

Valor pH, conductividad y titulación en el análisis de agua y suelo

Metrohm International Headquarters, Herisau, Suiza.

Impacto en el entorno

El crecimiento vertiginoso de la población mundial se traduce en un fuerte aumento del consumo de energía y de la producción de bienes de consumo y productos químicos. Según estimaciones, existen en el mercado alrededor de 17 millones de compuestos químicos, de los cuales solo unos 100.000 se producen a escala industrial. Muchos de estos componentes pasan al medio ambiente y deben ser identificados.

La importancia del análisis medioambiental

Las sustancias introducidas en el entorno se reparten entre los compartimentos ambientales agua (hidrosfera), suelo (pedosfera), rocas (litosfera) y aire (atmósfera) y en los organismos que los habitan (biosfera).

Los efectos de las actividades humanas sobre el medio ambiente son complejos, y para analizarlos se necesitan métodos sensibles e instrumentos eficaces.

Solamente si conocemos el tipo y la cantidad de esta carga ambiental podemos proteger al ambiente y sus habitantes. Para ello contamos con normas reconocidas a escala internacional que fijan los valores límite y los métodos de control aplicables.

En este contexto la medición del valor pH, de la conductividad, así como también la titulación desempeñan un papel importante. Ambos, el valor pH y la conductividad son parámetros que también pueden ser considerados como parámetros de suma, ya que caracterizan propiedades químicas, físicas o

químico-físicas de diferentes componentes. El valor pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución acuosa y provee una información importante sobre los procesos químicos y biológicos de la muestra. Notablemente, el valor pH permite conclusiones sobre la disponibilidad biológica, movilidad y toxicidad de contaminantes (por ejemplo, metales pesados en suelos). La conductividad eléctrica indica la cantidad de sales inorgánicas disueltas en el agua (por ejemplo, la salinidad), y es por eso un indicador rápido y económico para evaluar el alcance de la contaminación.

La dureza, alcalinidad, acidez, y el potencial de oxidación química de los componentes del agua son otros parámetros de suma adicionales e importantes, que son necesarios para una primera estimación del riesgo. En comparación con los parámetros físicos medidos directamente como valor pH y conductividad, la dureza, alcalinidad, acidez o potencial de oxidación química son determinados mayormente por titulación potenciométrica. Mientras que la determinación de la dureza y de la alcalinidad implica una titulación complejométrica y ácido-base, respectivamente, la determinación del potencial de oxidación química de la materia orgánica disuelta requiere una titulación redox de los oxidantes previamente añadidos: mas allá de estos ejemplos, la titulación incluye la determinación de componentes individuales como en el caso de amonio, cloruro, fluoruro, o sulfuro (Tabla 1). Aunque los métodos analíticos instrumentales tengan muchas ventajas, la titulación no ha perdido ninguna de sus atracciones. Es un método directo, fácil, rápido y versátil, con un precio favorable y que es idealmente apto para la automatización. Sus resultados reproducibles y correctos fácilmente compiten con aquellos de los métodos sofisticados, razón por la cual numerosos métodos de titulación son enumerados en las normas internacionales.

Este artículo se centra en la determinación completamente automatizada de la demanda química de oxígeno en muestras de agua cumpliendo al mismo tiempo con las exigencias de las normas pertinentes. Además, se describe la medición directa del valor pH y de la conductividad eléctrica en muestras de suelo.

1. Agua: contiene más de lo que nos gustaría

En sus diversos estados físicos el agua está presente en todas las esferas. Es el compartimento ambiental que se analiza más fácilmente y con mayor frecuencia, pues, a diferencia del aire o del suelo, existe ya en fase líquida.

En sus usos como alimento y fuente de energía, para el riego, como medio de dilución, de limpieza o de refrigeración así como vía de transporte y corriente de agua receptora, el agua

se contamina con todos tipos de sustancias. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado valores de referencia para 200 sustancias contenidas en el agua.

