

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
3171:1995**

**AGUAS NATURALES,
INDUSTRIALES Y
RESIDUALES.
DETERMINACIÓN DE
FLUORURO**



PDVSA



COVENIN

ALICIA
ALONSO



PROLOGO

La Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN), creada en 1958, es el organismo encargado de programar y coordinar las actividades de Normalización y Calidad en el país. Para llevar a cabo el trabajo de elaboración de normas, la COVENIN constituye Comités y Comisiones Técnicas de Normalización, donde participan organizaciones gubernamentales y no gubernamentales relacionadas con un área específica.

La presente norma fue elaborada bajo los lineamientos del Comité Técnico de Normalización CT4 Petróleo, gas y sus derivados por el Subcomité Técnico SC5 Métodos de ensayo a través del convenio de cooperación suscrito entre Petróleos de Venezuela, S.A. (PDVSA) y FONDONORMA, siendo aprobada por la COVENIN en su reunión No. 135 de fecha 09-08-95.

Esta norma coincide en todas sus partes con la norma PDVSA 7101.



**NORMA VENEZOLANA
AGUAS NATURALES, INDUSTRIALES
Y RESIDUALES. DETERMINACIÓN DE FLUORURO**

**COVENIN
3171:1995**

1 OBJETO

1.1 Esta Norma Venezolana especifica dos métodos para la determinación del ión fluoruro presente en las aguas naturales, industriales y residuales.

1.2. En caso de que se requiera se debe destilar la muestra para eliminar los elementos interferentes.

1.3 Estos métodos permiten la determinación del ión fluoruro en los siguientes intervalos de concentración:

Método A: Electrodo selectivo de fluoruro, de 0,1 mg/L a 1000 mg/L.

Método B: Método de determinación de aniones por cromatografía iónica, de 0,5 mg/L a 10 mg/L.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente:

COVENIN 2634-89. Aguas naturales, industriales y residuales. Definiciones.

COVENIN 2709-90. Aguas naturales, industriales y residuales. Procedimientos para el muestreo.

COVENIN 2462-87. Aguas naturales, industriales y residuales. Determinación del pH.

3 RESUMEN

La muestra es acidificada y destilada a una temperatura no mayor de 178°C, en caso de que exista interferencia. Posteriormente la concentración de iones fluoruro es determinada por los métodos de ión selectivo ó cromatografía iónica.

4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA (DESTILACION PRELIMINAR)

4.1 Resumen del método

Debido a que el método de electrodo selectivo esta sujeto a errores por iones interferentes, puede ser necesario destilar la muestra antes de hacer la determinación, como se indica posteriormente. Cuando los iones interferentes no están presentes por encima de los niveles de concentración que permite el método, la determinación de fluoruro se pueden hacer directamente sin destilación.

El fluoruro se puede separar de otros constituyentes no volátiles en el agua por conversión a ácido fluorhídrico o fluorosilícico, mediante destilación. La conversión se logra utilizando un ácido fuerte de alto punto de ebullición (H_2SO_4). Para proteger del ataque químico al material de vidrio, el ácido fluorhídrico se convierte en ácido fluorosilícico usando perlas de vidrio blandas. La recuperación cuantitativa de fluoruro se logra usando una muestra relativamente grande. El arrastre del ácido y el sulfato se minimiza destilando en un intervalo de temperatura controlado.

La destilación separa el fluoruro de la matriz de la mayoría de las muestras de agua. La destilación produce un volumen de destilado equivalente al de la muestra de agua original, de manera que generalmente no es necesario incorporar un factor de dilución cuando se expresan los resultados analíticos. El destilado estará esencialmente libre de sustancias que puedan interferir con la determinación de fluoruro si el equipo de destilación es adecuado y la destilación se hace adecuadamente.

El calentamiento de una mezcla de ácido y agua puede ser peligroso si no se toman precauciones. Antes de calentar, se mezclan bien el ácido y el agua. El uso de una manta de calentamiento de cuarzo y de un agitador magnético en el equipo de destilación facilita el paso de mezcla.

4.2 REACTIVOS Y MATERIALES

4.2.1 Reactivos

4.2.1.1 Acido sulfúrico, (H_2SO_4) concentrado, de grado analítico.

4.2.1.2 **Sulfato de plata**, (Ag_2SO_4) cristales, de grado analítico.

