



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-100-SCFI-2008

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE CLORO
TOTAL – MÉTODO IODOMÉTRICO - (CANCELA A LA
NMX-AA-100-1987)**

**WATER ANALYSIS - TOTAL CHLORINE DETERMINATION –
IODOMETRIC METHOD**

PREFACIO

En la elaboración de la presente norma mexicana, participaron las siguientes empresas e instituciones:

- ANÁLISIS DE AGUA, S.A. DE C.V.
- ARVA, LABORATORIO DE ANÁLISIS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V.
- ATLATEC, S.A. DE C.V.
- CIATEC, A.C.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- COMISIÓN DEL AGUA DEL ESTADO DE MÉXICO
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- ECCACIV, S. A. DE C. V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- FASIQ INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- GRUPO ECOTEC, S.A. DE C.V.
- HACH COMPANY

- INDEX-LAB, Q.F.B. MARTHA ELENA IZAGUIRRE VILLANUEVA
- INTEMA, S.A. DE C.V.
- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.
Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental
(CITSA)
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA
CENICA
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.
- LABORATORIO DE QUIMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE
C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO FERMI, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO QUIMICO INDUSTRIAL.
- LABORATORIOS ABC QUIMICA, INVESTIGACION Y ANALISIS, S.A.
DE C.V

- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO PAJARITOS
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL,
S.A. DE C.V.
- CÉSAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA / SERVICIOS
AMBIENTALES
- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERIA Y CONSULTORIA AMBIENTAL
- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO
DEL DISTRITO FEDERAL
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
Instituto de Biología
Instituto de Ingeniería

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo		Página
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN	1
2	REFERENCIAS	1
3	DEFINICIONES (véase la tabla 1)	2
4	FUNDAMENTO	2
5	REACTIVOS	3
6	EQUIPOS Y MATERIALES	4
7	MUESTRAS Y MUESTREO	4
8	PROCEDIMIENTO	4
9	EXPRESIÓN DE RESULTADOS	5
10	INTERFERENCIA	7
11	RESULTADOS	8
12	APÉNDICE NORMATIVO	8
13	VIGENCIA	10
14	BIBLIOGRAFÍA	10
15	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES	11



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-100-SCFI-2008

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE CLORO TOTAL – MÉTODO IODOMÉTRICO - (CANCELA A LA NMX-AA-100-1987)

WATER ANALYSIS - TOTAL CHLORINE DETERMINATION – IODOMETRIC METHOD

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana especifica un método de tipo volumétrico para la determinación del cloro total en agua.

El método es aplicable a concentraciones, expresadas en cloro (Cl_2), comprendidas entre de 0.71 mg/L a 15 mg/L.

En la determinación interfieren diversos compuestos (véase el capítulo 10).

En el anexo B se especifica un método de valoración directa. Generalmente, éste se aplica a la determinación de concentraciones de cloro superiores a 0.5 mg/L en aguas potables tratadas.

2 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación de la presente norma mexicana, se deben consultar las siguientes normas vigentes:

5667-1-2006.- Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-2 : 1982, Water quality - Sampling - Part2: Guidance on sampling techniques, o la NMX que la adopte.

3 DEFINICIONES (véase la tabla 1)

En lo que respecta a esta norma mexicana, son de aplicación las siguientes definiciones:

3.1 Cloro libre: Cloro presente en forma de ácido hipocloroso, de ión hipoclorito o en forma de cloro elemental disuelto.

3.2 Cloro combinado: La fracción de cloro total presente en forma de cloraminas y de cloraminas orgánicas.

3.3 Cloro total: Cloro presente en forma de "cloro libre" o de "cloro combinado" o el conjunto de ambos.

3.4 Cloraminas: Derivados del amoníaco por sustitución de uno, dos o tres átomos de hidrógeno por átomos de cloro (monocloramina NH_2Cl , dicloramina NHCl_2 , tricloruro de nitrógeno NCl_3) y todos los derivados clorados de compuestos orgánicos nitrogenados.

Tabla 1. Términos y sinónimos en relación a los compuestos presentes en la disolución

Término	Sinónimos		Compuestos
Cloro libre	Cloro libre	Cloro libre	Cloro elemental y ácido
		Cloro libre	Hipoclorito
Cloro total	Cloro residual total		Cloro elemental, ácido hipocloroso, hipoclorito, cloraminas

4 FUNDAMENTO

El cloro total, reacciona en medio ácido con el ioduro de potasio liberando yodo libre. El yodo se valora con un exceso de una disolución de tiosulfato de sodio. El tiosulfato no consumido se titula por retroceso con iodato de potasio.

5 REACTIVOS

Durante el análisis, se deben utilizar reactivos de calidad analítica y el agua especificada en el apartado 5.1.

