

4077UY

Determinación de fluoruro en aguas naturales y efluentes industriales líquidos



Método potenciométrico

Elaborado - N. Barboza

Modificado - No aplica

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para determinación de fluoruro en aguas naturales y efluentes industriales líquidos. El límite de detección de la metodología es de 0,04 mg F/L y se puede determinar fluoruro cuantitativamente a partir de 0,1 mg F/L.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Instructivo de uso de analizador de iones (INE 118, INE 98)
- 2.6. Instructivo de uso de balanzas (INE 06, INE 16B)
- 2.7. Ruta de análisis código (RIN 23)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. El electrodo selectivo de fluoruro está compuesto por un modulo sensor contenido dentro de un cuerpo epoxi. Cuando el elemento sensor se encuentra en contacto con una solución conteniendo iones fluoruro, se genera un potencial que depende de la actividad de dicho fluoruro en solución. Dicho potencial es medido contra un potencial de referencia interno con un pH/mV meter.
- 3.2. El electrodo mide la actividad del ion fluoruro que se define como:

$$A = \gamma C$$

donde:

A: corresponde a la actividad del ión fluoruro

γ : corresponde al coeficiente de actividad

C: corresponde a la concentración de los iones fluoruro libres en solución.

La actividad del ion fluoruro depende de la fuerza iónica total, del pH y de las especies generadoras de complejos presentes. Agregando un buffer apropiado se provee una fuerza iónica alta y constante y así la actividad es directamente proporcional a la concentración del ión fluoruro.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Se requieren túnica, guantes y anteojos de protección.
- 4.2. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud, la exposición a los mismos debe ser minimizada.

Sustancia	Conc. mg/L	Tipo de error
Alcalinidad (CaCO ₃)	7000	+
Aluminio (Al ³⁺)	3,0	-
Cloruro (Cl ⁻)	20000	
Cloro	5000	
Hierro	200	-
Hexametáfosfato (NaPO ₃) ₆	50000	
Fosfato (PO ₄ ³⁻)	50000	
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	50000	-

5. INTERFERENCIAS

+ indica error positivo

- indica error negativo

en blanco indica error no medido

Es importante asegurar que el pH de la solución de la muestra con el buffer, presenta un pH entre 5 y 6. De lo contrario ajustar el pH de la muestra previo al agregado de la solución reguladora de fuerza iónica. Esto se debe a que en soluciones con $\text{pH} < 5$, se forman complejos HF y/o HF_2^- , los cuales no pueden ser detectados por el electrodo y en soluciones básicas con baja cantidad de fluoruro, el ion OH^- es medido como F^- .

Nota 1: No pueden utilizarse ni bases ni ácidos fuertes para ajustar el pH. Puede utilizarse ácido acético para acidificar y acetato de sodio 4 M para basificar.

Nota 2: En muestras con contenido de cloruro $> 2000 \text{ mg/L}$ se requerirá de una destilación previa.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

6.1. Recolectar la muestra en envases de vidrio, plástico (polietileno o equivalente) o bolsa de polietileno para muestras líquidas descartable. Refrigerar a $\leq 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ($> 0 \text{ }^\circ\text{C}$) y analizar tan pronto como sea posible. Máximo 28 días. Para este análisis son necesarios 200 mL de muestra. En muestras con contenido de cloruro $> 2000 \text{ mg/L}$ se requiere destilación previa.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Analizador de iones (Orion VersaStar Pro).
- 7.2. Electrodo combinado selectivo de fluoruro (Orion 96-09) con solución interna de relleno Orion 900061.
- 7.3. Agitador magnético.
- 7.4. Barras magnéticas recubiertas de teflón.
- 7.5. Vaso de Bohemia de 125 mL, de 250 mL o matraz Erlenmeyer de 125 mL.
- 7.6. Pipetas automáticas de volúmenes variables (10 - 100 μL y de 100-1000 μL).
- 7.7. Balanza de resolución 0,01 g (INE 06, INE 16B).