4.2.2 Materiales

4.2.2.1 **Agitador magnético**, con barra de agitación recubierta de PTFE (teflón).

4.2.2.2 **Perlas de vidrio blandas**.

4.3 Aparatos

4.3.1 **Equipo de destilación**. Consiste en un balón de destilación de vidrio de borosilicato de cuello largo, fondo redondo y capacidad de 1 L, un tubo de conexión, un condensador, un adaptador de termómetro con escala de 0°C a 20°C (véase figura 1). En todas las conexiones del paso directo de vapor se usan las uniones ahusadas normales. El termómetro se coloca de manera que el bulbo siempre esté sumergido en la mezcla de ebullición. El equipo se debe poder desmontar fácilmente para permitir la adición de la muestra. Se pueden utilizar equipos de destilación alternos que garanticen la recuperación de fluoruro y el arrastre de sulfato. Los puntos críticos son: obstrucciones en el paso del vapor y el atrapamiento del líquido en el condensador y adaptador. El condensador ideal debe tener doble camisa, con agua de enfriamiento en la camisa externa y el tubo espiral interior. Se debe evitar el uso de calentadores de llama abierta, debido a que el calor aplicado al matraz de ebullición por encima del nivel del líquido produce sobrecalentamiento del vapor y el consiguiente arrastre de sulfato.

4.3.2 **Manta de calentamiento hemisférico de cuarzo**, para operación a voltaje total.

4.4 Interferencias

4.4.1 La presencia de aluminio por encima de 300 mg/L , dióxido de silicio como sílice coloidal por encima de 400 mg/L , retardan la recuperación de fluoruro en el proceso.

4.4.2 El fluoruro en concentraciones mayores a $3,0\text{ mg/L}$ es retenido en el condensador provocando resultados bajos y actúa eventualmente como interferencia positiva en destilaciones posteriores. En estos casos el condensador debe lavarse con 300 mL a 400 mL de agua y estos lavados deben ser agregados al destilado inicial.

4.4.3 Agua de mar, salmueras y muestras con un contenido de sólidos disueltos mayores a 2500 mg/L pueden causar explosiones en el frasco de destilación.

Diluir la muestra con agua libre de fluoruro es conveniente para evitar explosiones.

4.4.4 La muestra que contiene los hidrocarburos producen un destilado con dos fases, que impiden la determinación efectiva del contenido de fluoruro. Estas muestras deben ser sometidas a un proceso de extracción con un solvente adecuado (n-hexano u otro similar) para extraer el material no acuoso y luego deben calentarse en un baño de vapor para eliminar cualquier traza de solvente.

4.5 Procedimiento

4.5.1 Se vierten 400 mL de agua destilada en el balón de destilación de 1 L y se agregan lentamente 200 mL de ácido sulfúrico concentrado, se mantiene el agitador funcionando durante todo el proceso de mezclado y destilación. Se agregan perlas de ebullición y se conecta el sistema según el esquema indicado en la Figura 1. Se comienza la destilación y se mantiene el calentamiento del balón hasta que el termómetro indique una temperatura de 180°C . Debido al mantenimiento del calor de la manta, es conveniente desconectarla cuando la temperatura alcanza 178°C , previniendo así un posible sobrecalentamiento de la mezcla. Se descarta el destilado. Con este proceso se extraen los fluoruros contaminantes del sistema y se ajusta la relación ácido-agua para destilaciones posteriores. El bulbo del termómetro debe estar sumergido en la mezcla durante toda la operación.

4.5.2 Se deja enfriar la mezcla remanente en el balón a 80°C o menos, se abre el sistema y se agregan lentamente 300 mL de muestra, con agitación permanente. Se cierra el sistema y se procede a la destilación, controlando que la temperatura de la mezcla no suba de 178°C . Las condiciones indicadas se deben mantener hasta alcanzar un volumen de 300 mL de destilado.

4.5.3 Si se destilan muestras con alto contenido de cloruro, se agrega a la mezcla de destilación sulfato de plata en una relación de 5 mg de Ag_2SO_4 por mg de Cl^- .