5.1 Agua, exenta de cloro y de sustancias reductoras.

5.2 Ioduro de potasio (KI), cristales.

5.3 Ácido fosfórico, disolución, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) \approx 0.87 \text{ mol/L}$.
Se disuelven en agua 64 mL de ácido fosfórico ($\rho = 1.69 \text{ g/mL}$), se deja enfriar y se afora a 1 000 mL.

5.4 Iodato de potasio, disolución patrón de referencia, $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 10 \text{ mmol/L}$.
Se pesan, con una precisión de 1 mg, 0,360 g de iodato de potasio seco. Se disuelven en agua y se afora a 1 000 mL en un matraz aforado.

5.5 Tiosulfato de sodio, disolución valorada, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 10 \text{ mmol/L}$.

5.5.1 Preparación. Se disuelven aproximadamente 2,48 g de tiosulfato de sodio en aproximadamente 250 mL de agua y se afora en un matraz aforado de 1 000 mL.

5.5.2 Valoración. Se valora la disolución diariamente o inmediatamente antes de usarse de la manera siguiente:
Tomar 200 mL de agua (5.1) en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se añade aproximadamente 1 g de ioduro de potasio (5.2) y se agregan por medio de una pipeta, 10.0 mL de disolución de tiosulfato de sodio (5.5.1). Para su valoración, se adicionan 2 mL de ácido fosfórico (5.3) y 1 mL de disolución de almidón (5.6). Se titula inmediatamente con la disolución patrón de referencia de iodato de potasio (5.4) hasta la aparición de un color azul que persista durante al menos 30 s. Se anota el volumen de iodato consumido.

La concentración obtenida, c_1 , expresada en milimoles por litro, de la disolución de tiosulfato de sodio, que viene dada por la ecuación:

$$c_1 = \frac{V_2 c_2}{V_1}$$

Donde

C_2 es la concentración, expresada en milimoles por litro, de la disolución patrón de referencia de iodato de potasio, [$c(1/6 \text{ KIO}_3) = 10 \text{ mmol/L}$];

V_1 es el volumen, en mililitros, de la disolución de tiosulfato de sodio (5.5.1) utilizado para la valoración ($V_1 = 10 \text{ mL}$)

V_2 es el volumen, en mililitros, de la disolución patrón de iodato de referencia utilizado en la valoración.

5.6 Almidón, disolución de 5 g/L o indicador comercial de concentración similar.
Disolver 0,5 g de almidón agregándolo lentamente y con agitación en 100 mL de agua hirviendo, Preservar con 125 mg de ácido salicílico, 400 mg de cloruro de zinc o una combinación de 400 mg de propionato de sodio y 200 mg de azida de sodio.

6 EQUIPOS Y MATERIALES

Material de uso habitual en laboratorios y

Bureta, provista de punta fina que permita la dosificación de aproximadamente 30 gotas/mL, capaz de medir hasta 25 mL y graduada en divisiones de 0.1 mL.

7 MUESTRAS Y MUESTREO

Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad.

8 PROCEDIMIENTO

8.1 Volumen de muestra

Se inicia la determinación inmediatamente después de la toma de muestras. En todo momento debe evitarse la exposición a la luz, la agitación y el calor.

Se toma un volumen de muestra no superior a 200 mL y que contengan no más de 0.21 mmol/L (15 mg/L) de cloro total. Si la concentración de cloro total que se espera sobrepasa este valor, se diluye la muestra con agua (5.1) y se toma una porción de muestra cuyo volumen no exceda los 200 mL.

8.2 Determinación

Se introduce la muestra (8.1) en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se adicionan, en este orden, aproximadamente 1 g de ioduro de potasio (5.2), 2 mL de ácido fosfórico (5.3) y, con ayuda de una pipeta, 10,0 mL (V_4) de la disolución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.5) y a continuación 1 mL de la disolución de almidón (5.6).

PRECAUCION - Debe observarse estrictamente el orden en el que se añaden los reactivos, de lo contrario pueden producirse reacciones no estequiométricas del hipoclorito con el tiosulfato de sodio.

Se valora inmediatamente con la disolución patrón de referencia de iodato de potasio (5.4) hasta la aparición de un color azul que persista al menos durante 30 s. Se anota el volumen (V_3) de disolución de iodato de potasio consumido.

9 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

9.1 Método de cálculo

La concentración de cloro total, $c(Cl_2)$, expresada en milimoles por litro, viene dada por la ecuación

$$c(Cl_2) = \frac{V_4 c_1 - V_3 c_2}{2 V_0}$$

c_1 , es la concentración obtenida de la disolución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.5), expresada en milimoles por litro;

c_2 viene definida en el apartado 5.5.2;

V_0 es el volumen de la muestra (8.1), en mililitros, antes de la dilución (si la hubo);

V_3 es el volumen, en mililitros, de la disolución patrón de referencia de iodato de potasio (5.4) utilizado en la valoración (8.2);

V_4 es el volumen, en mililitros, de la disolución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.5) utilizado en la valoración efectuada conforme a 8.2 ($V_4 = 10$ mL).