Por ello el agua está regulada por un gran número de leyes, normas y prescripciones en la mayoría de los países (Tabla 1). Por regla general, la preparación de las muestras no es necesaria en el caso del agua potable, pero es casi ineludible cuando deben analizarse muestras de aguas residuales.

Según el poder oxidante del agente de oxidación utilizado, se diferencia entre el índice de permanganato y la demanda química de oxígeno (DQO). El primero es un parámetro más informativo en el caso de muestras no contaminadas o prácticamente no contaminadas, mientras que la demanda química de oxígeno es más apropiada para muestras con una fuerte carga contaminante.

	Parámetro	Norma	Matriz	Método
a) Parámetros físicos	Valor pH	EPA 150.1 DIN 38404-5	Agua potable Agua de mar Agua residual	Medida del pH
	Conductividad	EPA 120.1 DIN EN 27888	Agua potable Agua de mar Agua residual	Medida de conductividad
b) Parámetros generales	Alcalinidad como CaCO ₃	EPA 310.1	Agua potable Agua de mar Agua residual	Titulación
	Demanda química de oxígeno (DQO)	ISO 6060	Agua potable	Titulación
		ISO 15705	Agua potable	
		ASTM D 1252 DIN 38409-44 EPA 410.1/410.3	Agua de mar Agua residual	
Índice de permanganato	ISO 8467 DIN 38409-5	Agua potable Agua superficial	Titulación	
	Ca, Mg (dureza)	EPA 130.2	Agua potable	Titulación
		EN ISO 9963 DIN 38406-3		
c) Cationes y aniones	Amoníaco	EPA 350.2		Titulación
	Cloruro	DIN 38405	Agua potable	Titulación
		EPA 325.3	Agua residual	
	Cloro libre	EPA 330.1	Agua en general	Titulación
	Fluoruro	ASTM D 3868	Agua potable	Titulación
		EPA 340.2	Agua residual	
Sulfuro	ASTM D 4658 EPA 376.1	Agua en general	Titulación	

Tabla 1. Selección de normas internacionales importantes para la determinación de parámetros físicos y generales del agua así como de las concentraciones de cationes y aniones.



Figura 1. Sistema Mati13 para la determinación totalmente automática del índice de permanganato.

Índice de permanganato según DIN EN ISO 8467

El índice de permanganato determina la parte fácilmente oxidable de las sustancias orgánicas contenidas en el agua y es, además, el parámetro utilizado para evaluar la carga orgánico-química de aguas no contaminadas o con un bajo grado de contaminación. Para su determinación, la muestra de agua se calienta durante 10 minutos con ácido sulfúrico y un exceso de la solución de permanganato de concentración conocida en un baño de agua hirviendo. A continuación, el consumo de permanganato se determina por adición de un exceso de oxalato de sodio y titulación por retroceso del oxalato consumido con la solución de permanganato. El índice de permanganato se expresa como la cantidad de oxígeno en mg/L que sería necesaria para la oxidación.

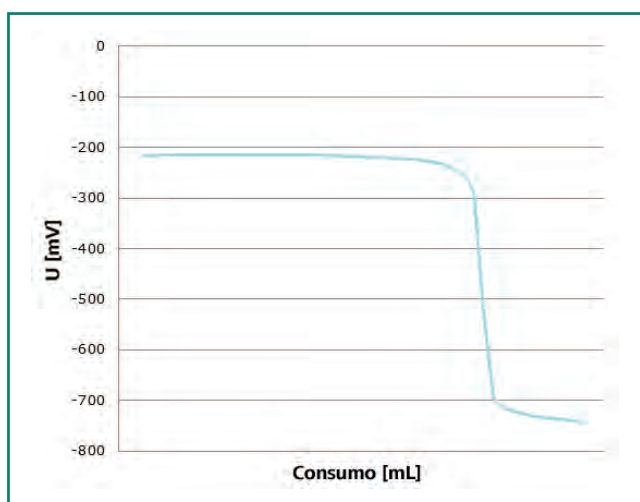


Figura 2. Análisis volumétrico del índice de permanganato, consumo de oxalato frente al potencial del electrodo medido.