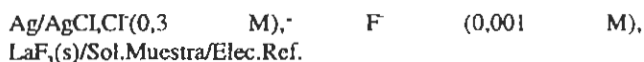
4.5.4 La mezcla de destilación se puede emplear continuamente hasta que los niveles de contaminación de las especies interferentes, alcancen las situaciones descritas en el punto 4.4. Es conveniente comprobar periódicamente esta solución usando una muestra patrón de fluoruro.

4.5.5 Si se destilan muestras que contengan más de 3 mg/L de fluoruro, se debe destilar el residuo con 300 mL de agua destilada y combinar ambos destilados. Si es necesario se repite la operación de destilación con agua destilada.

5 METODO A. ELECTRODO SELECTIVO

5.1 Resumen del método

El electrodo específico de fluoruro es un sensor selectivo de iones. Está diseñado para ser utilizado con un electrodo de referencia de calomelano y con cualquier medidor de pH que tenga una escala de milivoltios expandida. Básicamente está compuesto por un cristal de fluoruro de lantano que actúa como conductor iónico, en el cual los iones fluoruro tienen la posibilidad de moverse. En el cuerpo del electrodo también está presente un sistema interno de referencia. Cuando la membrana se pone en contacto con una solución de iones fluoruro, se desarrolla una diferencia de potencial a través de ella. Esta diferencia de potencial es directamente dependiente de la concentración de fluoruro libre en la solución en que está sumergido el electrodo, y se mide en función de un electrodo de referencia externo de potencial constante. La celda puede representarse según:



La actividad iónica del fluoruro depende de la concentración iónica total de la solución, el pH y de las especies que forman complejos con el ión fluoruro. La acción de la solución reguladora apropiada da un fondo de concentración iónica casi uniforme, regula el pH y rompe los complejos, de manera que el electrodo mide la concentración de una manera efectiva.

5.2 Reactivos y Materiales

5.2.1 Reactivos

5.2.1.1 Solución patrón de fluoruro. (100 mg/L). Se disuelven 221,0 mg de fluoruro de sodio anhidro, (NaF), en agua destilada y se diluyen a 1000 mL.

5.2.1.2 Solución patrón diluida de fluoruro. (10 mg/L). Se diluyen 100 mL de solución patrón de fluoruro según se indica en 5.2.1.1 a 1000 mL con agua destilada.

5.2.1.3 Solución reguladora de fuerza iónica total (TISAB). Se vierten aproximadamente 500 mL de agua destilada en un vaso de precipitado de 1L y se agregan 57 mL de ácido acético glacial, 58 g NaCl y 4,0 g de 1,2 ácido ciclohexilendiamintetracético (ACDT). Se agita para disolver. Se coloca el vaso de precipitado en un baño de agua fría y lentamente se agrega NaOH 6N (aproximadamente 125 mL) agitando hasta que el pH está entre 5,0 y 5,5. Se transfiere a un balón volumétrico de 1 L y se agrega agua destilada hasta el aforo.

NOTA 1 En el comercio especializado se venden soluciones TISAB ya preparadas con mezclas de diversos componentes, es conveniente informarse de sus aplicaciones, antes de decidir su empleo en una muestra en particular.

5.2.1.4 Solución amortiguadora para aluminio (THAM). En 500 mL de agua se disuelven 84 mL de ácido clorhídrico (36% a 38%), 242 g de tris-(hidroximetil)-aminometano (THAM) y 230 g de tartrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Se afora a 1000 mL con agua destilada.

5.2.1.5 Solución amortiguadora para aluminio (ALCOA). Se disuelven 60 g de ácido cítrico monohidratado, 210 g de citrato de sodio hidratado y 53,5 g de cloruro de amonio en 500 mL de agua. Se añaden 67 mL de solución de hidróxido de amonio (28% a 30% NH_3 en peso) y se diluyen con agua destilada a un litro.

5.2.2 Materiales

5.2.2.1 Agitador magnético, con varilla recubierta de teflón (PTFE).

5.2.2.2 Cronómetro.

5.3 Aparatos

5.3.1 Medidor de pH de escala expandida o medidor selectivo de iones.

5.3.2 Electrodo de referencia. No se debe usar electrodos de referencia de punta de fibra que tienen un comportamiento errático en soluciones muy diluidas.

