

	<b>MÉTODO ANALÍTICO CLORURO: POTENCIOMÉTRICO, SM 4500-Cl<sup>-</sup> D.</b>	
	Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá	
	Código: D-7-2-12	Versión: 14
	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 7

## 1. DESCRIPCIÓN

Los cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) son unos 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.

La concentración de cloruros es mayor en las aguas residuales que en las naturales, debido a que el cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) es común en la dieta y pasa inalterado a través del aparato digestivo y luego son eliminados del organismo casi en la misma concentración en que son digeridos, de allí que antiguamente se los utilizará como rastreadores de contaminación. Las aguas subterráneas comúnmente poseen valores altos de cloruros debido a las propiedades disolventes del agua y las condiciones especiales del medio que favorecen la disolución de los compuestos salinos presentes en la región, finalmente las aguas superficiales, aunque contienen cloruros en menor concentración, su aporte es apreciable como para tenerlos en cuenta en el equilibrio químico de aniones y cationes.

## 2. ALCANCE

Este método mediante cálculo por potenciometría aplica para el análisis y determinación de aguas: potables, subterráneas, superficiales y residuales; en un rango comprendido entre 3.43 mg/L  $\text{Cl}^-$  (MRL definido de manera experimental) y 250 mg/L  $\text{Cl}^-$  (tope en la experimentación de consolidación del método en laboratorio).

## 3. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

### 3.1 Principio

Para la determinación de los cloruros se utilizará el método potenciométrico, el cual consiste en precipitar los cloruros cuantitativamente como cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ) por la adición de una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) por medio de una titulación potenciométrica y un sistema de electrodos de vidrio y plata-cloruro de plata, no se utilizará un voltímetro electrónico para detectar el cambio potencial entre los electrodos ya que el método propuesto por Metrohm no lo necesita y los pHmetros disponibles utilizan  $\text{KCl}$  que podrían contaminar la muestra. El punto final de la valoración es la lectura del máximo cambio en el voltaje para un incremento

pequeño y constante de nitrato de plata añadido. Este método aplica para aguas potables, subterráneas, superficiales, lluvias y lavado de fruta.

### **3.2 Interferencias**

Las muestras muy contaminadas suelen precisar un tratamiento previo. Cuando la contaminación es menor, algunos contaminantes pueden destruirse simplemente por la adición de  $\text{HNO}_3$ .

El cloruro de plata inicialmente formado es un compuesto insoluble de color blanco que le comunica al agua opalescencia (turbidez) indicando así su presencia.

## **4. TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO**

Se toma la muestra en frasco de vidrio o de plástico, la cantidad de muestra mínima necesaria es de 100 mL, no es necesario adicionar preservativos, se puede almacenar hasta por 28 días para el análisis preferiblemente refrigerado.

## **5. METRIALES Y EQUIPOS**

- Titulador potenciométrico Metrohm con electrodo de vidrio plata-cloruro de plata.
- Vidriería volumétrica en general.
- Balanza analítica.

## **6. REACTIVOS**

- Nitrato de plata 0,0141N: Pesar 2,395 g de  $\text{AgNO}_3$  y diluirlos en agua destilada a 1 L.
- Nitrato de potasio 1 mol/L: Pesar 101,1 g de  $\text{KNO}_3$  y diluirlos a 1 L.
- Cloruro de sodio 0,0141N: Secar en el horno 1 g de  $\text{NaCl}$  a 140°C por 1 hora, pesar 824 mg y diluirlos en agua destilada a 1 L.
- Solución madre cloruros 100 mg/L: Pesar 165 mg de  $\text{NaCl}$  previamente secados al horno y llevar a 1000 mL en balón aforado.

## **7. PROCEDIMIENTO**

- Verificar estado del titulador automático, electrodo y cúpula de plata (debe estar brillante, o se limpia suavemente con un trozo de tela), solución suficiente de  $\text{KNO}_3$  1 mol/L al interior del electrodo, retirar burbujas del compartimiento de 20

mL si es necesario, lavar el electrodo en un beaker de 100 ml con agua destilada y agitación durante 5 minutos.