8. REACTIVOS

- 8.1. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Solución stock de fluoruro: pesar 221,0 mg de fluoruro de sodio anhidro, (NaF Nro. CAS 7681-049-4) secado en estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante. Disolver en 1000 mL de agua 8.1; 1,00 mL corresponde a 100 $\mu\text{g F}^-$ (100 mg/L). Esta solución es estable por 6 meses. Alternativamente utilizar una solución comercial de 100 mg de F/L (Orion 940907 o similar).
- 8.3. Solución estándar de fluoruro: diluir 100 mL de solución stock de fluoruro, hasta 1000 mL con agua destilada, 1,00 mL corresponde a 10 $\mu\text{g F}^-$ (10 mg/L).
- 8.4. Solución reguladora de fuerza iónica (solución de interferencias): se colocan aproximadamente 500 mL de agua 8.1 en un matraz de 1 L. Agregar 57 mL de ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Nro. CAS 64-19-7), 58 g de cloruro de sodio (NaCl Nro. CAS 7647-14-5) PA y 4,0 g de ácido 1,2 ciclohexilenediaminotetracético (CDTA $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$ Nro. CAS 482-54-2). Agitar para disolver. Colocar un electrodo de pH calibrado en la solución, lentamente se agrega hidróxido de sodio (NaOH Nro. CAS1310-73-2), 5 N (aproximadamente 120 mL) hasta ajustar el pH entre 5,3 y 5,5. Enfriar hasta temperatura ambiente. Llevar el volumen del matraz a 1 L con agua 8.1.

Nota 3: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.



9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. El tiempo requerido para alcanzar el 99 % de la estabilidad de la lectura puede variar desde algunos segundos en soluciones concentradas, hasta varios minutos si la concentración está cerca del límite de detección.
- 9.2. El electrodo de fluoruro debe sumergirse unos 2 cm en la solución y realizar todas las determinaciones de la misma manera, para así evitar medidas erráticas.
- 9.3. Trabajar a la misma temperatura durante la calibración y la medida de las muestras. Los agitadores magnéticos pueden generar calor suficiente como para cambiar la temperatura de la solución a medir. Si esto sucede, colocar un trozo de material aislante entre el agitador y el recipiente de medida.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Chequeo del electrodo:

- 10.1. Agregar solución de relleno cada vez, antes de usar el electrodo.
- 10.2. El chequeo del electrodo debe realizarse siempre que sea necesario: electrodo en desuso por tiempo prolongado, medidas erráticas. Consultar el manual del electrodo.
- 10.3. Conectar el electrodo de fluoruro al analizador de iones, enjuagar con agua destilada y secar con papel absorbente.
- 10.4. Colocar en un vaso de 100 mL de Bohemia 20,00 mL de agua destilada libre de fluoruro y 20,00 mL de solución reguladora de fuerza iónica. Agregar 1 mL de la solución estándar de 100 mg/L, mezclar suavemente con agitación magnética. Colocar el electrodo en la muestra y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida, la estabilización puede requerir hasta 5 minutos.
- 10.5. Agregar a la solución anterior 10,00 mL de la misma solución estándar, agitar suavemente y registrar el voltaje una vez que la medida se haya estabilizado.
- 10.6. Si la temperatura de medida está entre $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, la diferencia de voltaje (slope) entre ambos agregados se debe encontrar en el rango de - 54 a - 60 mV. En caso contrario repetir la operación, si el error persiste referirse al "Manual de instrucciones del electrodo".

Nota 3: Se puede utilizar otra concentración de estándar para el chequeo del electrodo, pero las concentraciones finales de ambos agregados deben diferir entre sí en un factor de 10 y estar ambas concentraciones por encima de 1 mg/L.

Curva de calibración:

- 10.7 La curva de calibración se prepara por agregados sucesivos de la solución stock o de la solución estándar de fluoruro, a una solución 1:1 de agua destilada y solución reguladora de fuerza iónica. Se recomienda medir el voltaje de las muestras previo a la preparación de la curva de calibración para estimar el rango de la misma.
- 10.8 Colocar 40 mL de agua y 40 mL de la solución reguladora de fuerza iónica en un vaso de Bohemia de 120 mL, registrar el peso de dicha solución, (P_i). Se pueden agregar otros volúmenes, manteniendo la relación 1:1 agua-solución de interferencias.
- 10.9 Sumergir el electrodo en la solución y mezclar suavemente mediante agitación magnética.
- 10.10 Agregar con pipeta automática un volumen adecuado de la solución estándar de 100 o 10 mg/L de fluoruro, según el fin perseguido. Registrar en la ruta de análisis correspondiente el volumen agregado. Verificar que no se produzcan burbujas de aire que se interpongan entre la solución de medida y el sensor del electrodo. Medir el voltaje cuando se estabilice la medida.
- 10.11 Repetir el paso anterior, agregando a la solución de medida otros volúmenes exactamente conocidos de la solución estándar y medir el voltaje. Registrar tanto los incrementos de volumen como los potenciales obtenidos.
- 10.12 Los incrementos de volumen deberán ser evaluados por el analista con el fin de cubrir el rango de concentraciones de la muestra. La curva de calibración debe contener al menos cinco puntos.
- 10.13 Es recomendable verificar la calibración cada 2 horas colocando el electrodo en una alícuota nueva del estándar utilizado para la calibración. Si la medida cambia, recalibrar.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