5.3.4 Electrodo selectivo de fluoruro

5.4 Interferencias

5.4.1 Es crítico el ajuste de la fuerza iónica total de la solución en que se efectúa la determinación, ya que este parámetro condiciona fuertemente la reacción entre la actividad de fluoruro (medida con el electrodo) y la concentración de este mismo (parámetro empleado para elaborar la curva de calibración y reportar los resultados del análisis).

5.4.2 El ión fluoruro forma complejos con diversos cationes polivalentes, especialmente Al(III), Fe(III) y Si(IV). El grado de acomplejamiento depende del pH de la solución y de los niveles relativos de presencia de fluoruro y cationes. La interferencia más común es la del aluminio y puede ser controlada eficientemente por una solución amortiguadora que contenga citrato, ácido

ciclohexilendiamintetracético (ACDT) o trishidroximetilaminometano (THAM), hasta la concentración de 3 mg/L. En la tabla 1 se indica el contenido de algunas especies que producen una desviación de 0,1 mg/L de fluoruro, en la determinación de 1 mg/L de fluoruro.

5.4.3 En solución ácida el fluoruro existe preferentemente como HF no disociado. A pH superior a 5, la presencia de fluoruro (F⁻) es cuantitativa. En solución alcalina pH ≥ 8, se produce una interferencia del ión OH⁻ en la respuesta del electrodo específico.

5.4.4 El electrodo específico de fluoruro no responde al ión fluoroborato (BF₄⁻), aunque detecta los iones fluoruro provenientes de la hidrólisis de este complejo. Si se sospecha la presencia de esta especie, se debe destilar la muestra previa a la determinación de fluoruro (véase punto 4).

5.5 Procedimiento

5.5.1 Calibración del instrumento. Normalmente para usar electrodos en el intervalo de fluoruro de 1,2 mg/L a 2,0 mg/L, no se necesita efectuar calibraciones especiales. En el caso de los instrumentos con cero en la escala central, se regula el control de la calibración de modo que una lectura del patrón de 1 mg/L se encuentre en el cero central (100 mV), cuando el medidor está en la posición de escala expandida. Esto no se puede hacer en algunos medidores que no tienen un control de calibración de milivoltios. Cuando se usa un medidor selectivo de iones se siguen las instrucciones del fabricante.

5.5.2 Preparación de los patrones de fluoruro. Se preparan una serie de patrones agregando respectivamente, 5,0 mL, 10,0 mL y 20,0 mL de solución patrón de fluoruro (véase 5.2.1.2), a balones volumétricos de 100 mL. A cada balón se le agrega con una pipeta graduada 50 mL de TISAB (véase 5.2.1.3) y se diluye a 100 mL con agua destilada. Estos patrones son equivalentes a 0,5 mg/L, 1,0 mg/L y 2,0 mg/L de fluoruro.

NOTA 2 Si no se dispone de soluciones de TISAB, se pueden emplear otras de las soluciones amortiguadoras indicadas (véase 5.2.1.4 ó 5.2.1.5), con la condición de que tanto en las soluciones patrones como en las muestras se emplee la misma solución amortiguadora a igual concentración.

6 METODO B. CROMATOGRAFIA IONICA

Véase Norma Venezolana COVENIN 3142.

BIBLIOGRAFÍA

SM-4500 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 th Edition, 1992.

Tabla 1 - Concentración de especies interferentes que provocan un error de 0,1 mg/L de fluoruro para una concentración de fluoruro de 1 mg/L de fluoruro en el método de electrodo selectivo.

Especie	Conc. mg/L	Tipo de error	Observaciones
Alcalinidad (CaCO ₃)	7 000	+	
Al (III)	3	—	Eliminar con arsenito
Cl ⁻	20 000		
Color y Turbiedad			Destilar o compensar
Hexametáfosfato (NaPO ₃) ₆	50 000		
Hierro	200	—	
(PO ₄ ⁻)	50 000		
(SO ₄ ⁼)	50 000	—	

Nota:

Tipo de error:

+ : incremento en la concentración determinada de fluoruro

— : disminución de concentración determinada de fluoruro

Blanco : el error en la medida no puede ser cuantificado

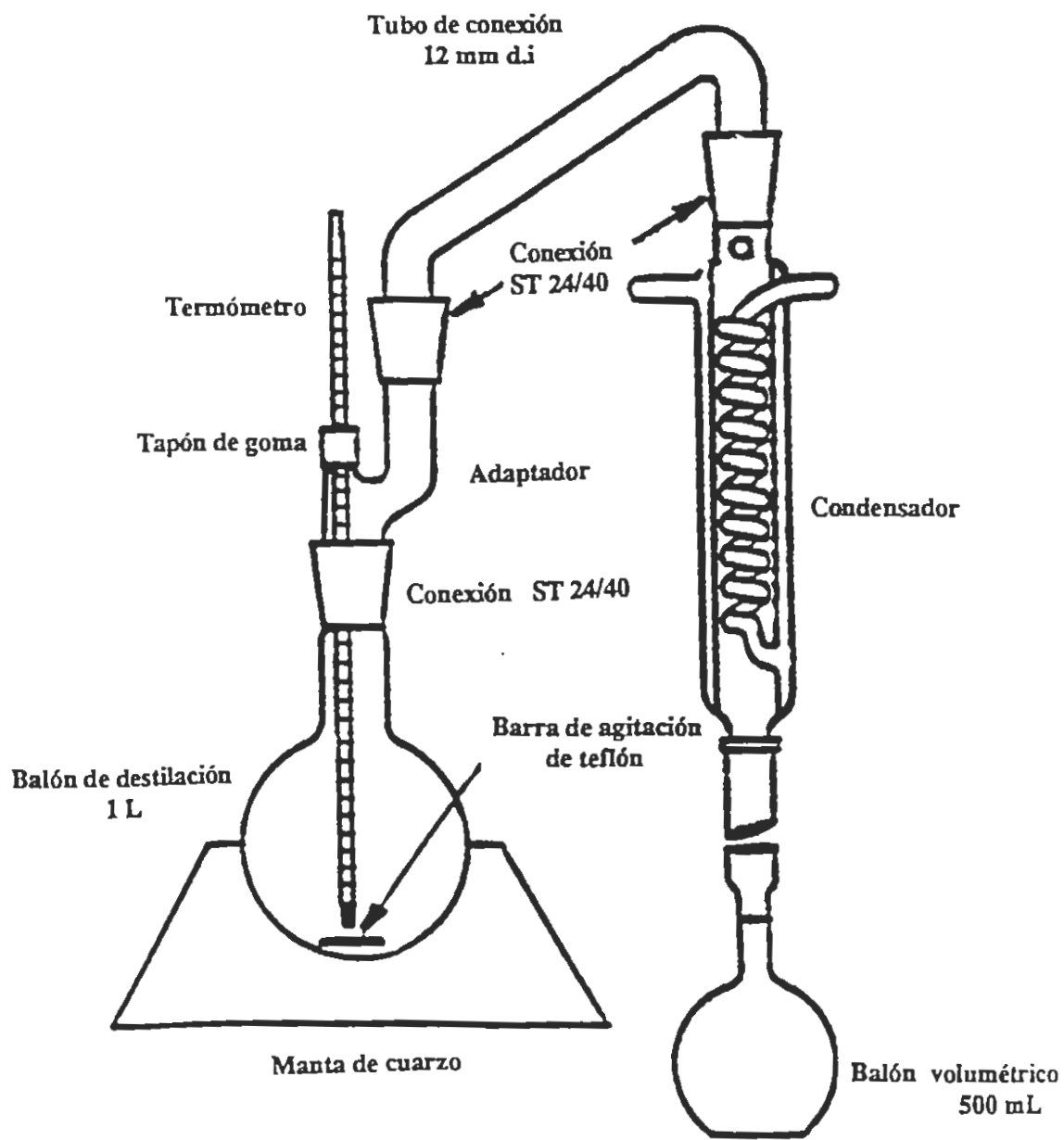


Figura 1 - Aparato de destilación para la determinación de fluoruro

COVENIN
3171:1995

CATEGORIA
B

COMISIÓN VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575. 41. 11 Fax: 574. 13. 12
CARACAS

publicación de:



ICS: 13.060.99

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

ISBN: 980-06-1532-6

Descriptores: Aguas naturales, aguas industriales, aguas residuales, fluoruro, cromatografía iónica.