- Especificación de condiciones de trabajo para la estandarización del AgNO<sub>3</sub>:

**Parámetros de titración:**

<i>V incremento</i>	0.10 ml
<i>Veloc.titr.</i>	max. ml/min
<i>Deriva v.med.</i>	50 mV/min
<i>Tiempo espera</i>	26 s
<i>V inicial:</i>	rel
<i>Factor</i>	0,7
<i>Pausa</i>	20 s
<i>Entrada de med:</i>	2
<i>Temperatura</i>	35.1 °C

**Condiciones de parada:**

<i>V parada:</i>	abs
<i>V parada</i>	35 ml
<i>Parada U</i>	no mV
<i>EP parada</i>	no
<i>Veloc.rell.</i>	max. ml/min

**Estadística:**

<i>Status:</i>	si
<i>Media</i>	<i>n</i> = 3
<i>Tab.res:</i>	<i>original</i>

**Evaluación:**

<i>Criterio de EP</i>	15 mV
<i>Reconoc.EP:</i>	todo
<i>EP fijado 1 U</i>	no mV
<i>pK/HNP:</i>	no

**Preselecciones:**

<i>Llamada ident:</i>	<i>id1</i>
<i>Llamada peso:</i>	todo
<i>Puls.activación:</i>	no

- Verificar la normalidad del nitrato de plata con NaCl 0.0141N mediante 3 ensayos como lo especifica el Standard Methods, sección 4500-Cl<sup>-</sup> D, determinar y promediar los puntos finales (mV) con los ensayos realizados.

- Especificación de condiciones de trabajo para la Titulación Cloruros:

**SET1:**

<i>Punto final EP U</i>	--- mV
<i>Gama regulación</i>	3 mV
<i>Veloc.max</i>	2 ml/min
<i>Veloc.min</i>	25,0 ul/min
<i>Crit.parada</i>	tiempo
<i>t(espera)</i>	5 s

**SET2:**

<i>Punto final EP U</i>	no mV
-------------------------	-------

**Parámetros de titración:**

<i>Sentido de titracion</i>	+
<i>V inicial</i>	no
<i>Pausa</i>	5 s
<i>Entrada de med</i>	2
<i>Temperatura</i>	35,2 °C

**Condiciones de parada:**

<i>V parada:</i>	abs
<i>V parada</i>	50 ml
<i>Veloc.rell.</i>	max. ml/min

**Estadística:**

<i>Status:</i>	no
----------------	----

**Preselecciones:**

<i>Acondicion:</i>	no
<i>Llamada ident:</i>	id1
<i>Llamada peso:</i>	todo
<i>Puls.activación:</i>	no

- En ausencia de sustancias interferentes; tomar 100 ml de la muestra, añadir HNO<sub>3</sub> gota a gota hasta acidez al papel tornasol
- Agregar un exceso de 2 ml, sumergir los electrodos y titule con agitación constante.
- Retirar el electrodo y bureta, lavarlos con abundante agua destilada y llevarlos a su respectivo émbolo.
- Agregar los residuos al tanque de desechos de descarte.

- En presencia de compuestos orgánicos, sulfito u otras interferencias (como cantidades grandes de hierro férrico, cianuro o sulfuro) acidifíquese la muestra con  $H_2SO_4$ , utilizando papel tornasol.
- Hervir durante cinco minutos para eliminar compuestos volátiles. Añádase más  $H_2SO_4$  si fuera necesario para mantener la solución ácida.
- Añada 3 ml de  $H_2O_2$  e hiérvase durante 15 minutos, añadiendo agua destilada sin cloro para mantener volumen por encima de 50 ml.
- Dilúyanse a 100ml, añádanse solución de  $NaOH$  gota a gota hasta alcalinidad al papel tornasol y luego un exceso de 10 gotas. Hervir durante 5 minutos, fíltrese a un vaso de 250 ml y lávese el precipitado y papel varias veces con agua destilada caliente.
- Añadir  $HNO_3$  hasta acidez al papel tornasol y luego un exceso de 2 ml. Enfriar y diluir a 100 ml si es necesario.
- Titular bajo las condiciones antes mencionadas.

## 8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

El cálculo se hará con la siguiente ecuación:

$$mg\ Cl^-/L = (EP \cdot NT \cdot 35450) / Vm$$

Dónde:

$EP$  es el volumen de Titulante gastado.

$NT$  es la normalidad del Titulante.

$Vm$  es el volumen de la muestra.

## 9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Cada lote de muestras o sobre una base del 5%, lo que sea más frecuente, se debe realizar y registrar en la captura de datos lo siguiente:

- Analizar un blanco, realizar una corrección del mismo si su resultado es  $> a 1/2$  del límite de cuantificación.
- Analizar un patrón de 25 mg/L. % Error aceptado  $\leq 10\%$ .
- Analizar un patrón de 100 mg/L. % Error aceptado  $\leq 10\%$ .
- Analizar un patrón igual al límite de cuantificación, donde % Error  $\leq 30\%$ .
- Analizar una muestra por duplicado. RPD  $\leq 20\%$ .

