

| | | | |
|---|--|--|--|
|  | MÉTODO ANALÍTICO DE MANGANESO: SM 3500-Mn B. Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá | | |
| Código: D-7.2-11 | Versión: 09 | | |
| Revisó: Subdirector de Planeación y O.T. | Aprobó: Director General (E) | | |
| Fecha: 09 de Julio de 2025 | Fecha: 09 de Julio de 2025 | | |
| Resolución: 100-03-10-23-1338-2025 | Páginas: 1 de 6 | | |

1. DESCRIPCIÓN

El manganeso en aguas superficiales se encuentra en suspensión, en estado tetravalente y en forma trivalente, como complejo soluble relativamente estable. En aguas profundas, debido a la ausencia de oxígeno en forma soluble en estado divalente, en las plantas de tratamiento, todo o parte del manganeso puede estar en un estado de oxidación mayor.

2. ALCANCE

La determinación de manganeso en aguas mediante la técnica espectrofotométrica de UV-Visible, de acuerdo a la experimentación base de la verificación correspondiente, es aplicable para las matrices: Superficial, Residual (doméstica e industrial) y Subterránea, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal concentraciones entre 0.2 mg/L y 1.0 mg/L.

3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

3.1. Principio

La oxidación de los compuestos solubles de manganeso a la forma de permanganato se realiza con persulfato en presencia de nitrato de plata. El color resultante es estable por 24 horas en presencia de exceso de persulfato y ausencia de materia orgánica.

3.2. Interferencias

Según Standard Methods, sección 3500-Mn B.

El uso de ion mercurio puede controlar la interferencia de una limitada concentración de ion cloruro adicionando 1 g de sulfato de mercurio ($HgSO_4$) para formar complejos ligeramente disociados. El bromuro y el yoduro todavía pueden interferir y solo pueden estar presentes trazas. El procedimiento de persulfato se puede utilizar para agua potable con trazas o pequeñas cantidades de materia orgánica si se aumenta el período de calentamiento después de agregar más persulfato. Para aguas residuales que contienen materia orgánica, se debe utilizar una digestión preliminar con ácido nítrico y ácido sulfúrico (HNO_3 y H_2SO_4). Si también hay grandes cantidades de cloruro, la ebullición con HNO_3 ayuda a eliminarlo. Las trazas interferentes de cloruro se eliminan mediante $HgSO_4$ en el reactivo especial. Las

soluciones coloreadas de otros iones inorgánicos se compensan en el paso final colorimétrico. Las muestras que han estado expuestas al aire pueden dar resultados bajos debido a la precipitación de dióxido de manganeso (MnO_2). Agregue 1 gota de peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2) a la muestra, después de agregar el reactivo especial, para redissolucionar el manganeso precipitado.

4. TOMA DE MUESTRA Y PRESERVACIÓN

El manganeso puede estar presente en forma soluble en aguas neutras en el momento de la recolección, pero puede oxidarse a estados más altos, precipitando, o ser absorbido por las paredes del recipiente. Hacer la determinación de manganeso inmediatamente después del muestreo. Si la muestra va a ser almacenada, acidificar la muestra a pH <2 con ácido nítrico (HNO_3).

5. MATERIALES Y EQUIPOS

- Espectrofotómetro, celda de lectura de 1 cm.
- Vidriería volumétrica en general.
- Agitador magnético, magnetos y pera.
- Peachímetro.
- Balanza analítica.

6. REACTIVOS

- Reactivo especial: Disolver 75 g de $HgSO_4$ en 400 mL de HNO_3 y 200 mL de agua. Adicionar 200 mL de ácido fosfórico al 85% y 35 mg de nitrato de plata. Diluya la solución a 1 L.
- Sulfato de mercurio, $HgSO_4$
- Persulfato de amonio sólido, $(NH_4)_2S_2O_8$.
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 al 30%.
- Ácido fosfórico, H_3PO_4 al 85%
- Ácido nítrico, HNO_3 concentrado.
- Ácido sulfúrico H_2SO_4 concentrado.