11.1. Colocar 30 mL de la muestra (Pm) o una dilución apropiada de la misma y 30 mL de la solución reguladora de fuerza iónica (Pf) en un vaso de Bohemia o Erlenmeyer. Sumergir el electrodo, agitar suavemente y registrar el voltaje una vez que se haya estabilizado la medida. La toma de la muestra y de la solución reguladora de fuerza iónica debe realizarse en peso con una precisión de al menos 0,01 g. Se pueden agregar otros volúmenes, manteniendo la relación 1:1 agua - solución reguladora de fuerza iónica.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1 La concentración de fluoruro para cada punto de la curva de calibración se calcula:

$$\text{Fluoruro, mg /L} = \frac{V_{\text{agregado}} \times C_{\text{estándar}}}{(V_{\text{agregado}} + V_{\text{inicial}})}$$

donde:

V_{agregado} : corresponde a la suma de los volúmenes agregados de estándar

V_{inicial} : corresponde a V_i (se considera la densidad de solución acuosa 1,0 g/mL)

$C_{\text{estándar}}$: corresponde a la concentración del estándar que se adiciona en mg F /L.

12.2 Graficar el logaritmo decimal de la concentración de fluoruro, en función al opuesto del potencial registrado en mV (-mV).

12.3 Para concentraciones de fluoruro menores a 1 mg/L la curva de calibración que mejor se ajusta es una cuadrática. A concentraciones mayores la curva de calibración que mejor se ajusta, es una recta.

$$\text{curva de calibración cuadrática: } \log (\text{mg F/L}) = a \times (-\text{mV})^2 + b (-\text{mV}) + c$$

$$\text{curva de calibración lineal: } \log (\text{mg F/L}) = a \times (-\text{mV}) + b$$

donde:

a, b y c: corresponden a los coeficientes de ajuste de las curvas.

12.4 La concentración de fluoruro se calcula según la ecuación correspondiente:

$$\text{Rango cuadrático: Fluoruro, mg F/L} = 10\text{EXP} [a \times (-\text{mV})^2 + b \times (-\text{mV}) + c] \times \text{Pf/Pm}$$

$$\text{Rango Lineal Fluoruro, mg F/L} = 10\text{EXP} [(a \times (-\text{mV}) + b) \times \text{Pf /Pm}]$$

donde:

mV: corresponde al potencial de la muestra.

Pf. corresponde al peso final de muestra + solución de interferencias (+ agua, en caso de dilución) en g. Se asume densidad de la muestra 1 g/mL.

Pm: corresponde al peso de muestra en g. Se asume densidad de la muestra 1 g/mL.



a, b y c: corresponden a los coeficientes de la curva de calibración en cada caso.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de exactitud:** Analizar la solución de “Control de Fluoruro” (elaborada por el sector Control de Calidad) simultáneamente con las muestras. Se puede utilizar como control otra solución de concentración conocida, preparada independientemente de la utilizada en la curva de calibración. Se compara el resultado con el gráfico de control correspondiente; en su defecto utilizar el criterio de aceptación de 90 a 110 %. Cuando el resultado no se encuentre dentro de los límites, se debe revisar el procedimiento y evaluar la repetición del análisis.
- 13.2. **Control de la precisión:** Se debe realizar un análisis por duplicado cada cinco muestras, mínimo uno por batch de muestras. Se aceptara una dispersión máxima de 10 % (RSD), de lo contrario deberá repetirse el análisis.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. American Public Health Association (APHA) (2005) Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21th edition APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 4500 – F- C Ion selective electrode method pp. 4-84 a 4-85.
- 14.2. American Public Health Association (APHA) (2005) Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21th edition APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 4500 – F- B Preliminary Distillation Step pp. 4-83 a 4-84.
- 14.3. Manual del electrodo. Fluoride Combination electrode. Instruction Manual. Orion, Model 94-09 y 96-09.