La concentración en cantidad de materia puede convertirse en concentración másica, $\rho(\text{Cl}_2)$, expresada en miligramos por litro, por medio de la ecuación:

$$\rho(\text{Cl}_2) = M \cdot c(\text{Cl}_2)$$

Donde

M es la masa molecular, expresada en gramos por mol, del cloro ($M = 70.91$ g/mol).

9.2 Repetibilidad y reproducibilidad

A continuación se presentan únicamente datos correspondientes al método de titulación directa.

El Environmental Monitoring and Support Laboratory de USA-EPA^[1] evaluó el método iodométrico por titulación directa, utilizando como agente reductor patrón el óxido de fenilarsina en vez del tiosulfato de sodio.

Para muestras de agua destilada con concentraciones de $c(\text{Cl}_2) = 3.5$ $\mu\text{mol/L}$ y 56.7 $\mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2)$] = 0.25 y 4.02 mg/L] de cloro total, las desviaciones estándar relativas fueron del 0.23% y 0.76%, respectivamente. Con agua potable que tenía una concentración de cloro total $c(\text{Cl}_2) = 9.6$ $\mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2)$] = 0.68 mg/L], la desviación estándar relativa fue del 5.2%. Para aguas contaminadas se obtuvo una menor precisión. Por ejemplo, en el caso de agua de río con una concentración de cloro total, $c(\text{Cl}_2) = 4.2$ $\mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2)$] = 0.30 mg/L], la desviación estándar relativa de cloro total fue del 9.7%.

Los resultados de titulación publicados por el Departamento Británico del Medio Ambiente^[2] están basados en los datos obtenidos utilizando disolución patrón de referencia de iodato de potasio equivalente a las concentraciones de cloro indicadas. Estos datos mostraron para una concentración equivalente de cloro total, $c(\text{Cl}_2) = 28.2$ $\mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2)$] = 2 mg/L] unas desviaciones estándar relativas del 2.2% al 3.7% y para $c(\text{Cl}_2) = 282$ $\mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2)$] = 20 mg/L], las desviaciones estándar relativas fueron del 0.39% al 0.65%.

Los resultados presentados en los párrafos anteriores se refieren a determinaciones realizadas en el mismo laboratorio y por lo tanto proporcionan una medida de la repetibilidad del método. En todos los casos se utilizó el procedimiento de titulación directa (véase el anexo A). Los intentos realizados para cuantificar la reproducibilidad del método mediante la distribución de muestras a distintos laboratorios han producido resultados no confiables debido a la inestabilidad general de las soluciones que contienen cloro libre y cloro combinado. Más recientemente, la "Quality Assurance Branch of EMSL

Cincinnati^[4] ha mostrado que un vial sellado con hipoclorito en aguas muy puras es realmente estable, cuando se conserva en la oscuridad dentro de un tubo de exposición. Una evaluación posterior por varios laboratorios federales y estatales de los Estados Unidos ha generado los parámetros analíticos que se indican en la tabla 2 para los métodos utilizados habitualmente.

Tabla 2 Parámetros analíticos de un ensayo interlaboratorios sobre cloro libre

Valor		Código del método ¹⁾	Número de laboratorios (observaciones)	Media		Desviación estándar	
c(Cl ₂) μmol/L	p(Cl ₂) mg/L			μmol/L	mg/L	μmol/L	mg/L
7	0.50	A	3	9.2	0.65	5.1	0.36
		B	6	6.2	0.44	1.3	0.09
		C	7	6.8	0.48	1.8	0.13
		D	2	6.2	0.44	2.7	0.19
11.3	0.80	A	4	11.8	0.84	1.4	0.10
		B	10	10.9	0.77	1.1	0.08
		C	14	11.1	0.79	4.1	0.29
		D	6	11.6	0.82	1.3	0.09
15.5	1.10	A	4	15.9	1.13	1.6	0.11
		B	10	15.5	1.10	2.0	0.14
		C	14	16.2	1.15	5.5	0.39
		D	6	16.5	1.17	1.1	0.08
18.2	1.29	A	4	18.8	1.33	10.2	0.72
		B	6	18.6	1.32	1.3	0.09
		C	7	19.9	1.41	5.4	0.38
		D	2	20.0	1.42	0.6	0.04

L)A: valoración iodométrica con indicador de almidón.
B: valoración iodométrica por amperometría.
C: colorimetría con DPD.
D: valoración con DPD.