7. PROCEDIMIENTO

7.1. Eliminacion de interferencias

| | | |
|---|-------------|----------------|
| Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá | | |
| D-7.2-11 | Versión: 09 | Página: 2 de 6 |

Para las aguas residuales es necesario realizar la digestión preliminar con H₂SO₄ y HNO₃:

- Mézclese la muestra y llévese un volumen adecuado (100 mL de muestra son recomendados para concentraciones entre 0.1 y 10 mg Mn/L) a un matraz o vaso de 250 mL.
- Añádanse 5 mL de HNO₃ concentrado y algunas perlas de vidrio, cúbrase con un vidrio de reloj.
- Llévese a ebullición lenta sobre plato caliente y evapórese hasta 15 a 20 mL.
- Añádase 5 mL de HNO₃ concentrado y 10 mL de H₂SO₄ concentrado, enfríe el recipiente entre las adiciones, evapórese sobre placa caliente hasta la aparición de humos blancos de SO₃.
- Si la solución no se torna transparente, adicione 10 mL de HNO₃ concentrado y siga la evaporación.
- Caliéntese para eliminar todo el HNO₃ antes de continuar el tratamiento.
- Cuando la solución es transparente y no aparezcan humos parduzcos, todo el HNO₃ estará eliminado. No dejar que la muestra se seque durante la digestión.
- Enfríese y dilúyase con agua hasta 50 mL aproximadamente, caliéntese hasta instantes próximos a la ebullición con objeto de disolver las sales que sean casi insolubles.
- Fíltrese si es necesario, pásese el filtrado a un matraz volumétrico de 100 mL junto con dos partes de agua de 5 mL, añadiendo este líquido de enjuagado al matraz volumétrico.
- Enfríese, dilúyase hasta la señal y mézclese cuidadosamente, tómense porciones de esta solución para la determinación del metal.

7.2 Procesamiento de la muestra

- Mida con una probeta 70 mL de la muestra y lleve a un erlenmeyer de 250 mL.
- Añáda 5 mL de reactivo especial, una gota de H₂O₂ concentrado y lleve con agua destilada hasta 90 mL.
- Agregue 1 g de (NH₄)₂S₂O₈ y lleve la muestra a ebullición durante 1 minuto (no calentar en baño María). Remueva la fuente de calor y deje en reposo por 1 minuto, entonces, enfríe bajo chorro de agua. Calentar demasiado tiempo provoca la descomposición del persulfato en exceso y, por lo tanto, el desvanecimiento del color del permanganato; enfriar lentamente ocasiona el mismo efecto.

- Diluir a 100 mL con agua destilada exenta de sustancias reductoras y mezclar bien.
- Hacer la lectura en el espectrofotómetro a 525 nm, usando agua destilada como blanco.

Nota. *Corrección para turbidez o color:* Evítese la filtración por la posible retención de parte del permanganato sobre el papel de filtro. Si se emplea la comparación visual, sólo puede calcularse el efecto de la turbidez sin que pueda hacerse ninguna corrección para los iones colorados que interfieren. Cuando se realiza medidas fotométricas, utilícese el siguiente método de decoloración que también corrige el color que interfiere: en cuanto se ha hecho la lectura del fotómetro, añádase 0,05 mL de solución de H_2O_2 directamente a la muestra en la celda de lectura, mézclense y tan pronto como el color del permanganato ha desaparecido por completo y no quedan burbujas, léase de nuevo. Dedúzcase la absorbancia de la solución decolorada de la absorbancia inicial para obtener la absorbancia debida al manganeso.

8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Se interpolan los datos en la curva de calibración para obtener los resultados.

La curva debe ser desarrollada de 0 a 1 mg/L.

Se recomienda el desarrollo de la curva a partir del estándar de 5 mg/L, los patrones son llevados a un volumen final de 100 mL.

Tabla 1. Preparación de estándares para curva de calibración.

| Estándares (mg/L) | Volumen en mL de estándar de 10 mg/L |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 0 |
| MRL (Límite de cuantificación) | Volumen correspondiente al MRL |
| 0.4 | 4 |
| 0.6 | 6 |
| 0.8 | 8 |
| 1 | 10 |

9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Por cada lote de máximo 20 muestras analizadas, ejecute los siguientes controles de calidad:

- Analizar un blanco de reactivo. Realizar una corrección del mismo si su resultado es $\geq 0,5$ MRL.
- Analizar un estándar igual al MRL, que cumpla con un % de error $\pm 30\%$, preparado a partir del estándar primario con el que se realizó la curva de calibración.
- Analizar un estándar correspondiente al punto medio de la curva, preparado a partir de una segunda fuente. % de error aceptado, 10%.
- Analizar un estándar correspondiente al 90% de la curva. % de error aceptado, 10%.
- Analizar una muestra por duplicado, con un RPD $\leq 20\%$.
- Analizar una muestra enriquecida por duplicado, con un RPD $\leq 20\%$ y un % de recuperación entre 80-120%.
- Se debe realizar curva nueva cada vez que los estándares de control y seguimiento estén por fuera del límite establecido o cuando el analista lo considere necesario.
 - Cada vez que realice curva de calibración, compare cada punto de calibración con la curva y vuelva a calcular su concentración, teniendo en cuenta los siguientes criterios de aceptación:
 - ✓ Hasta el doble del MRL, $\pm 50\%$ de error aceptado.
 - ✓ Entre 3 y 5 veces el MRL, $\pm 20\%$ de error aceptado.
 - ✓ Más de 5 veces el MRL, $\pm 10\%$ de error aceptado.

10. MANTENIMIENTO

Celdas en óptimo estado y espectro calibrado.

11. BIBLIOGRAFÍA

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. In: Lipps Wc, Braunt-Howland Eb, Baxter Te. Eds. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 24th Ed. Washington Dc: APHA PRESS;2023. Sección3500-Mn B.

12. CONTROL DE CAMBIOS

| Fecha | Resolución | Versión | Detalle |
|------------|-------------------|---------|---|
| 09/06/2016 | 300-03-10-23-0649 | 01 | Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-11: MÉTODO ANALÍTICO DE MANGANESO: SM 3500-Mn B. |

| | | | |
|------------|-------------------|----|---|
| 05/10/2016 | 300-03-10-23-1303 | 02 | Se actualiza el logo corporativo. Se especifica el control de calidad por cada lote. Se hace necesario detallar el tratamiento para las interferencias debidas a aguas residuales, color y turbidez. Se cambia el uso del coeficiente de variación por el RPD. |
| 04/11/2016 | 300-03-10-23-1521 | 03 | Se especifica el volumen recomendado para la digestión de aguas residuales tal como lo indica el Standard Methods Ed 22 Sección 3030D. |
| 15/08/2018 | 300-03-10-23-1436 | 04 | Se incluyen los numerales: REACTIVOS, PREPARACIÓN DE REACTIVOS y PROCEDIMIENTO de acuerdo a lo señalado en la edición 23 de Standard Methods. Se ajusta el SEGUIMIENTO Y CONTROL de acuerdo a lo establecido en la edición 23 de Standard Methods-2017. |
| 19/11/2019 | 300-03-10-23-1429 | 05 | Se adiciona a la estructura del método la sección 2 – ALCANCE, así: “La determinación de manganeso en aguas mediante la técnica espectrofotométrica de UV-Visible, de acuerdo a la experimentación base de la verificación correspondiente, es aplicable para las matrices: Superficial, Residual (doméstica e industrial) y Subterránea, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal concentraciones entre 0,2 mg/L y 1,0 mg/L”. Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-11 a D-7.2-11 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017. |
| 06/10/2020 | 300-03-10-23-1125 | 06 | Se elimina la condición de 4 meses para realizar nueva curva de calibración y se condiciona a cuando el analista lo considere necesario. Se elimina del ítem 11 lo siguiente: se debe llevar un buen control del tiempo de agitación y reposo en cada lectura de muestra. |
| 16/11/2021 | 300-03-10-23-2356 | 07 | Corrección en la redacción para la acción correctiva del blanco del método. |
| 24/11/2023 | 300-03-10-23-2554 | 08 | Se actualiza el documento para la determinación de Manganese de acuerdo con la metodología normalizada de Standard Methods 3500-Mn B de 2022, edición 24. |
| 09/07/2025 | 100-03-10-23-1338 | 09 | Se corrigió el año de publicación de la versión vigente de Standard Methods (2023). |

Última línea-----última línea-----última línea