El rango del método, que se puede modificar utilizando un colorímetro ajustable, es de 0,1 a 2,0 mg F-/L.

La cromatografía de iones puede resultar aceptable cuando se empleen disolventes débiles para separar los fluoruros de los picos de interferencia.

Sulfatos

Pueden presentarse en aguas naturales en concentraciones que van desde unos pocos a varios miles de mg/L. Los residuos del drenado de minas pueden aportar grandes cantidades de SO_4^{2-} debido a la oxidación de la pirita. Los sulfatos de sodio y magnesio ejercen una acción catalítica.

El método **cromatográfico de iones** (4500- SO_4^{2-} B) es adecuado para concentraciones superiores a 0,1 mg/L. Los métodos **gravimétricos** (método gravimétrico con combustión de residuos, 4500- SO_4^{2-} C, y método gravimétrico con secado de residuos, 4500- SO_4^{2-} C) lo son para concentraciones superiores a 10 mg/L; utilícese uno de estos métodos para conseguir resultados precisos. El método **turbidimétrico** (4500- SO_4^{2-} E) es aplicable a un rango de 1 a 40 mg SO_4^{2-} /L. El método automatizado de azul de metilimol (4500- SO_4^{2-} F) es el método de análisis de gran número de muestras de sulfato sólo cuando se dispone del equipo, y se pueden analizar unas 30 muestras por hora. Este método es aplicable a aguas potables, superficiales y salinas, así como a las residuales domésticas e industriales, en un rango que va desde 10 a 300 mg SO_4^{2-} .

☞ **Nitrógeno:** Las formas de nitrógeno de mayor interés en las aguas naturales y residuales son, por orden decreciente de su estado de oxidación, nitrato, nitrito, amoníaco y nitrógeno orgánico. Todas esas formas del nitrógeno, lo mismo que el nitrógeno gaseoso (N_2), son interconvertibles bioquímicamente y forman parte del ciclo del nitrógeno. Su interés se debe a varias razones. El nitrógeno orgánico se define funcionalmente como nitrógeno ligado orgánicamente en el estado de oxidación trinegativo. No incluye a todos los compuestos orgánicos del nitrógeno. Analíticamente, el nitrógeno orgánico y el amoníaco se pueden determinar juntos y se han denominado <<nitrógeno Kjeldhal>>, un término que refleja la



técnica utilizada en su determinación. El nitrógeno orgánico incluye productos naturales, como las proteínas y péptidos, ácidos nucleicos y urea, y numerosos materiales orgánicos sintéticos. La concentración típica del nitrógeno orgánico varía desde unos cientos de microgramos/L en algunos lagos hasta más de 20 mg/L en las aguas residuales brutas.

El nitrógeno oxidado total es la suma del nitrógeno de nitrito y nitrato. El nitrato se presenta generalmente como trazas en el agua de superficie, pero puede alcanzar niveles elevados en las subterráneas. En cantidades excesivas, contribuye a una enfermedad infantil denominada metahemoglobinemia. Para evitarlo, se ha establecido un límite de 10 mg de nitrato como N/L para el agua de bebida. El nitrato se encuentra sólo en pequeñas cantidades en las aguas residuales domésticas recientes, pero en el diluyente de las plantas de tratamiento biológico nitrificante, el nitrato puede encontrarse en concentraciones de hasta 30 mg de nitrato como N/L. Es un nutriente esencial para muchos autótrofos fotosintéticos, y en algunos casos ha sido identificado como el determinante del crecimiento.

El nitrito es un estado intermedio de la oxidación del nitrógeno, tanto en la oxidación del amoníaco a nitrato como en la reducción del nitrato. Esa oxidación y reducción pueden ocurrir en las plantas de tratamiento de aguas residuales, sistemas de distribución del agua y aguas naturales. El nitrito puede pasar al sistema de suministro de agua debido a su uso como inhibidor de la corrosión en el agua para procesos industriales. El nitrito es el agente causal real de la metahemoglobinemia. El ácido nitroso, formado a partir del nitrito en soluciones ácidas, puede reaccionar con aminas secundarias ($RR'NH$) dando lugar a nitrosaminas ($RR'N-NO$), muchas de las cuales son agentes carcinógenos reconocidos. La significación toxicológica de las reacciones de nitrosación *in vivo* y en el entorno natural es un tema de gran preocupación e investigación actualmente.

El amoníaco se encuentra de forma natural en las aguas superficiales y residuales. Su concentración suele ser baja en las aguas subterráneas debido a que es adsorbido en las partículas y arcillas del suelo y no se extrae fácilmente por lixiviación. Se produce en gran parte por desaminación de los compuestos orgánicos nitrogenados y por hidrólisis de la urea. En algunas plantas de tratamiento del agua, se añade amoníaco para que reaccione con el cloro y forme cloro residual combinado.

En la cloración de diluyentes de aguas residuales con contenido amoniacal, no se obtiene prácticamente cloro residual libre hasta que el amoníaco se ha oxidado. En cambio, el cloro reacciona con amoníaco para formar mono- y dicloaminas. Las concentraciones de amoníaco halladas en el agua varían desde menos de 10 microgramos de nitrógeno amoniacal/L en algunas aguas naturales superficiales y profundas, hasta más de 30 mg/L en algunas aguas residuales. (Nos referiremos al nitrógeno orgánico como N orgánico, al nitrógeno de nitrato como NO_3^-N , al de nitrito como NO_2^-N y al nitrógeno amoniacal como NH_3-N).



Nitratos

La determinación del nitrato (NO_3^-) es difícil debido a los procedimientos relativamente complejos que se precisan, la elevada probabilidad de que se hallen sustancias interferentes y los rangos limitados de concentración de las diferentes técnicas.

Una técnica con **luz ultravioleta** (UV) (4500- NO_3^- B) que mide la absorbancia de NO_3^- a 220 nm es adecuada para el estudio de aguas no contaminadas (con bajo contenido en materias orgánicas).

Si fuera necesario, debe estudiarse la muestra y después seleccionar un método adecuado para su concentración y las interferencias probables. El nitrato se puede determinar por **cromatografía iónica** (4500- NO_3^- C). Los rangos de aplicación para otros métodos son: método del **electrodo de nitrato** (4500- NO_3^- D), 0,14 a 1400 mg NO_3^- -N/L; método de **reducción de cadmio** (4500- NO_3^- E), 0,01 a 1,0 mg NO_3^- -N/L; método de **cloruro titanoso** (4500- NO_3^- G), 0,01 a 10 mg NO_3^- -N/L; método automatizado de **reducción de hidracina** (4500- NO_3^- H), 0,01 a 10 mg NO_3^- -N/L; método **automático de reducción de cadmio** (4500- NO_3^- F), 0,5 a 10 mg NO_3^- -N/L. Para concentraciones más elevadas de NO_3^- -N dilúyanse hasta el rango del método seleccionado. Los métodos colorimétricos requieren una muestra ópticamente clara. Fíltrense las muestras turbias por filtro de membrana con 0,45 micrometros de diámetro de poro. Ensayese la contaminación de nitrato en los filtros.

Nitritos

El método **colorimétrico** (4500- NO_2^- B) es adecuado para concentraciones de 5 a 1000 microgramos de NO_2^- -N/L. Se pueden obtener los valores de nitrito por el método automatizado 4500- NO_3^- E, omitiendo el paso de reducción Cu-Cd. También se puede determinar por el método de **cromatografía iónica** (4500- NO_2^- C).

Amoniaco

Los dos factores principales que influyen en la selección del método para determinar el amoníaco, son la concentración y la presencia de interferencias. En general, la determinación manual directa de concentraciones bajas de amoníaco se limita a las aguas potables, aguas superficiales limpias y diluyentes residuales nitrificados de buena calidad. En otros casos, y cuando existan interferencias y se necesita mayor precisión, se requiere un paso preliminar de destilación (4500- NH_3 B). Para concentraciones elevadas de amoníaco es preferible una técnica de destilación y titulación. Los datos presentados más adelante en la tabla serán útiles al seleccionar el método de análisis apropiado.

Se presentan dos técnicas colorimétricas manuales – la **nesslerización** (4500- NH_3 C) y el método de la **sal de fenol** (4500- NH_3 D) – y un método de **titulación** (4500- NH_3 E). También se incluyen un método de **electrodo selectivo de amoníaco** (4500- NH_3 F), que se puede utilizar con o sin destilación previa de la muestra; un método de **electrodo selectivo de amoníaco**, que utiliza una adición conocida (4500- NH_3 G), y una versión automatizada del método de la **sal de fenol** (4500- NH_3 H). Mientras los rangos establecidos para la concentración máxima en los



métodos manuales no son rigurosos, es preferible la titulación a concentraciones superiores a los niveles máximos fijados para el método fotométrico.

El método Nessler es sensible a 20 microgramos de $\text{NH}_3\text{-N/L}$ en condiciones óptimas y puede utilizarse hasta 5 mg de $\text{NH}_3\text{-N/L}$. La turbidez, el color y las sustancias precipitadas por el ión hidroxilo, como magnesio y calcio, interfieren y pueden eliminarse por destilación previa o, menos satisfactoriamente, por precipitación con sulfato de zinc y álcali.

El método manual de la sal de fenol tiene una sensibilidad de 10 microgramos $\text{NH}_3\text{-N/L}$ y es útil hasta 500 microgramos $\text{NH}_3\text{-N/L}$. Si la alcalinidad supera los 500 mg de $\text{CaCO}_3\text{/L}$, existe turbidez o color o la muestra se ha conservado con ácido es precisa la destilación previa.

El procedimiento de destilación y titulación se emplea principalmente para concentraciones de $\text{NH}_3\text{-N}$ superiores a 5 mg/L.

Es obligada la destilación en absorbente de ácido sulfúrico para el método de la sal de fenol cuando existan interferencias. El ácido bórico será el absorbente tras la destilación, cuando el destilado vaya a ser nesslerizado o titulado.

El método del electrodo selectivo de amoníaco es aplicable en el rango de 0,03 a 1400 mg de $\text{NH}_3\text{-N/L}$.

Interferencias:

La glicina, urea, ácido glutámico, cianatos y acetamida hidrolizan muy lentamente en solución o reposo, pero sólo la urea y los cianatos producirán la hidrólisis en la destilación a pH 9,5. La hidrólisis supone alrededor del 7% a ese pH para la urea, y alrededor del 5% para los cianatos. Glicina, hidracina y algunas aminas reaccionarán con el reactivo Nessler produciendo el color amarillo característico en el tiempo requerido por la prueba. Del mismo modo, los compuestos alcalinos volátiles, como la hidracina y las aminas, influirán en los resultados titulométricos. Algunos compuestos orgánicos, como las cetonas, aldehidos, alcoholes, y algunas aminas pueden producir un color amarillento o verdoso o turbidez en la neeslerización que sigue a la destilación. Algunos de ellos, como el formaldehído, pueden ser eliminados hirviendo a pH bajo antes de neeslizar. Elimínese el cloro residual tratando la muestra previamente.

☞ En cuanto a la cromatografía iónica, la concentración mínima detectable de un anión está en función del tamaño de la muestra y la escala de conductividad utilizada. Generalmente, las concentraciones detectables mínimas son próximas a 0,1 mg/L para Br^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} con un dosificador de 100 micrometros y ajuste de escala completa de 10 $\mu\text{S/cm}$ en el detector de conductividad. Se pueden conseguir valores similares con un ajuste más amplio de la escala y un integrador electrónico.



E.3 Sólidos. Técnicas de análisis estándares según APHA-AWWA-WPCF, [1].

Para las aguas potables es deseable un límite de 500 mg/L de sólidos disueltos.

Sólidos totales=residuos de material que quedan en un recipiente después de la evaporación de una muestra y su consecutivo secado en estufa a temperatura definida.

Los métodos del B al F son adecuados para la determinación de sólidos en aguas potables, de superficie y salinas, así como para aguas residuales domésticas e industriales, en una amplitud de hasta 20000 mg/L. El método G es idóneo para la determinación de sólidos en sedimentos y también para materiales sólidos y semisólidos producidos durante el tratamiento de aguas limpias y residuales.

2540 B. Sólidos totales secados a 103-105 °C

Principio: Se evapora una muestra correctamente mezclada en una placa pesada y secada a peso constante en un horno a 103-105 °C. El aumento de peso sobre el de la placa vacía representa los sólidos totales. Es posible que en muestras de aguas residuales los resultados no representen el peso real de los sólidos disueltos y suspendidos.

Interferencias: El agua fuertemente mineralizada con una concentración significativa de calcio, magnesio, cloruro i/o sulfato puede ser higroscópica y requerir un secado prolongado, una desecación adecuada y un pesado rápido. Elimínesse las partículas gruesas flotables o los aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos si se decide que su inclusión no es deseable en el resultado final. Dispérsese con un mezclador la grasa y el aceite flotantes antes de separar una porción de muestra para análisis. Puesto que un residuo excesivo en la placa puede formar una costra hidrófila, límitese el tamaño de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg.

2540 C. Sólidos totales disueltos secados a 180°C

Principio: Se filtra una muestra bien mezclada por un filtro estándar de fibra de vidrio; posteriormente, el filtrado se evapora hasta que se seque en una placa pesada y secada a peso constante a 180°C. El aumento del peso de la placa representa los sólidos totales disueltos.

Es posible que los resultados no coincidan con el valor teórico para sólidos calculado a partir del análisis químico de la muestra. Se han puesto a punto métodos aproximativos para correlacionar los análisis químicos con sólidos disueltos. Para determinar los sólidos totales disueltos, puede utilizarse el filtrado a partir de la determinación de sólidos totales en suspensión.

Interferencias: Las aguas excesivamente mineralizadas con un contenido considerable de calcio, magnesio, cloruros y/o sulfatos, pueden ser higroscópicas y exigir un secado prolongado, un grado de desecación adecuado y un pesado rápido. Las muestras ricas en bicarbonato requieren un secado cuidadoso y, probablemente, prolongado, a 180°C, para asegurar la conversión



completa de bicarbonato a carbonato. Puesto que un residuo excesivo en la placa puede formar una costra hidrófila, límitese el tamaño de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg.

2540 D. Sólidos totales en suspensión secados a 103-105 °C

Principio: Se filtra una muestra bien mezclada por un filtro estándar de fibra de vidrio, y el residuo retenido en el mismo se seca a un peso constante a 103-105°C. El aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión. Si este material obtura el filtro y prolonga la operación de filtrado, la diferencia entre el total de sólidos y el total de sólidos disueltos puede proporcionar un cálculo aproximado de los sólidos totales en suspensión.

Interferencias: Elimínese de la muestra las partículas gruesas flotables o los aglomerados sumergidos de materiales no homogéneos, si se decide que su inclusión no es deseable en el resultado final. Puesto que un residuo excesivo sobre el filtro puede formar una costra hidrófila, límitese el tamaño de la muestra para que proporcione un residuo no mayor de 200 mg. Para las muestras ricas en sólidos disueltos, lávese meticulosamente el filtro para asegurar la eliminación del material disuelto. Los tiempos de filtración prolongados, consecuencia de la obturación del filtro, pueden originar resultados altos debido a una cantidad excesiva de sólidos capturados en el filtro obturado.

E.4 Determinación de metales. Técnicas de análisis estándares según APHA-AWWA-WPCF, [1] y según EPA, [5].

Aluminio

El agua filtrada en una moderna instalación de filtración rápida con arena no tendrá una concentración de aluminio inferior a 50 µg/L.

Los métodos espectrométrico de absorción atómica, **EAA horno de grafito (electrotérmica)** (LD=3µg/L; margen=20-200 µg/L) y **de llama (3500-AI B)** (LD=0,1 mg/L; margen=5-100 mg/L) y de plasma de acoplamiento inductivo **PAI, (3500-AI C)** (LD=40 µg/L; LS=100 mg/L) están exentos de interferencias tan corrientes como fluoruro y fosfato y son los preferidos. El método colorimétrico de eriocromo cianina R (3500-AI D) es una forma de determinación de aluminio con instrumentación más sencilla. El método automatizado de violeta de pirocatecol (3500-AI E) constituye una técnica de análisis de gran sensibilidad con inyección de flujo o flujo continuo [1].



Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Antimonio

Se encuentra en cantidades traza en aguas naturales (normalmente inferiores a 10 µg/L) y puede presentarse en mayores concentraciones en manantiales termales o en aguas que drenan zonas mineralizadas.

Se elige el método espectrométrico de absorción atómica **EAA electrotérmica**, (LD=3 µg/L; margen=20-300 µg/L) (3500-Sb B) debido a su sensibilidad. Cuando no es necesaria una alta sensibilidad, empléese el método espectrométrico de absorción atómica **de llama** (LD=0,07 mg/L; margen=1-40 mg/L) o el método de plasma de acoplamiento inductivo, **PAI** (3500-Sb C) (LD=30 µg/L; LS=100 mg/L) [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Arsénico

La concentración de arsénico en la mayoría de aguas potables raramente excede los 10 µg/L, aunque han sido registrados valores del orden de los 100 µg/L.

Se selecciona el método de espectrometría de absorción atómica, **EAA, de hidruros** (B) (LD=0,002 mg/L; margen=0,002-0,02 mg/L) que transforma el arsénico en su hidruro y emplea una llama de argón-hidrógeno, aunque el método de **EAA electrotérmico** directo (LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L) (3500-As B) es más sencillo en caso de que se demuestre la ausencia de interferencia. El método de **dietildiriocarbamato de plata** (3500-As C) es aplicable cuando no hay interferencias. Por su parte, el método de tinte de bromuro mercuríco (3500-As D) requiere cuidado y experiencia y únicamente es adecuado para determinaciones cualitativas o semicuantitativas (+/- 5 µg As). El método **PAI** (3500-As E) resulta útil a concentraciones más altas (superiores a 50 µg/L) (LD=50 µg/L; LS=100 mg/L) [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)



Cadmio

Una concentración de 200 µg/L es tóxica para ciertos peces.

Se prefiere el método **EAA electrotérmico (horno de grafito)** (3500-Cd B) (LD=0,1 µg/L; margen=0,5-10 µg/L). Los métodos de **EAA de llama** (LD=0,002 mg/L; margen=0,05-2 mg/L) y de **PAI** (3500-Cd C) (LD=4µg/L; LS=50 mg/L) (*Observación: En la cuenca del Jequetepeque, los análisis de la DESA del 2008, señalan una media de 0,00 mg/L de cadmio total en las aguas, [2]*) proporcionan un aceptable nivel de precisión y sesgo, con LD más altos. El método de la ditizona (3500-Cd D) es adecuado cuando no se dispone de instrumental para la EAA o para el PAI y la precisión buscada no es tan grande [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Cobalto

Se encuentra en las aguas naturales normalmente en una proporción menor a 10µg/L.

Utilícese el método **EAA** de llama o de horno (3500-Co B) o el método de **PAI** (3500-Co C) (LD=7 µg/L) [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Cobre

Se recomiendan los métodos **EAA electrotérmica** (LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L) y de **llama** (3500-Cu B) (LD=0,01 mg/L; margen=0,2-10 mg/L), de **PAI** (3500-Cu C) (LD=6µg/L; 50 mg/L) y de la **neocuproína** (3500-Cu D) (LD=0,6 µg/L), debido a que no presentan interferencias. El método de la batocuproína (3500-Cu E) puede ser útil para aguas potables. (*Observación: En la cuenca del Jequetepeque, los análisis de la DESA del 2008, señalan valores entre 0,00 y 0,3 mg/L de cobre total en las aguas [2]*).

Los iones de cobre tienden a adsorberse en la superficie de los recipientes de las muestras. Por esta razón, se deben analizar las muestras lo antes posible tras su toma. Si es necesario almacenarlas, utilícese 0,5ml de HCl 1 + 1/100 ml de muestra para evitar esta adsorción [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)



Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Cromo

Las aguas potables de los estados unidos tienen una concentración de cromo hexavalente que oscila entre 3 y 40 $\mu\text{g/L}$, con una media 3,2 $\mu\text{g/L}$. La forma trivalente realmente aparece en el agua potable.

Utilícese el método **colorimétrico** (3500-Cr D) para determinar el cromo hexavalente en agua natural. Empleese el método **EAA electrotérmica** (LD=2 $\mu\text{g/L}$; margen=5-100 $\mu\text{g/L}$) (3500-Cr B) para determinar niveles bajos de cromo total (menor a 50 $\mu\text{g/L}$) en aguas naturales y residuales.

Utilícese el método **EAA de llama** (LD=0,02 mg/L; margen=0,2-10 mg/L) o el método **PAI** (3500-Cr C) (LD=7 $\mu\text{g/L}$; 50 mg/L) para medir concentraciones del orden de mg/L [1].
(Observación: En la cuenca del Jequetepique, los análisis de la DESA del 2008, señalan una media de 0,00mg/L de cromo total en las aguas [2]).

Manipulación de las muestras:

Si únicamente se trata de determinar el metal disuelto, fíltrese la muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm en el momento de su toma. Después de la filtración, acidúlese el filtrado con ácido nítrico concentrado hasta pH < 2.

Si lo que se desea es el contenido de cromo total acidúlese la muestra sin filtrar con ácido nítrico concentrado hasta pH < 2 en el momento de tomarla [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry (200.7)**

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry (200.8)**

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Estaño

El estaño sólo es soluble a niveles traza en aguas naturales (<100 $\mu\text{g/L}$), excepto en aguas residuales de procesado o en aguas minerales. Se utiliza el método de **EAA electrotérmica** (LD=5 $\mu\text{g/L}$; margen=20-30 $\mu\text{g/L}$) o **de llama** (LD=0,8 mg/L; margen=10-200 mg/L) [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry (200.7)**

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Hierro

En las muestras filtradas de aguas superficiales oxigenadas, el hierro raramente alcanza concentraciones de 1mg/L. Algunas aguas subterráneas y drenajes superficiales ácidos pueden contener una cantidad de hierro bastante mayor. En condiciones reductoras, el hierro existe en



estado ferroso. En ausencia de iones que forman complejos, el hierro férrico no es significativamente soluble a menos que el pH sea muy bajo. Al exponerlo al aire o al añadir oxidantes, el hierro ferroso se oxida al estado férrico y puede hidrolizarse para formar óxido férrico hidratado insoluble. En muestras de agua, el hierro puede estar en forma de solución auténtica, en estado coloidal que puede ser peptizado por materia orgánica, en complejos inorgánicos u orgánicos de hierro o en partículas suspendidas relativamente gruesas. Puede estar en forma ferrosa o férrica, suspendida o disuelta.

El cieno y la arcilla en suspensión pueden contener hierro soluble en ácido.

El hierro puede provenir del tapón metálico utilizado para cerrar la botella de la muestra.

Los límites de detección y sensibilidad para el procedimiento **EAA (3500-Fe B) electrotrémica** (LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L) y **de llama** (LD=0,02 mg/L; margen=0,3-10 mg/L), el método de **PAI (3500-Fe C)** (LD=7µg/L; LS=100 mg/L) y el procedimiento **colorimétrico de fenantrolina (3500-Fe D)** (LD=10 µg/L) son similares y en general adecuados para el análisis de aguas naturales o tratadas. [1]. (*Observación: En la cuenca del Jequetepeque, los análisis de la DESA del 2008, señalan valores entre 0 y 30 mg/L de hierro total en las aguas [2]*).

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Manganeso

Aunque el manganeso se encuentra en las aguas subterráneas en la forma iónica divalente soluble, debido a la ausencia de oxígeno, parte o todo el Mn de una instalación de tratamiento de agua puede aparecer en un estado de valencia superior. La determinación del manganeso total no diferencia entre los diversos estados de valencia. Existe la evidencia de que el manganeso se encuentra en las aguas superficiales tanto en suspensión en su forma tetravalente, como en la forma trivalente en un complejo soluble relativamente estable. Raramente sobrepasa 1 mg/L.

Los métodos **EAA electrotrémica** (LD=0,2 µg/L; margen=1-30 µg/L) y **de llama** (LD=0,01 mg/L; margen=0,1-10 mg/L) y de **PAI** (LD=2µg/L; LS=50 mg/L) permiten la determinación directa con aceptable sensibilidad y son los métodos que se eligen. (*Observación: En la cuenca del Jequetepeque, los análisis de la DESA del 2008, señalan valores entre 0 y 12 mg/L de manganeso total en las aguas [2]*).

El manganeso puede estar en una forma soluble en un agua neutra al principio de tomar la muestra, pero se oxida a un grado de oxidación más alto y precipita o llega a ser absorbido por las paredes del recipiente. Determinése el Mn enseguida de tomar la muestra. Cuando es inevitable un cierto retraso, se puede determinar el Mn total si se acidula la muestra en el momento de su toma empleando HNO₃ hasta un pH<2 [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:



Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Mercurio

El método del **EAA de vapor frío** (3500-Hg B) es el seleccionado para todas las muestras, aunque el método de **ditizona** (3500-Hg C) (LD=2 µg/L) es útil para determinar niveles elevados de mercurio (> 2µg/L) en aguas potables.

Conservación de las muestras:

Como el mercurio de las muestras puede perderse con facilidad, es necesario tratarlas con HNO₃ para reducir el pH a < 2 [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, AAS (245.1)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Molibdeno

Se encuentra en las aguas naturales en concentraciones traza (<µg/L). En aguas que drenan áreas mineralizadas, las concentraciones pueden ser mucho más elevadas.

Empléese el método espectrométrico de absorción atómica, **EAA** (3500-Mo B) de llama o el método **PAI** (3500-Mo C) (LD=8µg/L) [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Níquel

Los métodos **EAA** (3500-Ni B) **electrotérmica** (LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L) y **de llama** (LD=0,02 mg/L; margen=0,3-10 mg/L) y de **PAI** (3500-Ni C) (LD=15µg/L; LS=50 mg/L) son los seleccionados para todas las muestras. El método de heptoxima (3500-Ni D) o de dimetilglioxima (3500-Ni E) se pueden utilizar, con precisión y sesgo más pobres, si no se dispone de instrumental para los anteriores [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)



Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Plomo

Las aguas naturales rara vez contienen por encima de 5 µg/L aunque se ha informado de valores mucho más altos.

El método **EAA** (3500-Pb B) tiene un LD relativamente alto en la modalidad **de llama** (LD=0,05 mg/L; margen=1-20 mg/L) y requiere un procedimiento de extracción de las bajas concentraciones comunes en el agua potable; el método de **EAA electrotérmico** (LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L) es mucho más sensible para las bajas concentraciones y no requiere extracción. El método **PAI** (3500-Pb C) (LD=40µg/L; LS=100 mg/L) tiene una sensibilidad similar a la del método del AA de llama. El método de **ditizona** (3500-Pb D) (LD=1 µg/10 mL) es sensible y específico como procedimiento colorimétrico. [1]. (Observación: En la cuenca del Jequetepeque, los análisis de la DESA del 2008, señalan valores entre 0,0 y 0,35 mg/L de plomo total en las aguas [2]).

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Selenio

La concentración de selenio en la mayoría de las aguas potables y aguas naturales es inferior a 10 µg/L. Sin embargo, el agua intersticial en terrenos seleníferos de áreas semiáridas puede contener hasta cientos o miles de microgramos de selenito disuelto por litro. La fracción inorgánica de selenio disuelto consiste predominantemente en selenio del ión selenito (SeO_4^{2-}), Se (VI) y selenio del ión selenito (SeO_3^{2-}), Se (IV).

El selenio puede determinarse por los métodos de **EAA** (generación de hidruros/EAA electrotérmica) y de emisión atómica, **PAI** (LD=75 µg/L) y por métodos químicos que suponen la obtención de un derivado de selenito y determinación del derivado orgánico por colorimetría o fluorimetría. Los métodos de **generación de hidruros** (3500-Se C) o **atomización electrotérmica** (3500-Se H), **colorimetría** (3500-Se D) y **fluorimetría** (3500-Se E) son los más sensibles entre los que se emplean, y se pueden aplicar al análisis de aguas junto con el método seleccionado de generación continua de hidruros /espectrometría de absorción atómica (3500-Se C). Cuando se trata de determinar el selenio a concentraciones más altas, puede utilizarse el método de plasma de acoplamiento inductivo (3500-Se I).

Se puede distinguir la especie química en la muestra utilizando etapas preparatorias adecuadas para convertir otras especie químicas en Se (IV). En el agua potable y en la mayoría de las aguas superficiales y subterráneas, el Se (IV), el Se (VI) y el Se en partículas suelen ser las únicas



especies significativas. Sin embargo, cuando es importante distinguir entre especies, por ejemplo, cuando se analiza una nueva matriz, se puede llevar a cabo el esquema analítico general, de la forma siguiente: Determinése el selenio volátil por arrastre de la muestra con nitrógeno o aire y recogida del selenio en peróxido de hidrógeno alcalino (*3500-Se F*). En el caso de una estimación de selenio en partículas suspendidas, determinése el Se total, fíltrese la muestra y llévase a cabo una segunda determinación del Se total. En cualquier caso hay que filtrar la muestra. Puede ocurrir que una muestra filtrada tenga el olor del sulfuro de hidrógeno y color amarillo; una muestra de este tipo puede contener selenopolisulfuros, que pueden calcularse por comparación de los resultados de los análisis de Se total antes y después de la acidulación, arrastre con nitrógeno, sedimentación durante 10 minutos y nueva filtración. Determinése el selenito, Se (IV), por análisis de la muestra de agua filtrada directamente, empleando los métodos de las secciones *3500-Se C, D o E*. En principio, la digestión de la muestra con HCl convertirá el Se (VI) a Se (IV) y el valor determinado será igual a la suma de las dos especies. En la práctica, las muestras suelen tener un agente de enmascaramiento desconocido que produce un resultado indebidamente bajo. Compruébese este efecto analizando las muestras con adiciones conocidas de ambas especies. Si la recuperación es buena, la digestión con HCl seguida de análisis conducirá a resultados fiables. Si la recuperación es pobre y se ha de determinar el Selenio orgánico a continuación, inténtese eliminar la interferencia por pretratamiento de la muestra con resina (*B.1*). También puede eliminar la interferencia por digestión con un oxidante (*B.2, 3 y 4*), pero estos procedimientos impiden distinguir el Se (IV) y el Se orgánico al mismo tiempo que oxidan muchos compuestos orgánicos de Selenio. Para medir los compuestos orgánicos de Selenio no volátiles utilícese el método *G*.

La elección del método de digestión para oxidar interferencias y Selenio orgánico depende de la matriz de la muestra. Los métodos descritos en *B.2 3 y 4*, en orden creciente de complejidad y capacidad digestiva, utilizan persulfato amónico (o potásico), peróxido de hidrógeno y permanganato potásico. La digestión con persulfato amónico es adecuada para la mayor parte de agua potable subterránea filtrada, y agua superficial. La digestión con peróxido de hidrógeno puede resultar necesaria si hay compuestos orgánicos de Selenio, y la digestión con permanganato potásico puede necesitarse con muestras sin filtrar o con compuestos orgánicos de selenio refractarios. Confírmense los resultados obtenidos con un método de digestión empleando un método más poderoso cuando se caracteriza una nueva matriz [1].

Interferencias

Se encuentran en algunos reactivos, así como muestras. El reconocimiento de la presencia de un interfiriente es crítico, sobre todo cuando se analizan matrices de muestras desconocidas. En el análisis de rutina añádase Se (IV) y Se(VI) para comprobar interferencia. Si la hay, caracterícese la interferencia y corríjase por el método de adiciones de patrón. Una pendiente inferior a uno indica interferencia. En caso de interferencia débil (recuperaciones reducidas en un 25% o menos), el método de las adiciones de patrón corregirá con amplitud los valores determinados. Debido que el método de AA de hidruro es extremadamente sensible, las muestras necesitan frecuentemente diluirse para adecuarlas al intervalo lineal del instrumento. La dilución de una



muestra de agua filtrada eliminara muchas veces las interferencias relacionadas con la muestra. Inclúyanse blancos de los reactivos completos en cada marcha analítica para cerciorarse de la ausencia de contaminación por parte de los reactivos. La AA de generación de hidruros es susceptible de problemas de interferencia corrientes relacionados con nitrito en la muestra o cloro libre en el reactivo HCl [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (200.9)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Zinc

Concentraciones por encima de 5 mg/L pueden ser causa de un gusto astringente amargo y de opalescencia en aguas alcalinas. La concentración de zinc en las aguas potables de EEUU varía entre 0,06 y 7,0 mg/L con una media de 1,33 mg/L.

Se prefieren los métodos de **EAA de llama** (LD=0,005 mg/L; margen=0,05-2 mg/L) y de **PAI** (LD=2 µg/L; LS=100 mg/L). El método de la ditizona I está destinado a agua potable, mientras que el método de la **ditizona II** está destinado al agua contaminada, pudiéndose utilizar el método del **zincón** (LD= 0,02 mg/L) en uno y otro caso.

Las muestras se analizan dentro de las 6 horas de su toma. La adición de HCl conserva el contenido de iones metálicos, pero requiere que: a) el ácido esté libre de zinc, b) las botellas de la muestra se laven con ácido antes de utilizarlas, y c) las muestras se evaporen hasta su secado en placas de sílice para eliminar el exceso de HCl antes del análisis [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Inductively Coupled Plasma, **ICP – Mass Spectrometry** (200.8)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Calcio

La presencia del calcio en los suministros de agua proviene de su paso a través o por encima de depósitos de caliza, dolomita, yeso y pizarras yesíferas. El contenido de calcio puede variar entre cero y varios centenares de mg/L, dependiendo del origen y tratamiento del agua. El calcio contribuye a la dureza total del agua.

El método **EAA de llama** (3500-Ca B) (LD=0,003 mg/L; margen=0,2-20 mg/L) y el **PAI** (3500-Ca C) (LD=10 µg/L; LS=100 mg/L) constituyen dos medios precisos para determinar el calcio. Los métodos de titulación con permanganato (3500-Ca E) y **EDTA** (3500-Ca D) dan buenos resultados en aplicaciones de control rutinarias. La sencillez y rapidez del procedimiento de titulación con EDTA lo hacen preferible al método del permanganato [1].



Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Sodio

Se encuentra en la mayoría de las aguas naturales. Los niveles pueden variar entre menos de 1 mg/L y más de 500 mg/L. La relación con el sodio con el total de cationes es importante en agricultura y patología humana. La permeabilidad del suelo puede ser perjudicada por una relación elevada de sodio.

Métodos de **EAA de llama** (3500-Na B) (LD=0,002 mg/L; margen=0,03-1 mg/L), de **PAI** (3500-Na C) (LD=30 µg/L; LS=100 mg/L) (no tan sensible como los restantes métodos, aunque normalmente esto no constituye un factor de importancia). Método **fotométrico de emisión de llama** (3500-Na D): entre 10 y 100 µg/L [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Magnesio

La concentración de magnesio puede variar desde cero a varios cientos de miligramos por litro. Los cuatro métodos presentados son aplicables a todas las aguas naturales. Con los métodos **EAA de llama** (3500-Mg B) (LD=0,0005 mg/L; margen=0,02-2 mg/L) y de **PAI** (3500-Mg C) (LD=30 µg/L; LS=100 mg/L) pueden realizarse determinaciones directas. Por el **método gravimétrico** (3500-Mg D) sólo se puede determinar el magnesio después de la eliminación de las sales de calcio. Estos métodos pueden aplicarse a todas las concentraciones seleccionando las porciones de muestra apropiadas [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)

Potasio

Rara vez alcanza los 20 mg/L. Se dan 3 métodos rápidos sensibles y precisos: **EAA de llama** (3500-K B) (LD=0,005 mg/L; margen=0,1-2 mg/L), **PAI** (3500-K C) (LD=100 µg/L; LS=100 mg/L) y **método fotométrico de llama** (3500-K D) (LD=0,1 mg/L) [1].

Métodos propuestos por la EPA, [5]:

Inductively Coupled Plasma, **ICP - Atomic Emission Spectrometry** (200.7)

Ultrasonic Nebulization ICP- Atomic Emission Spectrometry (200.15)



E.5 Cianuro. Técnicas de análisis estándares según APHA-AWWA-WPCF, [1].

Cianuro

El término <<cianuro>> incluye a todos los grupos CN en compuestos de cianuro que se puedan determinar como ión cianuro, CN^- , mediante los métodos utilizados. Los compuestos de cianuro en que éste se puede obtener como CN^- se clasifican en cianuros simples y complejos.

Los cianuros simples se representan con la fórmula $\text{A}(\text{CN})_x$, donde A es un alcali (sodio, potasio, amonio) o un metal, y x, la valencia de A, es el número de grupos CN. En las soluciones acuosas de cianuros alcalinos simples, el grupo CN está presente como CN^- y HCN molecular, en una relación que depende del pH y la constante de disociación para HCN molecular ($\text{p}K_a=9,2$). En la mayoría de las aguas naturales predomina el HCN. En las soluciones de cianuros metálicos simples, el grupo CN puede presentarse también en forma de aniones complejos de cianuro metálico con estabilidad variable. Muchos cianuros metálicos simples son poco solubles en agua o casi insolubles [CuCN , AgCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$], pero forman una variedad de cianuros metálicos complejos, muy solubles, en presencia de cianuros alcalinos.

Los cianuros complejos tienen fórmulas diferentes, pero los cianuros metálicos alcalinos se pueden representar normalmente por $\text{AyM}(\text{CN})_x$. En esta fórmula A representa el álcali presente y veces, M el metal pesado (hierro ferroso y férrico, cadmio, cobre, níquel, plata, zinc u otros) y x el número de grupos CN; x es igual a la valencia de A, tomada y veces, más la del metal pesado. La disociación inicial de cada cianuro complejo soluble alcalino-metálico da lugar a un anión que es el radical $\text{M}(\text{CN})_x^{y-}$. Este puede mantener la disociación en función de varios factores, con la liberación de CN^- y la consiguiente formación de HCN.

Es bien conocida la gran toxicidad para la vida acuática del HCN molecular, que se forma en las soluciones de cianuro por reacción hidrolítica con el agua. La toxicidad de CN^- es menor que la de HCN, pero normalmente carece de importancia porque la mayoría del cianuro libre (grupo CN presente como CN^- o HCN) existe como HCN, ya que el pH de la mayoría de las aguas naturales es sustancialmente más bajo que el $\text{p}K_a$ para HCN molecular. La toxicidad para los peces de la mayoría de las soluciones de cianuros complejos analizadas es atribuible principalmente al HCN resultante de la disociación de los complejos. Es posible distinguir analíticamente el HCN de otros tipos de cianuros en soluciones de cianuros complejos.

El grado de disociación de los diferentes cianuros metálicos complejos en equilibrio, que puede no alcanzarse durante mucho tiempo, aumenta al disminuir la concentración y disminuir el pH, y está inversamente relacionado con su estabilidad muy variable. Los complejos de cianuro de zinc y cadmio se disocian casi totalmente en soluciones muy diluidas, y por ello pueden causar toxicidad aguda para los peces a un pH normal. En soluciones igual de diluidas, existe mucha menor disociación en el complejo níquel-cianuro y los complejos, mucho más estables, formados con cobre (I) y plata. La toxicidad aguda para



los peces de las soluciones con aniones complejos de cobre-cianuro o plata-cianuro pueden deberse principal o totalmente a la toxicidad de los iones sin disociar, aunque los iones complejos son mucho menos tóxicos que HCN.

Los iones complejos hierro-cianuro son muy estables y no son tóxicos; en la oscuridad, sólo se alcanzan niveles tóxicos agudos de HCN en soluciones que no sean muy diluidas y lleven mucho tiempo preparadas. Sin embargo, estos complejos están sometidos a fotólisis amplia y rápida, produciendo HCN tóxico cuando se exponen las soluciones diluidas a la luz solar directa. La fotodecomposición depende de la exposición a la radiación ultravioleta y, por ello, es lenta en las aguas profundas turbias o en la sombra. La pérdida de HCN hacia la atmósfera y su destrucción química y bacteriana, a medida que se producen, contribuyen a evitar la concentración de HCN a niveles nocivos. Por todo ello está justificada la obligación de distinguir los complejos de cianuro con hierro de otros menos estables, así como entre cianuro combinado y libre o HCN.

La técnica fisicoquímica para el tratamiento de residuos industriales de compuestos de cianuro es la cloración alcalina. El primer producto de la reacción de cloración es un cloruro de cianógeno (CNCl), un gas muy tóxico de solubilidad limitada. Su toxicidad puede superar la de concentraciones iguales de cianuro. A pH alcalino, el CNCl se hidroliza en ion cianato (CNO⁻), que sólo tiene una toxicidad limitada.

No se conoce ninguna reacción natural de reducción que pueda convertir el CNO⁻ en CN⁻. Por otra parte, la ruptura del CNCl depende del pH y del tiempo. A pH 9, sin exceso de cloro presente, el CNCl puede persistir durante 24 horas. CNO⁻ puede seguir oxidándose con cloro a un pH casi neutro, para producir CO₂ y N₂. Al acidificarse CNO⁻ se convierte en NH⁴⁺. La cloración alcalina de los compuestos de cianuro es relativamente rápida, pero depende igualmente de la constante de disociación, que también determina la toxicidad. Los complejos de cianuro metálico, como níquel, cobalto, plata y oro, no se disocian fácilmente, por lo que la reacción de cloración necesita más tiempo y un exceso considerable de cloro. Los cianuros de hierro no se oxidan por cloración, porque no se disocian en absoluto. Existe correlación entre las propiedades refractarias de los complejos señalados en su resistencia a la cloración y la ausencia de toxicidad.

Por ello conviene diferenciar entre cianuro total y cianuros susceptibles de cloración. Cuando se determina el cianuro total, se miden los cianuros casi no disociables, así como los fácilmente disociables y los complejos con estabilidad intermedia. Entre los complejos de cianuro susceptibles de cloración se incluyen el cianuro libre y los complejos disociables en potencia, casi totalmente o en gran proporción, por lo que son potencialmente tóxicos a concentraciones bajas, incluso en la oscuridad. El test de cloración se realiza en condiciones rigurosas, apropiadas para medir las formas de cianuro más disociables.

Otra alternativa es la valoración de cianuros libres y potencialmente disociables con el método de ácido débil disociable. Estos métodos dependen de una destilación rigurosa, pero la solución sólo se acidifica ligeramente, asegurando la eliminación de cianuros de hierro por



adición previa de productos químicos al matraz de destilación, o evitando la irradiación ultravioleta.

El método del cloruro cianógeno es común con la prueba colorimétrica para cianuros susceptibles de cloración. Esta prueba se basa en la adición de cloramina-T y formación posterior del complejo coloreado con ácido barbitúrico. Sin añadir cloramina-T, sólo se mide el CNCl existente. CNCl es un gas que se hidroliza a CNO-, y no es posible conservar la muestra. Por ello será mejor analizar los niveles de CNCl in situ, y este procedimiento se adaptará y utilizará cuando se recoja la muestra.

Puede haber requerimientos analíticos para la determinación de CNO-, aun cuando su nivel de toxicidad, según las informaciones, es bajo. Al acidificar, CNO- se descompone en amoníaco (NH₃). El amoníaco molecular y los complejos metal-amoníaco son muy tóxicos.

El tiocianato (SCN-) no es muy tóxico para la vida acuática. Sin embargo, al clorarse, se forma CNCl tóxico. Cuando se espere una cloración posterior, por lo menos, será deseable la determinación de SCN-. El tiocianato es biodegradable, liberándose amonio en la reacción. El tiocianato se puede analizar en muestras adecuadamente conservadas para determinación de cianuro; sin embargo, el tiocianato se puede conservar también en las muestras por acidificación con H₂SO₄ hasta pH > 0 = a 2.

Cianuro en residuos sólidos

- a) Cianuro soluble: La determinación del cianuro soluble requiere una lixiviación de muestra con agua destilada hasta establecer un equilibrio de solubilidad. Una hora de agitación en agua destilada suele ser suficiente. Se realiza entonces el análisis del cianuro en el lixiviado: las concentraciones bajas de cianuro pueden indicar la presencia de cianuros metálicos poco solubles. El contenido de cianuro en el lixiviado será indicativo de solubilidad residual de cianuros metálicos insolubles en los residuos.

Los niveles elevados de cianuro en el lixiviado indican cianuro soluble en el residuo sólido. Cuando se agitan 500 mL de agua destilada con 500 mg de muestra de residuo sólido, la concentración de cianuro (mg/L) del lixiviado, multiplicada por mil, dará el nivel de solubilidad del cianuro contenido en el residuo sólido, en mg/kg. El lixiviado se puede analizar para determinar cianuro total y/o cianuro susceptible de cloración.

- b) Cianuro insoluble: El cianuro insoluble de un residuo sólido se puede determinar por el método de cianuro total, poniendo una muestra de 500 mg con 500 mg de agua destilada en un matraz de destilación y siguiendo el procedimiento general de destilación. Al hacer los cálculos, multiplíquese por 1000 para obtener el contenido de cianuro de la muestra sólida, en mg/kg. Los cianuros de hierro insoluble del sólido se pueden lixiviar antes, agitando una cantidad pesada de muestra en una solución de NaOH al 10%, durante 12 a 16 horas. El lixiviado y aguas de lavado del residuo sólido darán el contenido en cianuro



de hierro por el procedimiento de destilación. La cloración previa habrá eliminado todo el cianuro susceptible de cloración. No exponer las muestras a la luz solar.

Selección del método

- a) Cianuro total después de la destilación (4500-CN C): Tras eliminar las interferencias, el cianuro metálico se convierte en HCN gas, que se destila y absorbe en hidróxido sódico (NaOH). Debido a la descomposición catalítica del cianuro en presencia de cobalto a temperatura elevada en una solución ácida fuerte, el cobaltocianuro no se recupera totalmente. Existen indicaciones de que los complejos de cianuro con los metales nobles, como oro, platino y paladio, tampoco se recuperan totalmente con este procedimiento. La destilación separa también cianuros procedentes de otros contaminantes orgánicos o inorgánicos productores de color y que posiblemente interfieren. Posteriormente se analiza la sal simple cianuro sódico (NaCN). Algunos compuestos orgánicos del cianuro, como los nitrilos, se descomponen por destilación. Los aldehidos convierten el cianuro en nitrilo. El líquido de absorción se analiza por:
- 1) **Método titulométrico (4500-CN D)**, para concentraciones de cianuro superiores a 1 mg/L ó;
 - 2) **Método colorimétrico (4500-CN E)**, para concentraciones de hasta 20 µg/L; si la concentración de la muestra es superior, diluir antes de destilar ó;
 - 3) **Método del electrodo cianuroselectivo (4500-CN F)**, aplicable en el rango de concentración de 0,05 a 10 mg/L
- b) Cianuro susceptible de cloración:
- 1) Es necesario destilar dos muestras, una que ha sido clorada para destruir todo el cianuro susceptible presente, y la otra sin clorar. Analícese el cianuro total procedente de los líquidos de absorción de ambas muestras. La diferencia observada será la correspondiente a los cianuros susceptibles de cloración. (4500-CN G)
 - 2) El método colorimétrico, que transforma el cianuro susceptible y el SCN⁻ en CNCl, desarrollando un complejo coloreado con el ácido barbitúrico, se utiliza para determinar los cianuros totales (4500-CN H). Repitiendo la prueba con el cianuro enmascarado por adición de formaldehido, se obtiene una medida del contenido en SCN⁻ que, deducido de los resultados anteriores, proporciona una estimación del contenido en CN⁻ susceptible. Este método es útil para las aguas naturales y subterráneas y para los diluyentes limpios de acabados de metales, tratamientos de calor y sanitarios.
 - 3) El **procedimiento de los cianuros ácidos débiles y disociables (4500-CN I)** mide también el cianuro susceptible de cloración por liberación de HCN a



partir del cianuro disociable. Tras recogerlo en una solución de absorción de NaOH, se puede determinar el HCN por uno de los tres procedimientos finales para determinación total del cianuro.

Hay que señalar que, aunque el cianuro susceptible de cloración y el cianuro débil y disociable parecen idénticos, algunos diluyentes industriales contienen sustancias mal conocidas que pueden producir interferencias. La aplicación del método para cianuro susceptible de cloración da valores negativos. Para aguas naturales y efluentes de acabados metálicos, la determinación colorimétrica parece más sencilla y económica.

- c) Cloruro de cianógeno (4500-CN J): Método colorimétrico (para medir el cianuro susceptible de cloración), omitiendo la adición de cloramina-T. O también ensayo al toque.
- d) Ensayo al toque para selección de muestras (4500-CN K): Este procedimiento permite una selección rápida de las muestras para establecer si contienen más de 50 µg/L de cianuro susceptible de cloración.
- e) Cianato (4500-CN L): CNO se transforma en carbonato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ por hidrólisis ácida a temperatura elevada. Se determina el amoníaco (NH_3) antes y después de la transformación del CNO-, que se calcula a partir de la diferencia del NH_3 hallado en las dos pruebas. El NH_3 se mide por uno de los siguientes métodos:
 - 1. Método del electrodo selectivo, utilizando electrodo de NH_3 gaseoso
 - 2. Método colorimétrico, que utiliza la neeslerización directa o el método del fenato para NH_3 (4500-NH₃ C ó D)
- f) Tiocianato (4500-CN M): Determinación colorimétrica con nitrato férrico como compuesto productor del color.



E.6 Método de plasma de acoplamiento inductivo (PAI), [1]

Principio: Una fuente de PAI consiste en una corriente de flujo de gas argón ionizado por aplicación de un campo de radiofrecuencias típicamente oscilantes a 27,1 MHz. Este campo está acoplado inductivamente al gas ionizado por una bobina refrigerada con agua que rodea a una <<lámpara>> de cuarzo que soporta y confina el plasma. En un apropiado nebulizador y cámara de pulverización se genera un aerosol de la muestra que se lleva al plasma a través de un tubo inyector colocado dentro de la lámpara. El aerosol de la muestra se inyecta directamente en el PAI, que somete a los átomos que lo componen a temperaturas de aprox. 6000 a 8000 K. Debido a ello, tiene lugar una disociación de moléculas casi completa, consiguiéndose una reducción significativa de interferencias químicas. La elevada temperatura del plasma excita eficazmente la emisión atómica. La ionización de un elevado porcentaje de átomos produce un espectro de emisión iónica. El PAI proporciona una fuente ópticamente <<delgada>>, que no está sujeta a autoabsorción, excepto a concentraciones muy altas. De esta forma se observan, para muchos elementos, recorridos dinámicos lineales de orden de magnitud de cuatro a seis.

La eficaz excitación proporcionada por PAI da lugar a bajos límites de detección para muchos elementos. Esto, unido al extenso recorrido dinámico, permite una determinación multielemental eficaz de metales. La luz emitida por el PAI se enfoca sobre la rejilla de entrada de un monocromador o policromador que efectúa la dispersión. Se utiliza una rejilla de salida alineada con precisión para aislar una parte del espectro de emisión, para medida de la intensidad empleando un tubo fotomultiplicador. El monocromador utiliza una única rejilla de salida/fotomultiplicador y puede emplear un mecanismo de exploración controlado por ordenador para examinar secuencialmente las longitudes de onda de emisión. El policromador utiliza rejillas de salida fijas múltiples y los correspondientes tubos fotomultiplicadores; supervisa todas las longitudes de onda configuradas utilizando un sistema de lectura de salida controlado por ordenador. El procedimiento secuencial proporciona mayor selección de longitudes de onda, mientras que el procedimiento simultáneo puede proporcionar mayor capacidad de muestras.

Interferencias: Se pueden clasificar en:

- a) *Interferencias espectrales:* Emisiones de luz desde fuentes espectrales distintas a la del elemento que interesa pueden contribuir a una intensidad de una señal neta aparente. Las fuentes de interferencia espectral incluyen solapamientos directos de líneas del espectro, alas prolongadas de líneas intensas del espectro, emisión continua de la recombinación ión-átomo, emisión de bandas moleculares y luz dispersa (difusa) de la emisión de elementos a concentraciones elevadas. Evítense los solapamientos, seleccionando longitudes de onda analíticas alternas. Evítense asimismo o redúzcanse al mínimo otras interferencias espectrales, mediante adecuada selección de posiciones de corrección del fondo. Una exploración de longitudes de ondas de la región de líneas del elemento es útil para detectar las interferencias espectrales potenciales y para seleccionar posiciones para la corrección del fondo. Háganse correcciones de interferencia espectral residual



utilizando factores de corrección determinados empíricamente con el correspondiente programa de ordenador suministrado por el fabricante del espectrómetro o con los cálculos que se detallan a continuación. El método de corrección empírica no se puede utilizar con sistemas de espectrómetros de exploración si las líneas analíticas y las que interfieren no pueden localizarse con precisión y reproducibilidad. Además de esto, si se emplea un policromador, hay que comprobar la ausencia de interferencia espectral de un elemento que podría aparecer en una muestra, pero para el que no hay canal en el dispositivo del detector. Esto se lleva a cabo analizando soluciones de un solo elemento de una concentración de 100 mg/L y observando para cada canal de elemento la concentración aparente de la sustancia que interfiere, que es superior al límite de detección del instrumento para el elemento.

b) *Interferencias no espectrales:*

b.1) Las *interferencias físicas* son efectos asociados a la nebulización de la muestra y a procesos de transporte. Los cambios en las propiedades físicas de las muestras, tales como la viscosidad y la tensión superficial pueden dar lugar a errores significativos. Esto suele ocurrir cuando muestras que contienen más de un 10% (en volumen) de ácido o más de 1500 mg/L de sólidos disueltos se analizan utilizando patrones de calibrado que contienen $\leq 5\%$ de ácido. Siempre que se trata de una matriz de muestra nueva o poco corriente, utilícese el ensayo descrito en el apartado 4g. Si existe interferencia física, compéñese por dilución de la muestra, utilizando patrones de calibración adaptados a la matriz o aplicando el método de adición de patrones.

Un contenido alto en sólidos disueltos puede contribuir también a la desviación del instrumento por formación de sal en el extremo del orificio del gas del nebulizador. Utilizando argón prehumidificado para nebulización de la muestra, se reduce este problema. Un mejor control de la tasa de flujo de argón al nebulizador empleando un controlador de flujo de masa mejora el funcionamiento del instrumento.

b.2) Las *interferencias químicas* tienen su origen en la formación de un compuesto molecular, efectos de ionización y efectos termoquímicos asociados a la vaporización de la muestra y su atomización en el plasma. Normalmente, estos efectos no son pronunciados y pueden reducirse a un mínimo por una selección cuidadosa de las condiciones de operación (energía incidente, posición de observación del plasma, etc.). Las interferencias químicas dependen en buena medida de la matriz de la muestra y del elemento que interesa. Como en el caso de las interferencias físicas, hay que compensarlas empleando patrones adaptados a la matriz o añadiendo patrones.



E.7 Lista de analitos para la investigación de calidad del agua y las respectivas técnicas de análisis, según Stratus Consulting, [4]:

Analito	-	Número de método U.S. EPA o AWWA
Alcalinidad como CaCO ₃	-	U.S. EPA 310.1
Amoníaco	-	U.S. EPA 350.1
Aluminio	-	U.S. EPA 200.8
Antimonio	-	U.S. EPA 200.8
Arsénico	-	U.S. EPA 200.8
Bario	-	U.S. EPA 200.7
Berilio	-	U.S. EPA 200.8
Boro	-	U.S. EPA 200.7
Cadmio	-	U.S. EPA 200.8
Calcio	-	U.S. EPA 200.7
Cloruro	-	U.S. EPA 300.0
Cromo	-	U.S. EPA 200.8
Cobalto	-	U.S. EPA 200.8
Cobre	-	U.S. EPA 200.8
Carbono orgánico disuelto	-	U.S. EPA 415.1
Fluoruro	-	U.S. EPA 300.0
Hierro	-	U.S. EPA 200.7
Plomo	-	U.S. EPA 200.8
Magnesio	-	U.S. EPA 200.7
Manganeso	-	U.S. EPA 200.7
Mercurio (CVAA)	-	U.S. EPA 245.1
Níquel	-	U.S. EPA 200.8
(Nitrato+nitrito)-N	-	U.S. EPA 353.2
Potasio	-	U.S. EPA 200.7
Selenio	-	U.S. EPA 200.8
Plata	-	U.S. EPA 200.8
Sodio	-	U.S. EPA 200.7
Sulfato	-	U.S. EPA 300.0
Talio	-	U.S. EPA 200.8
Zinc	-	U.S. EPA 200.8
Cianuro dissociable en ácido débil WAD	-	APHA AWWA WPCF 4500-CN-I
Total de sólidos disueltos	-	APHA AWWA WPCF 2540-C
Total de sólidos suspendidos	-	APHA AWWA WPCF 2540-D
Coliformes fecales	-	APHA AWWA WPCF 9221E



E.8 Límites de detección

A continuación, se muestra en la Tabla E.2, los límites de detección según las técnicas de análisis, así como las recomendaciones de la EPA, para cada analito.

Inglés		Español	
Siglas	Significado	Significado	Siglas
ICP	Inductively Coupled Plasma	Plasma de Acoplamiento Inductivo	PAI
AES	Atomic Emission Spectrometry	Espectrometría de Emisión Atómica	EEA
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	Espectrometría de absorción atómica	EAA
MS	Mass Spectrometry	Espectrometría de masa	EM
		Límite de detección estimado	LD
		Concentración límite superior	LS
		Margen óptimo de concentración	margen

Tabla E.1. Leyenda de la siguiente tabla. *Fuente: Propia*



APHA-AWWA-WPCF				EPA	
	ICP	AAS electrotrónica	AAS de llama	Otras	EPA
Al	LD=40 µg/L; LS=100 mg/L	LD=3 µg/L; margen=20-200 µg/L	LD=0,1 mg/L; margen=3-100 mg/L	/	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Sb	LD=30 µg/L; LS=100 mg/L	LD=3 µg/L; margen=20-300 µg/L	LD=0,07 mg/L; margen=1-40 mg/L	/	ICP-AES / ICP-MS
As	LD=50 µg/L; LS=100 mg/L	LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L	/	AAS de hidruros: LD=0,002 mg/L; margen=0,002-0,02 mg/L	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Cd	LD=4 µg/L; LS=50 mg/L	LD=0,1 µg/L; margen=0,5-10 µg/L	LD=0,002 mg/L; margen=0,05-2 mg/L	/	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Cu	LD=6 µg/L; LS=50 mg/L	LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L	LD=0,01 mg/L; margen=0,2-10 mg/L	Neocuproina: LD=0,6 µg/L	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Cr	LD=7 µg/L; LS=50 mg/L	LD=2 µg/L; margen=5-100 µg/L	LD=0,02 mg/L; margen=0,2-10 mg/L	Colorimétrico	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Sn	/	LD=5 µg/L; margen=20-30 µg/L	LD=0,8 mg/L; margen=10-200mg/L	/	ICP-AES / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Fe	LD=7 µg/L; LS=100 mg/L	LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L	LD=0,02 mg/L; margen=0,3-10 mg/L	Fenantrolina: LD=10 µg/L	ICP-AES / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Mn	LD=2 µg/L; LS=50 mg/L	LD=0,2 µg/L; margen=1-30 µg/L	LD=0,01 mg/L; margen=0,1-10 mg/L	/	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Hg	/	/	/	AAS de vapor frío / Ditizona: LD=2 µg/L	ICP-MS / AAS (vapor frío) / Ultrasonic ICP-AES
Ni	LD=15 µg/L; LS=50 mg/L	LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L	LD=0,02 mg/L; margen=0,3-10 mg/L	/	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Pb	LD=40 µg/L; LS=100 mg/L	LD=1 µg/L; margen=5-100 µg/L	LD=0,05 mg/L; margen=1-20 mg/L	Ditizona: LD=1 µg/10 mL	ICP-AES / ICP-MS / AAS (horno grafito) / Ultrasonic ICP-AES
Zn	LD=2 µg/L; LS=100 mg/L	/	LD=0,005 mg/L; margen=0,05-2 mg/L	Ditizona II / Zincón: LD= 0,02 mg/L	ICP-AES / ICP-MS / Ultrasonic ICP-AES
Ca	LD=10 µg/L; LS=100 mg/L	/	LD=0,003 mg/L; margen=0,2-20 mg/L	Titulométrico de EDTA / Titulométrico de permanganato	ICP-AES / Ultrasonic ICP-AES
Na	LD=30 µg/L; LS=100 mg/L	/	LD=0,002 mg/L; margen=0,03-1 mg/L	Fotométrico de emisión de llama: margen= 10-100 µg/L	ICP-AES / Ultrasonic ICP-AES
Mg	LD=30 µg/L; LS=100 mg/L	/	LD=0,0005 mg/L; margen=0,02-2 mg/L	Gravimétrico	ICP-AES / Ultrasonic ICP-AES
K	LD=100 µg/L; LS=100 mg/L	/	LD=0,005 mg/L; margen=0,1-2 mg/L	Fotométrico de llama: LD=0,1 mg/L	ICP-AES / Ultrasonic ICP-AES

Tabla E.2. Límites de detección según las técnicas de análisis. Fuente: Propia.



E.9 Bibliografía

- [1] APHA-AWWA-WPCF. *MÉTODOS NORMALIZADOS para el análisis de aguas potables y residuales*, Ed. Díaz de Santos, 17 Edition, 1992
- [2] DIGESA, Dirección general de salud ambiental. *Cajamarca saludable II. Cajamarca, Marzo del 2008*. Ministerio de Salud, Gobierno Regional de Cajamarca, DESA.
- [3] Gupta, V.K., Imran Ali and Hassan Y. Aboul-Enein. *Developments in Environmental Science*, Volume 5, Chapter 3: Metal ions speciation in the environment: Distribution, toxicities and analices.
- [4] Stratus Consulting INC, *Reporte de la Evaluación independiente de la calidad y cantidad del agua en la cercanía del distrito minero Yanacocha*. Cajamarca, Perú, Octubre 2003
- [5] USEPA, 1994. *Methods for the determination of Metals in Environmental Samples*.