- Verificar la estandarización del AgNO<sub>3</sub> con el NaCl, la diferencia no debe ser mayor del 10%.
- Analizar una muestra enriquecida por duplicado. RPD ≤ 20%. Recuperación aceptada 85-115%.

## 10. MANTENIMIENTO

El electrodo de vidrio plata-cloruro de plata debe mantener un buen volumen de KNO<sub>3</sub> 1 molar en su interior, este volumen debe ser lo más constante posible ya que su variación implica un cambio en el potencial de medida. El electrodo de vidrio plata-cloruro de plata debe mantenerse en KNO<sub>3</sub> 1 molar en su émbolo durante su no uso.

## 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. Sección, SM 4500-Cl D.

## 12. CONTROL DE CAMBIOS

Fecha	Resolución	Versión	Detalle
12/10/2010	300-03-10-23-1426	01	Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-12: MÉTODO ANALÍTICO TITULOMÉTRICO - POTENCIOMÉTRICO PARA CLORUROS.
25/06/2011	300-03-10-23-0686	02	Se cambió el nombre del documento y en el ítem de bibliografía se modificó el dato del "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., New York, 1999" por la de "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. 21 ed. 2005". Cloruro: Potenciométrico, SM 4500-Cl D.
13/01/2014	300-03-10-23-0046	03	Se anexo el criterio de evaluación de la precisión y exactitud y se actualizó el Standard Methods Ed. 22 de 2012.
10/04/2014	300-03-10-23-0523	04	Se añade preparación de KNO <sub>3</sub> saturado. Se agregan interferencias. Se cambia tiempo de almacenamiento a 15 días. Se unifica la adición de HNO <sub>3</sub> a 3 gotas.
04/05/2016	300-03-10-23-0486	05	Se incluye tratamiento para aguas con compuestos orgánicos, sulfitos u otras interferencias y se precisa que la medición del pH debe hacerse con papel tornasol y no con electrodo de pH. Se especifica que la prueba de porcentaje de recuperación es por duplicado. A los patrones se les debe restar el blanco.
09/06/2016	300-03-10-23-0649	06	Se reforma todo el método ajustándolo completamente al Standard Methods Ed 22 sección 4500-Cl D.

05/10/2016	300-03-10-23-1303	07	Se actualiza el logo corporativo. Se especifica el control de calidad por cada lote. Se cambia el uso del coeficiente de variación por el RPD.
11/08/2017	300-03-10-23-0990	08	Se omite la corrección del punto final cuando el blanco de cero debido a que no siempre se cumple.
06/10/2017	300-03-10-23-01270	09	Se agrega tratamiento para análisis de muestras con interferencias.
15/08/2018	300-03-10-23-1436	10	De acuerdo al Standard Methods Ed.23 de 2017 se especifican los siguientes cambios: En la sección de REACTIVOS se adicionó la lista de reactivos usados en el ensayo. En la sección de CÁLCULO Y RESULTADOS se adicionó la ecuación para el cálculo de la concentración de Cloruros y la respectiva definición de variables. En la sección de SEGUIMIENTO Y CONTROL: <ul style="list-style-type: none"><li>• Se cambió la periodicidad para realización del control del método.</li><li>• Se modificó el criterio de aceptación del blanco.</li><li>• Se adicionó un estándar igual al límite de cuantificación.</li></ul>
19/11/2019	300-03-10-23-1429	11	En la estructura del documento se incluye el ítem 2 – ALCANCE, así: "Este método mediante cálculo por potenciometría aplica para el análisis y determinación de aguas: potables, subterráneas, superficiales y residuales; en un rango comprendido entre 3.43 mg/L Cl- (MRL definido de manera experimental) y 250 mg/L Cl- (tope en la experimentación de consolidación del método en laboratorio)". Además, se corrige el criterio de aceptación del blanco en la sección SEGUIMIENTO Y CONTROL. Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-12 a D-7.2-12 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017.
16/11/2021	300-03-10-23-2356	12	Corrección en la redacción para la acción correctiva del blanco del método.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	13	Se actualiza el documento para la determinación de Cloruros de acuerdo con la metodología normalizada de Standard Methods 4500 Cl- D de 2022, edición 24.
09/07/2025	100-03-10-23-1338	14	Se corrigió el año de publicación de versión vigente de Standard Methods (2023).

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