El consumo de permanganato se determina por adición de un exceso de oxalato de sodio y titulación por retroceso del oxalato consumido con la solución de permanganato.

Demanda química de oxígeno según DIN 38409-44 y ASTM D 1252

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por cromato, contenidas en un determinado volumen de agua. El cromato es un agente oxidante mucho más fuerte que el permanganato, razón por la cual también oxida totalmente prácticamente todos los compuestos orgánicos a CO₂. En las plantas de tratamiento de agua, el valor DQO es un dato importante para determinar la capacidad de depuración de los equipos.

Para la determinación volumétrica de la demanda química de oxígeno se calienta la muestra de agua con dicromato de potasio durante un tiempo definido. Después, se titula por retroceso el dicromato de potasio restante con sulfato ferroso amónico (sal de Mohr).

La oxidación de las sustancias contenidas en el agua tiene lugar en un calentador especial para DQO con dispositivo de condensación a reflujo o bien en un recipiente de reacción cerrado y con una fuente de calor externa. La titulación se realiza directamente en los recipientes de reacción, sin que sea necesario trasvasar el contenido a otros recipientes. De esta forma se evitan pérdidas de la muestra y se ahorra un valioso tiempo, sobre todo cuando se debe analizar un elevado número de muestras.

2) Suelo: sistema complejo de múltiples fases

La pedosfera es la capa más exterior de la Tierra, una zona límite muy compleja, en la que coexisten la litosfera, la hidrosfera, la atmósfera y la biosfera. La pedosfera es un sistema de múltiples fases compuesto principalmente de sustancia mineral así como de partes más o menos iguales de aire y agua del suelo y un menor porcentaje de materia orgánica. El suelo es la fuente de agua y nutrientes para las plantas, el hábitat de un gran número de organismos y un importante depósito de carbono. Las sustancias nocivas que contiene provienen generalmente de la erosión por el agua y el viento, de la explotación del suelo y del aire.

Parámetro	Norma	Preparación de muestras	Tipo de detección	Reactivo
Valor pH	ISO 10390	Suspensión	Medición directa	–
Valor pH para determinar el comportamiento de lixiviación de compuestos inorgánicos de residuos	DIN CEN/TS 14997	Ajuste continuo del valor pH para investigar la dependencia de la lixiviación del valor pH	Medición directa (con análisis directo del eluato)	–
Conductividad	ISO 11265	Suspensión	Medición directa	–
Carbono orgánico total (COT) según Walkley-Black	–	Digestión de $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$	Óptica con difenilamina-sulfonato de bario	1 mol/L $FeSO_4$ (ácido)
Aluminio	–	Extracción	Óptica, fenolftaleína	0.02 mol/L de NaOH
Contenido de carbonato según Piper (conocido también como método de titulación rápida o de neutralización de ácidos)	–	La muestra de suelo se agita con 0,2 mol/L de HCl y se deja reposar; 10 mL del sobrenadante se titulan por retroceso con NaOH	a) fotométrica con fenolftaleína b) fenolftaleína, titulación SET a pH 7,8	0.1 mol/L de NaOH
Acidez "Exchangeable acidity" (H+Al)	–	Intercambio de iones con 1 mol/L de KCl	a) fotométrica con fenolftaleína b) potenciométrica, titulación SET a pH 7,6	0.025 mol/L de NaOH
Cianuro total y cianuro total fácilmente disociable	ISO 11262	Destilación	a) fotométrica con fenolftaleína b) potenciométrica	0.005 mol/L de $AgNO_3$
Aniones solubles carbonato/bicarbonato (alcalinidad)	–	Extracción con agua destilada exenta de CO_2	Titulación SET a pH 8,4 y 4,4	0.1 mol/L HCl
Aniones, por ej., F ⁻ , Cl ⁻	–	Suelo	Titulación	Diversos

Tabla 2. Parámetros importantes del suelo - visión general

Las sustancias contaminantes del suelo acceden fácilmente a nuestro organismo a través de los vegetales y animales que nos sirven de alimento. Los componentes del suelo son muy difícilmente accesibles y no es fácil movilizarlos. Las muestras de suelo se preparan generalmente por extracción y digestión.