10 INTERFERENCIA

La oxidación del yoduro a yodo no se origina por el cloro. Dependiendo de la concentración y del potencial químico la oxidación se ve afectada por todos los agentes oxidantes. Por lo tanto, el método es aplicable únicamente cuando estén ausentes otras sustancias oxidantes, en particular, por el bromuro, yoduro, bromaminas, iodaminas, ozono, peróxido de hidrógeno, permanganato, iodato, bromato, cromato, dióxido de cloro, clorito, manganato oxidado, nitrito, iones de hierro (III), iones de cobre (II) y iones de manganeso (III).

11 RESULTADOS

El informe de ensayo debe incluir la siguiente información:

- a) referencia a esta norma mexicana;
- b) toda la información necesaria para la completa identificación de la muestra;
- c) los resultados y la forma de expresión empleada;
- d) todos los detalles operativos no incluidos en esta norma mexicana, o considerados como opcionales, junto con cualquier otra circunstancia que pudiera haber afectado a los resultados.

12 APÉNDICE NORMATIVO

ANEXO A

VALORACIÓN IODOMÉTRICA DIRECTA PARA LA DETERMINACIÓN DEL CLORO TOTAL EN AGUAS CON BAJO CONTENIDO EN SUSTANCIAS ORGÁNICAS

12.1 Objeto y campo de aplicación

Este anexo especifica un método para la valoración iodométrica directa tal y como se aplica habitualmente en la medida del cloro total en agua potable tratada. Para un volumen de disolución de ensayo de 500 mL, el límite inferior del intervalo de aplicación es de 7 $\mu\text{mol/L}$ (0.5 mg/L). En cuanto a las interferencias, véase el capítulo 10.

12.2 Fundamento

Oxidación, en medio ácido, del ioduro de potasio por el cloro libre y el cloro combinado con liberación de yodo, que se reduce por valoración con disolución patrón valorada de tiosulfato de sodio.

12.3 Reactivos

Véase el capítulo 5.

12.4 Aparatos

Véase el capítulo 6.

12.5 Procedimiento

12.5.1 Porción de ensayo

Debe tomarse las precauciones que se indican en el apartado 8.1.

Para concentraciones inferiores a 0.014 mmol/L (1 mg/L), se toman 1 000 mL; para concentraciones comprendidas entre 0.014 mmol/L y 0.14 mmol/L (entre 1 y 10 mg/L) se toman 500 mL y para concentraciones superiores se toman cantidades proporcionalmente menores. Se anota el volumen tornado.

12.5.2 Determinación

Se introduce la porción de ensayo (B.5.1) en un matraz Erlenmeyer o en una capsula de porcelana blanca. Se añaden 2 mL de ácido fosfórico (5.3), para bajar el pH hasta un valor comprendido entre 2 y 3 y, aproximadamente 1 g de ioduro de potasio (5.2). Se mezcla y se valora con disolución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.5) hasta que el color amarillo casi haya desaparecido. A continuación se añade 1 mL de disolución de almidón (5.6). Se continua la valoración hasta desaparición del color azul. Se anota el volumen consumido de solución de tiosulfato (V_5).

12.6 Expresión de resultados

$$c(Cl_2) = \frac{c_1 V_5}{2 V_0}$$

Donde

c_1 es la concentración real de la disolución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.5), expresada en milimoles por litro;
 V_0 es el volumen de la porción de ensayo (B.5.1), en mililitros
 V_5 es el volumen, en mililitros, de la disolución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.5) empleado en la valoración conforme al apartado B.5.2.

La concentración en cantidad de materia puede convertirse en concentración

en masa, $\rho(\text{Cl}_2)$, expresada en miligramos por litro, por medio de la ecuación

$$\rho(\text{Cl}_2) = Mc(\text{Cl}_2)$$

donde

M es la masa molecular del cloro, expresada en gramos por mol de cloro ($M = 70.91 \text{ g/mol}$).

13 VIGENCIA

La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

14 BIBLIOGRAFÍA

- [1] BENDER, D.F. *Comparison of methods for the determination of total available residual chlorine in various sample matrices*, Report No. EPA-600/4-78-019, Cincinnati, Ohio 45268, USA, US Environmental Protection Agency, (1978).
- [2] Department of the Environment. *Chemical disinfecting agents in waters and effluents, and chlorine demand Methods for the examination of waters and associated materials*. London, UK, HMSO, (1980).
- [3] HALLINAN, F.J., Thiosulphate titration for determining chlorine residuals, J. Am. Chem. Soc. **61** (1939), p. 265
- [4] Studies WS007 and WS008, Cincinnati, Ohio 45268, USA, Quality Assurance Branch, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, (1980).
- [5] WILSON, V.A., Determination of available chlorine in hypochlorite solution by direct titration with sodium thiosulphate. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 7 (1935), p. 44.



15 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana coincide totalmente con la norma internacional ISO 7393-3:1990.- Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 3:Iodometric titration method for the determination of total chlorine.

México D.F., a

**DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**