Valor pH del suelo – la reacción del suelo según ISO 10390

El valor pH de una muestra de suelo es el parámetro que se debe determinar con más frecuencia en el análisis de suelos, pues permite identificar la llamada "reacción del suelo" y permite clasificar los suelos según su grado de acidez y alcalinidad. Este parámetro informa sobre el efecto de ácido o base de la solución de suelo. Este, a su vez, es sumamente importante para la disponibilidad de nutrientes y la actividad microbiana del suelo. Por ejemplo, muchos metales (oligoelementos) tienen una mayor movilidad en suelos ácidos. En los suelos con muy bajos valores del pH se pueden alcanzar rápidamente límites tóxicos que dañan las raíces de las plantas. En cambio, altos valores del pH provocan una inmovilización que conduce rápidamente a una falta de oligoelementos.

Un método sencillo para determinar el valor pH se describe en la norma ISO 10390. Ello describe la suspensión de una muestra de suelo, secada al aire (con una malla de un máximo de 2 mm), en agua destilada y medición subsiguiente. Alternativamente, la extracción puede ser realizada utilizando una solución 0,01 molar de $CaCl_2$, o 1 molar de KCl. Los cationes en estas soluciones desplazan a los protones, que son absorbidos por la columna de intercambio iónico del suelo tan cuantitativamente como fuese posible.

El valor pH de una muestra de suelo es el parámetro que se debe determinar con más frecuencia en el análisis de suelos, pues permite identificar la llamada "reacción del suelo" y permite clasificar los suelos según su grado de acidez y alcalinidad.

control ambiental

Determinación de la conductividad eléctrica de muestras de suelo según ISO 11265

La determinación de la conductividad eléctrica informa sobre el contenido de sales disueltas en los suelos y permite sacar conclusiones sobre la posibilidad que tiene el agua del suelo de movilizar minerales en el suelo.

Para determinar la conductividad eléctrica se agita una determinada cantidad de una muestra de suelo, previamente secada, con un volumen definido de agua destilada, tras lo cual se realiza directamente la medición.

Conclusión

Cada programa de monitoreo de la calidad del agua y suelo consiste en determinar las propiedades físicas y químicas, siendo el valor pH y la conductividad los más importantes. Además de estas mediciones directas, la titulación es una herramienta potente para la determinación rápida y precisa de parámetros de suma importantes, tales como dureza, alcalinidad, acidez o la demanda de oxígeno.

Particularmente en muestras complejas de agua y suelo, la determinación directa de un simple parámetro de suma frecuentemente evita un análisis de varios componentes singulares y de tiempos prolongados. Sin embargo, en algunos casos se requiere la concentración de componentes individuales. También aquí la titulación es el método predestinado por excelencia, desde el análisis de amonio pasando por el análisis de haluros y cianuro hasta la determinación de sulfuro. Más aún, porque la titulación es bien apta para la automatización.

Referencias

1. *Environmental analysis - Quality control of water, soil, and air*, Metrohm brochure, Article no. 8.000.5044EN (se puede descargar de www.metrohm.com/com/Applications/Industry.html; busque por 8.000.5044EN)
2. R. Reeve, *Introduction to Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, UK (2002).
3. C. Zhang, *Fundamentals of environmental sampling and analysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, USA (2007).
4. W. Kleiböhmer, *Environmental Analysis, Volume 3 (Handbook of Analytical Separations)*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands.