

Septiembre 2007

TÍTULO

Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano

Hipoclorito de sodio

Chemicals used for treatment of water intended for human consumption. Sodium hypochlorite.

Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Hypochlorite de sodium.

CORRESPONDENCIA

Esta norma es la versión oficial, en español, de la Norma Europea EN 901:2007.

OBSERVACIONES

Esta norma anula y sustituye a la Norma UNE-EN 901:2000.

ANTECEDENTES

Esta norma ha sido elaborada por el comité técnico AEN/CTN 77 *Medio Ambiente* cuya Secretaría desempeña AENOR.

Versión en español

Productos químicos utilizados en el tratamiento del agua destinada al consumo humano
Hipoclorito de sodio

Chemicals used for treatment of water intended for human consumption. Sodium hypochlorite.

Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Hypochlorite de sodium.

Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Natriumhypochlorit.

Esta norma europea ha sido aprobada por CEN el 2007-02-10.

Los miembros de CEN están sometidos al Reglamento Interior de CEN/CENELEC que define las condiciones dentro de las cuales debe adoptarse, sin modificación, la norma europea como norma nacional. Las correspondientes listas actualizadas y las referencias bibliográficas relativas a estas normas nacionales pueden obtenerse en el Centro de Gestión de CEN, o a través de sus miembros.

Esta norma europea existe en tres versiones oficiales (alemán, francés e inglés). Una versión en otra lengua realizada bajo la responsabilidad de un miembro de CEN en su idioma nacional, y notificada al Centro de Gestión, tiene el mismo rango que aquéllas.

Los miembros de CEN son los organismos nacionales de normalización de los países siguientes: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumania, Suecia y Suiza.

CEN
COMITÉ EUROPEO DE NORMALIZACIÓN
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung
CENTRO DE GESTIÓN: Rue de Stassart, 36 B-1050 Bruxelles

ÍNDICE

	Página
PRÓLOGO	6
INTRODUCCIÓN	7
1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN	7
2 NORMAS PARA CONSULTA	7
3 DESCRIPCIÓN	7
3.1 Identificación	7
3.1.1 Nombre químico	7
3.1.2 Sinónimo o nombres comunes	7
3.1.3 Peso molecular relativo	8
3.1.4 Fórmula empírica	8
3.1.5 Fórmula química	8
3.1.6 Número de registro CAS	8
3.1.7 Referencia EINECS	8
3.2 Forma comercial	8
3.3 Propiedades físicas	8
3.3.1 Aspecto y olor	8
3.3.2 Densidad	8
3.3.3 Solubilidad en agua	8
3.3.4 Presión de vapor	8
3.3.5 Punto de ebullición a 100 kPa	8
3.3.6 Punto de cristalización y de congelación	8
3.3.7 Calor específico	8
3.3.8 Viscosidad (dinámica)	9
3.3.9 Temperatura crítica	9
3.3.10 Presión crítica	9
3.3.11 Dureza mecánica	9
3.4 Propiedades químicas	9
4 CRITERIOS DE PUREZA	9
4.1 Generalidades	9
4.2 Composición del producto comercial	9
4.3 Impurezas y subproductos principales	10
4.4 Parámetros químicos	10
5 MÉTODOS DE ENSAYO	10
5.1 Muestreo	10
5.2 Análisis	10
5.2.1 Determinación del contenido de cloro disponible (producto principal)	10
5.2.2 Impurezas	12
5.2.3 Parámetros químicos	18
6 ETIQUETADO. TRANSPORTE. ALMACENAMIENTO	21
6.1 Modo de envasado y distribución	21
6.2 Etiquetado de seguridad conforme a las directivas de la UE	21
6.3 Reglamentaciones sobre transporte y etiquetado	22
6.4 Marcado	22

6.5	Almacenamiento.....	22
6.5.1	Generalidades.....	22
6.5.2	Estabilidad a largo plazo.....	22
6.5.3	Incompatibilidades de almacenamiento.....	22
ANEXO A (Informativo) INFORMACIÓN GENERAL SOBRE EL HIPOCLORITO DE SODIO.....		23
A.1	Origen.....	23
A.2	Utilización.....	23
ANEXO B (Normativo) REGLAS GENERALES RELATIVAS A LA SEGURIDAD.....		24
B.1	Reglas de seguridad relativas a la manipulación y uso del producto.....	24
B.2	Procedimientos de emergencia.....	24
ANEXO C (Normativo) DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO, DEL ANTIMONIO Y DEL SELENIO (ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA, TÉCNICA DE GENERACIÓN DE HIDRUROS).....		25
C.1	Fundamento general.....	25
C.2	Interferencias.....	25
C.3	Reactivos.....	25
C.4	Aparatos.....	27
C.5	Procedimiento.....	29
C.6	Cálculo.....	31
ANEXO D (Normativo) DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ION BROMATO EN EL HIPOCLORITO DE SODIO POR CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE IONES Y DETECCIÓN UV.....		32
D.1	Generalidades.....	32
D.2	Interferencias.....	32
D.3	Fundamento.....	32
D.4	Reactivos.....	32
D.5	Aparatos.....	34
D.6	Procedimiento.....	34
ANEXO E (Informativo) RESULTADOS DE LOS ENSAYOS INTERLABORATORIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE BROMATO EN SOLUCIONES COMERCIALES DE HIPOCLORITO DE SODIO.....		37
ANEXO F (Informativo) PRECAUCIONES AMBIENTALES Y DE SEGURIDAD Y SALUD DENTRO DEL LABORATORIO QUÍMICO.....		38
BIBLIOGRAFÍA.....		39

PRÓLOGO

Esta Norma Europea EN 901:2007 ha sido elaborada por el Comité Técnico CEN/TC 164 *Suministro de agua*, cuya Secretaría desempeña AFNOR.

Esta norma europea debe recibir el rango de norma nacional mediante la publicación de un texto idéntico a ella o mediante ratificación antes de finales de septiembre de 2007, y todas las normas nacionales técnicamente divergentes deben anularse antes de finales de septiembre de 2007.

Este documento anula y sustituye a la Norma EN 901:1999.

Las diferencias técnicas significativas entre esta edición y la Norma EN 901:1999 son las siguientes:

- a) supresión de la referencia a la directiva de la UE 80/778/CEE del 15 de julio de 1980 con el fin de considerar la última directiva en vigor (véase la referencia bibliográfica [1]);
- b) adición del límite de impureza de bromato sódico como se define en la Directiva de la UE 98/83/CE y el método de determinación.

De acuerdo con el Reglamento Interior de CEN/CENELEC, están obligados a adoptar esta norma europea los organismos de normalización de los siguientes países: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Islandia, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Noruega, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumania, Suecia y Suiza.

INTRODUCCIÓN

En lo que respecta a los potenciales efectos adversos del producto contemplado en esta norma sobre la calidad de las aguas destinadas a consumo humano:

- a) esta norma europea no proporciona ninguna información relativa a las posibles restricciones en la utilización del producto en cualquiera de los Estados Miembros de la UE o de la AELC;
- b) es conveniente tener en cuenta que a la espera de la adopción de criterios europeos verificables, permanecen en vigor las reglamentaciones nacionales actualmente existentes sobre la utilización y/o las características de este producto.

NOTA La conformidad respecto a esta norma europea no confiere ni implica la aceptación o la aprobación del producto en los Estados Miembros de la UE o de la AELC. La utilización del producto objeto de esta norma europea está sujeta a la reglamentación o los controles establecidos por las Autoridades Nacionales.

1 OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma europea es aplicable al hipoclorito de sodio utilizado en el tratamiento del agua destinada al consumo humano. En ella se describen las características y se especifican los requisitos y los métodos de análisis correspondientes al hipoclorito de sodio. Proporciona información sobre su uso en el tratamiento del agua. También determina las reglas de seguridad relativas al uso y manipulación del producto (véase el anexo B).

NOTA Aunque esta norma no es aplicable al hipoclorito de sodio generado in situ (véase la referencia bibliográfica [6]) son de aplicación los límites correspondientes a las impurezas y a los parámetros químicos.

2 NORMAS PARA CONSULTA

Las normas que a continuación se indican son indispensables para la aplicación de esta norma. Para las referencias con fecha, sólo se aplica la edición citada. Para las referencias sin fecha se aplica la última edición de la norma (incluyendo cualquier modificación de ésta).

EN 1233, *Calidad del agua. Determinación de cromo. Métodos de espectrometría de absorción atómica.*

EN 1483 *Calidad del agua. Determinación de mercurio.*

EN ISO 3696:1995 *Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo (ISO 3696:1987).*

ISO 3165 *Muestreo de productos químicos para uso industrial. Seguridad en la toma de muestra.*

ISO 6206 *Productos químicos para uso industrial. Muestreo. Vocabulario.*

ISO 8288:1986 *Calidad del agua. Determinación de cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio y plomo. Métodos de espectrometría de absorción atómica de llama.*

3 DESCRIPCIÓN

3.1 Identificación

3.1.1 Nombre químico

Hipoclorito de sodio.

3.1.2 Sinónimo o nombres comunes

Lejía líquida, lejía sódica, hipoclorito sódico.

3.1.3 Peso molecular relativo

74,44.

3.1.4 Fórmula empírica

NaClO.

3.1.5 Fórmula química

NaClO.

3.1.6 Número de registro CAS¹⁾

7681-52-9.

3.1.7 Referencia EINECS²⁾

231-668-3.

3.2 Forma comercial

El producto se suministra en forma de solución acuosa con una concentración de cloro disponible (activo) de hasta una fracción másica del 18%.

3.3 Propiedades físicas**3.3.1 Aspecto y olor**

El producto es una solución clara verde-amarillenta con un ligero olor a cloro.

3.3.2 Densidad

La densidad del producto varía entre 1,13 g/ml y 1,30 g/ml a 20 °C.

3.3.3 Solubilidad en agua

El producto es miscible con el agua en cualquier proporción.

3.3.4 Presión de vapor

Aproximadamente 2,5 kPa a 20 °C.

3.3.5 Punto de ebullición a 100 kPa³⁾

No aplicable.

3.3.6 Punto de cristalización y de congelación

La cristalización del NaOCl.6H₂O se inicia a -10 °C aproximadamente.

La congelación del producto concentrado tienen lugar entre - 20 °C y - 30 °C.

3.3.7 Calor específico

El calor específico es de 3,48 kJ/(kg.K) para una solución con una concentración disponible de cloro activo correspondiente a una fracción másica de entre el 14% y el 15%.

1) Chemical Abstracts Service Registry Number.

2) European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances.

3) 100 kPa = 1 bar.

3.3.8 Viscosidad (dinámica)

2,6 mPa.s a 20 °C.

3.3.9 Temperatura crítica

No aplicable.

3.3.10 Presión crítica

No aplicable.

3.3.11 Dureza mecánica

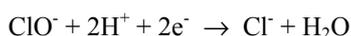
No aplicable.

3.4 Propiedades químicas

El producto es una solución alcalina con un pH superior a 11 a 20 °C.

Reacciona con los ácidos y las sales ácidas liberando cloro.

Con sustancias químicas reductoras la reacción puede resultar vigorosa. Es un oxidante fuerte (E°_{Red} para $(\text{ClO}^-) = 0,89 \text{ V}$).



4 CRITERIOS DE PUREZA

4.1 Generalidades

Esta norma europea especifica los requisitos de pureza mínimos del hipoclorito de sodio utilizado para el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Se han establecido límites para las impurezas comúnmente presentes en este producto. Dependiendo de las materias primas y del proceso de fabricación pueden encontrarse presentes otras impurezas y, en ese caso, debe notificarse este hecho a los usuarios y, si es necesario, a las autoridades pertinentes.

NOTA Es conveniente que los usuarios de este producto revisen las regulaciones nacionales para determinar si su pureza es apropiada para el tratamiento del agua destinada al consumo humano, teniendo en cuenta la calidad del agua, la dosis requerida, los contenidos de otras impurezas y aditivos empleados en los productos y que no estén indicados en esta norma de este producto.

Se han establecido límites para aquellas impurezas y parámetros químicos que puedan encontrarse en cantidades significativas como consecuencia del proceso de producción habitual y de las materias primas utilizadas. Si el proceso de producción habitual o las materias primas pudieran originar la presencia de impurezas, subproductos o aditivos en cantidades significativas, se debe notificar al usuario.

4.2 Composición del producto comercial

El hipoclorito de sodio está disponible únicamente en forma de solución con concentraciones de hasta el 18% de cloro activo, en el momento de su distribución por el fabricante. Los productos comerciales habituales contienen un mínimo del 12% de cloro activo. También se encuentran disponibles soluciones diluidas.

La concentración de hipoclorito de sodio debe ser igual o mayor que el valor especificado por el fabricante.

4.3 Impurezas y subproductos principales

El producto contiene cloruro de sodio (NaCl) en cantidades equimolares como mínimo, así como una pequeña fracción de hidróxido de sodio (NaOH) que mantiene la alcalinidad del producto. También puede encontrarse presente una pequeña cantidad de carbonato de sodio (Na₂CO₃).

El contenido de clorato de sodio (NaClO₃) no debe exceder de una fracción másica del 5,4% de cloro disponible, en el momento de la distribución por el fabricante. El producto no debe presentar depósitos o materias en suspensión visibles.

NOTA El clorato de sodio es un subproducto del proceso de fabricación y puede formarse durante el almacenamiento (véase el apartado 6.5.1).

4.4 Parámetros químicos

El producto debe cumplir los requisitos especificados en la tabla 1.

Tabla 1 – Parámetros químicos

Parámetro		Límite en mg/kg de cloro disponible	
		Tipo 1	Tipo 2
Arsénico (As)	máx.	1	5
Antimonio (Sb)	máx.	20	25
Cadmio (Cd)	máx.	2,5	5
Cromo (Cr)	máx.	2,5	5
Plomo (Pb)	máx.	15	15
Mercurio (Hg)	máx.	3,5	5
Níquel (Ni)	máx.	2,5	10
Selenio (Se)	máx.	20	25
		Límite en g/kg de cloro disponible	
Bromato de sodio ^a	máx.	2,5	5,0
NOTA El cianuro no puede existir en un medio fuertemente oxidante como el hipoclorito de sodio y, por tanto, no es relevante como parámetro químico. Los pesticidas y los hidrocarburos aromáticos policíclicos no son subproductos del proceso de fabricación. En relación con los valores paramétricos del hipoclorito de sodio con respecto al contenido de metales traza en agua potable, véase la referencia bibliográfica [1].			
^a El bromato de sodio es un subproducto del proceso de fabricación.			

5 MÉTODOS DE ENSAYO

5.1 Muestreo

Se procede de acuerdo a las recomendaciones generales indicadas en la Norma ISO 3165, teniendo en cuenta la Norma ISO 6206.

5.2 Análisis

5.2.1 Determinación del contenido de cloro disponible (producto principal)

5.2.1.1 Generalidades

Este método es aplicable a todos los productos comerciales cuyo contenido en cloro disponible se encuentre dentro del intervalo comprendido entre 70 g/l y 170 g/l.

NOTA Permite detectar todos los agentes oxidantes activos en soluciones débilmente ácidas, es decir hipoclorito/cloro, iodato y, parcialmente, cloraminas, Fe(III), etc. Bajo estas condiciones no quedan cubiertos ni el bromato ni el clorato.

5.2.1.2 Fundamento

El hipoclorito de sodio reacciona con el ioduro de potasio, en presencia de ácido acético, para liberar yodo. El yodo se determina volumétricamente con solución patrón valorada de tiosulfato de sodio, en presencia de una solución indicadora de almidón.

NOTA La valoración también puede llevarse a cabo potenciométricamente empleando un valorador automático; en ese caso, la adición del almidón soluble es innecesaria.

5.2.1.3 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica reconocida y el agua utilizada debe cumplir los requisitos de calidad del grado 3, conforme a la Norma EN ISO 3696:1995 (agua desionizada de uso habitual en el laboratorio).

5.2.1.3.1 Solución de ioduro de potasio, fracción másica 10%.

Se pesan, con una precisión de 0,1 mg, 100 g de ioduro de potasio, exento de yodo, se disuelven en agua y se diluye a 1 l.

5.2.1.3.2 Ácido acético concentrado, de pureza mínima 99%.

5.2.1.3.3 Solución patrón valorada de tiosulfato de sodio, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Las soluciones patrón valoradas se encuentran disponibles comercialmente y, en algunos casos, deben diluirse. De forma alternativa, puede prepararse la solución patrón valorada siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Se disuelven en 0,75 l de agua 24,8 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un matraz aforado de 1 000 ml. Una vez que la temperatura se ha equilibrado, se enrasa con agua y se mezcla bien.

Para factorizar esta solución: Se pesan, con una precisión de 0,1 mg, 3,600 g (m) de iodato de potasio seco. Se disuelve en agua en un matraz de aforado 1 000 ml, se enrasa y se mezcla (solución patrón de referencia de iodato de potasio $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$). Se introducen 200 ml de agua en un matraz Erlenmeyer provisto de tapón, se añaden ($2 \pm 0,5$) g de ioduro de potasio y se agita para disolver. Se introducen a continuación, con ayuda de una pipeta, 10 ml de solución de tiosulfato de sodio para la factorización, se añaden (15 ± 1) ml de solución de ácido clorhídrico (diluido 1 + 1 en volumen) y (5 ± 1) ml de solución de almidón (5.2.1.3.4). Se valora inmediatamente con la solución patrón de referencia de iodato de potasio hasta la aparición de una coloración azul que persista durante 30 s. Se anota el volumen de iodato utilizado (V_1).

La concentración real, c , de la solución patrón valorada de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), expresada en moles por litro, viene dada por la siguiente ecuación (1):

$$c = \frac{V_1 \times c_1}{V} \quad (1)$$

donde

c_1 es la concentración, expresada en moles/l, de la solución patrón de referencia de iodato de potasio [$c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$];

V es el volumen, en mililitros, de solución patrón de tiosulfato de sodio utilizado para la factorización ($V = 10 \text{ ml}$).

V_1 es el volumen, en ml, de solución patrón de referencia de iodato de potasio utilizada en la factorización.

5.2.1.3.4 Solución de almidón, fracción másica 1%:

Se prepara una suspensión de $(1 \pm 0,1)$ g de almidón en (5 ± 1) ml de agua. Se añaden (90 ± 5) ml de agua hirviendo a esta suspensión. Se agita para disolver y se deja enfriar la solución. Esta solución necesita refrigeración para evitar la descomposición del almidón, lo que produciría un punto final impreciso. Se conserva la solución en frío y se utiliza dentro de la misma semana de su preparación.

NOTA Existen indicadores comerciales para valoración del yodo que pueden utilizarse en lugar de la solución de almidón descrita, siempre que se haya probado su eficacia con anterioridad.

5.2.1.4 Aparatos

Material de vidrio y aparatos de uso habitual en laboratorio.

5.2.1.5 Procedimiento

5.2.1.5.1 Solución de ensayo

Se pesan, redondeando al 0,1 mg mas cercano, 1 g de la muestra de laboratorio (se registra la masa como m_1 en gramos) y se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se añade agua hasta obtener un volumen de 100 ml.

5.2.1.5.2 Determinación

Se añaden 10 ml de la solución de yoduro de potasio (5.2.1.3.1) y 5 ml de ácido acético concentrado (5.2.1.3.2).

Se valora con solución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.2.1.3.3) hasta que casi haya desaparecido el color debido al yodo. Se añaden 3 ml de la solución indicadora de almidón (5.2.1.3.4) y se completa la valoración hasta desaparición del color azul-negro. Se anota el volumen de solución patrón valorada de tiosulfato de sodio añadido, V_1 .

5.2.1.6 Expresión de resultados

El contenido de cloro disponible (Cl_2), C_2 , expresado como fracción másica % (peso/peso), viene dado por la siguiente ecuación (2):

$$C_1 = (V_1 \times c \times 3,545)/(m_1) \quad (2)$$

donde

V_1 es el volumen, en mililitros, de la solución patrón valorada de tiosulfato de sodio (5.2.1.3.3) empleado en la valoración;

c es la concentración, en moles por litro, de la solución patrón valorada de tiosulfato de sodio (véase el apartado 5.2.1.3.3);

3,545 es la masa, en miligramos de cloro (Cl_2), correspondiente a 1 ml de solución de tiosulfato de sodio $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,100$ mol/l;

m_1 es la masa en g de la muestra de laboratorio utilizada para preparar la muestra de ensayo (5.2.1.5.1).

5.2.2 Impurezas

5.2.2.1 Determinación del contenido de clorato de sodio ($NaClO_3$)

5.2.2.1.1 Generalidades

Este método se emplea para determinar el contenido de clorato en el intervalo comprendido entre 3,75 g/l y 15 g/l, en las soluciones de hipoclorito de sodio de uso comercial; es específico para este tipo de compuesto.

5.2.2.1.2 Fundamento

Determinación directa de los iones clorato en una solución diluida de hipoclorito de sodio por separación mediante cromatografía iónica con detección conductimétrica con supresión química (cromatografía iónica).

5.2.2.1.3 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica reconocida y el agua utilizada debe tener una conductividad de 0,056 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (conforme al grado de calidad 1 especificado en la Norma EN ISO 3696:1995).

5.2.2.1.3.1 Solución eluyente, carbonato de sodio e hidrogeno carbonato de sodio:

Se mezcla un volumen de solución de carbonato de sodio $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \text{ mmol/l}$ con un volumen de solución de hidrógeno carbonato de sodio $c(\text{NaHCO}_3) = 0,75 \text{ mmol/l}$.

5.2.2.1.3.2 Solución regeneradora, solución de ácido sulfúrico $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ mol/l}$.

5.2.2.1.3.3 Gas helio, de alta pureza, para la desgasificación de las soluciones eluyente y regeneradora.

5.2.2.1.3.4 Solución madre de clorato de sodio, 1 g/l

Se pesan, con una precisión de 0,000 1 g, 0,255 1 g de NaClO_3 y se disuelven en 200 ml de agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995).

5.2.2.1.4 Aparatos

Material de vidrio y aparatos de uso habitual en laboratorio y además:

5.2.2.1.4.1 Cromatógrafo iónico

5.2.2.1.4.2 Detector de conductividad de supresión química

5.2.2.1.4.3 Columna aniónica y precolumna:

Resina constituida por un soporte de poliestireno/divinilbenceno de 15 μm aglomerada con una resina de intercambio iónico aminada, de tipo látex.

5.2.2.1.4.4 Registrador/Integrador de datos capaz de registrar y mostrar las alturas de los picos cromatográficos.

5.2.2.1.4.5 Generador de agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995).

5.2.2.1.5 Condiciones cromatográficas

- flujo de eluyente: 2 ml/min;
- flujo de solución regeneradora: 2,5 ml/min;
- escala completa de conductividad: 30 mS;
- conductividad residual: < 18 mS;

5.2.2.1.6 Procedimiento

5.2.2.1.6.1 Preparación de las soluciones de calibración

Se preparan soluciones patrón de clorato en matraces aforados, por dilución adecuada de la solución madre de clorato (5.2.2.1.3.4) con la solución eluyente (5.2.2.1.3.1). Se preparan las soluciones de calibración conforme a lo indicado en la tabla 2.

Tabla 2 – Soluciones de calibración para la determinación del contenido de clorato

Solución	ClO ₃ ⁻ en mg/l	NaClO ₃ en mg/l
1	3,75	4,78
2	7,5	9,57
3	11,25	14,35
4	15	19,13

NOTA La calibración es lineal para concentraciones de ion clorato comprendidas entre 3,75 mg/l y 15 mg/l en la solución diluida.

5.2.2.1.6.2 Preparación de la solución de ensayo

Se pesan, redondeando al 0,1 mg mas cercano, 250 mg de la muestra de laboratorio (se anota la masa m_2 en miligramos) y se introducen en un matraz de medida de 100,0 ml, se completa con solución eluyente (5.2.2.1.3.1) y se homogeniza la solución de ensayo agitando con precaución el matraz cerrado.

5.2.2.1.6.3 Medida de las soluciones de calibrado y de ensayo

Se mide tres veces cada una de las soluciones de calibración y de ensayo, utilizando un volumen de inyección constante de acuerdo a los requerimientos del cromatógrafo iónico correspondiente. Para cada una de las soluciones la desviación estándar relativa de repetibilidad debe ser inferior al 0,5%.

5.2.2.1.7 Expresión de los resultados

El contenido en clorato de la solución de ensayo (y en mg/l) se obtiene a partir de la recta de calibrado que se obtiene por regresión lineal de los resultados de los cinco niveles (cuatro soluciones de calibrado y una solución en blanco) en el procedimiento de calibrado.

El contenido de clorato de sodio (NaClO₃) de la muestra de laboratorio, C_2 , expresado en gramos por kilogramo, viene dado por la siguiente ecuación (3):

$$C_2 = (y \times V_2)/m_2 \quad (3)$$

donde

y es la concentración de la solución de ensayo en miligramos por litro obtenida a partir de la curva de calibrado por regresión lineal;

V_2 es el volumen de la solución de ensayo, en mililitros (5.2.2.1.6.2);

m_2 es la masa, en miligramos, de la muestra de laboratorio (5.2.2.1.6.2).

El contenido de clorato de sodio (NaClO₃), C_3 , expresado como fracción másica % (peso/peso) de cloro disponible, viene dado por la ecuación (4):

$$C_3 = \frac{(C_2 \times 10)}{C_1} \quad (4)$$

donde

C_2 es el contenido de clorato de sodio (NaClO₃) en g/kg, de la muestra de laboratorio;

C_1 es el contenido de cloro disponible (Cl₂), expresado como fracción másica % (peso/peso) (5.2.1.6).

5.2.2.1.8 Límite de repetibilidad

La diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo individuales, obtenidos en condiciones de repetibilidad, no debe ser superior al valor r , calculado a partir de la ecuación (5):

$$r = 0,001 z \quad (5)$$

donde

z es la media de los dos resultados, expresada como fracción másica en porcentaje (%).

NOTA Las condiciones de repetibilidad son condiciones en las cuales se obtienen resultados de ensayo mutuamente independientes, utilizando el mismo método, sobre idéntico material de ensayo, en el mismo laboratorio y por el mismo operador, utilizando el mismo equipo y durante intervalos cortos de tiempo.

5.2.2.2 Determinación del contenido de bromato de sodio (NaBrO₃)

5.2.2.2.1 Generalidades

Este método se emplea para determinar el contenido de bromato en el intervalo comprendido entre 2 mg/l y 1 000 mg/l, en las soluciones de hipoclorito de sodio de uso comercial.

5.2.2.2.2 Fundamento

Determinación directa de los iones bromato en una solución diluida de hipoclorito de sodio por separación mediante cromatografía iónica, con detección conductimétrica con supresión química.

El rango de medida puede estar limitado por la capacidad de la comuna analítica. Puede resultar necesaria una dilución de la muestra para ajustarse al rango de medida. También es posible que sea necesario un pretratamiento de la muestra (por ejemplo para eliminar los cloruros, sulfatos, carbonatos o metales).

NOTA También puede llevarse a cabo la determinación directa del bromato por separación y detección UV indirecta. El procedimiento analítico completo se describe en el anexo D.

5.2.2.2.3 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica reconocida y el agua utilizada debe tener una conductividad de 0,056 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (conforme al grado de calidad 1 especificado en la Norma EN ISO 3696:1995).

5.2.2.2.3.1 Solución de ácido sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ mol/l}$, solución regeneradora.

5.2.2.2.3.2 Gas helio, de alta pureza, para la desgasificación de las soluciones eluyente y regeneradora.

5.2.2.2.3.3 Solución madre de carbonato de sodio, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \text{ mol/l}$.

Se disuelven 53,0 g de carbonato de sodio anhidro en 800 ml de agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995) en un matraz aforado de 1 000 ml y se enrasa con agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995).

La solución se conserva en un recipiente de vidrio o de polietileno, a una temperatura de 2 °C a 6 °C, y se renueva cada 6 meses.

5.2.2.2.3.4 Solución eluyente de carbonato de sodio, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,009 \text{ mol/l}$

Se introducen 36 ml de la solución madre de carbonato de sodio 0,5 mol/l (5.2.2.2.3.3) en un matraz aforado de 2 000 ml y se enrasa con agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995).

La solución se conserva en un recipiente de vidrio o de polietileno, a una temperatura de 2 °C a 6 °C, y se renueva cada semana.

La solución debe ser desgasificada con helio (5.2.2.2.3.2) antes de su empleo, siguiendo las instrucciones del fabricante.

NOTA Es conveniente mantener la solución eluyente bajo una atmósfera inerte de helio para evitar la contaminación por carbonato.

5.2.2.2.3.5 Solución madre de bromato, $w(\text{BrO}_3) = 1\ 000\ \text{mg/l}$

Se secan 1,5 g de bromato de potasio durante al menos 1 h a 105 °C. El producto seco se conserva en un desecador. Se pesan, con una precisión de 0,0 001 g, 1,3 057 g del bromato de potasio seco. Se introducen en un matraz aforado de 1 000 ml. Se disuelven con 800 ml de agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995) y se enrasa con agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995). La solución se conserva en un recipiente de vidrio o de polietileno, a una temperatura de 2 °C a 6 °C, y se renueva cada 12 meses.

También puede utilizarse una solución madre comercial de la concentración requerida.

5.2.2.2.3.6 Solución patrón de bromato, $w(\text{BrO}_3) = 10\ \text{mg/l}$

Se introduce 1 ml de la solución madre de bromato (5.2.2.2.3.5) en un matraz aforado de 100 ml. Se enrasa con agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995).

Se conserva la solución a una temperatura comprendida entre 2 °C y 6 °C en un recipiente de vidrio o de polietileno y se renueva cada 3 meses.

5.2.2.2.4 Aparatos

Material de vidrio y aparatos de uso habitual en laboratorio y además:

5.2.2.2.4.1 Cromatógrafo iónico

5.2.2.2.4.2 Detector de conductividad con supresión química o electroquímica

5.2.2.2.4.3 Columna aniónica y precolumna

Resina constituida por un soporte de poliestireno/divinilbenceno de 15 μm aglomerada con una resina de intercambio iónico aminada, de tipo látex.

5.2.2.2.4.4 Cartuchos de pretratamiento

- cartuchos de intercambio catiónico en forma de Ag (plata);
- cartuchos de intercambio catiónico en forma de H (hidrógeno).

Si fuera necesario, pueden utilizarse cartuchos de intercambio catiónico en forma de Ba (bario) (cartucho) para eliminar las interferencias producidas por el sulfato.

5.2.2.2.4.5 Generador de agua (calidad de grado 1, Norma EN ISO 3696:1995).

5.2.2.2.5 Condiciones cromatográficas

- flujo de eluyente: 1 ml/min;
- flujo de solución regeneradora: 2,5 ml/min o regeneración electroquímica;
- tamaño del bucle (“loop”) de muestreo recomendado: 50 μl a 100 μl .

5.2.2.2.6 Procedimiento

5.2.2.2.6.1 Preparación de las soluciones de calibrado

Se preparan soluciones patrón en matraces aforados, por dilución adecuada de volúmenes medidos de la solución madre de bromato (5.2.2.2.3.5) con la solución eluyente de carbonato (5.2.2.2.3.4), conforme a lo indicado en la tabla 3.

Tabla 2 – Soluciones de calibrado para la determinación del contenido de bromato

Solución	BrO ₃ ⁻ en mg/l	NaBrO ₃ en mg/l
1	0,2	0,236
2	0,5	0,59
3	1	1,18
4	2	2,36

NOTA 1 El calibrado es lineal para concentraciones de ion bromato comprendidas entre 0,2 mg/l y 2 mg/l en la solución diluida.

NOTA 2 Las soluciones de calibrado deben prepararse el mismo día de su utilización.

5.2.2.2.6.2 Pretratamiento de la muestra (en caso necesario)

En caso de que fuera necesario proceder al pretratamiento de la muestra (la presencia de cloruros y/o carbonatos en grandes cantidades en la muestra pueden interferir en la determinación del bromato), las soluciones de calibrado y las soluciones de ensayo diluidas deben tratarse conforme al siguiente procedimiento:

- se conectan en serie los cartuchos de intercambio catiónico en serie, en el orden Ag-H;
- con una jeringa de 10 ml, se purgan los cartuchos con 10 ml de agua;
- se llena una jeringa de 10 ml con muestra y se acopla al juego de cartuchos;
- se purga con 5 ml de muestra;
- se continúa la inyección de la muestra en los cartuchos y se recogen los 5 ml siguientes de muestra tratada para su análisis;
- se purga la muestra tratada con gas helio durante 5 min para eliminar el exceso de carbonato.

NOTA Si fuera necesario, puede añadirse un cartucho en forma Ba para eliminar los sulfatos; es conveniente montar los tres cartuchos de pretratamiento en el siguiente orden: forma Ba, forma Ag y forma H.

5.2.2.2.6.3 Preparación de la solución de ensayo

Se pesan, con una precisión de 0,1 mg, 250 mg de la muestra de laboratorio (se anota la masa m_2 en miligramos) y se introducen en un matraz de medida de 100,0 ml, se completa con solución eluyente (5.2.2.2.3.4) y se homogeniza la solución de ensayo agitando el matraz cerrado cuidadosamente.

5.2.2.2.6.4 Medición de las soluciones de calibrado y de ensayo

Se mide tres veces cada una de las soluciones de calibrado y de ensayo, utilizando un volumen de inyección constante de acuerdo a los requerimientos del cromatógrafo iónico correspondiente. Para cada una de las soluciones la desviación estándar relativa de repetibilidad debe ser inferior al 0,5%.

5.2.2.2.7 Expresión de los resultados

El contenido de bromato de sodio de la solución de ensayo (y' en mg/l) se obtiene a partir de la recta de calibrado que se obtiene por regresión lineal de los resultados de los cinco niveles (4 soluciones de bromato y una solución en blanco) en el procedimiento de calibrado. El contenido de bromato de sodio (NaBrO_3) de la muestra de laboratorio, C'_2 , expresado en miligramos por kilogramo, viene dado por la siguiente ecuación (6):

$$C'_2 = (y' \times V'_2 \times 10) / m'_2 \quad (6)$$

donde

y' es la concentración de la solución de ensayo, en mg/l, obtenida a partir de la curva de calibrado (regresión lineal);

V'_2 es el volumen de la solución de ensayo, en mililitros (5.2.2.6.3);

m'_2 es la masa, en miligramos, de la muestra de laboratorio (5.2.2.6.3).

El contenido de bromato de sodio (NaBrO_3) de la muestra de laboratorio, C'_3 , expresado como fracción másica % (peso/peso) de cloro disponible, viene dado por la ecuación (7):

$$C'_3 = (C'_2 \times 10) / C_1 \quad (7)$$

donde

C'_2 es el contenido de bromato de sodio (NaBrO_3), en mg/kg, de la muestra de laboratorio;

C_1 es el contenido de cloro disponible (Cl_2), expresado como fracción másica % (peso/peso) (5.2.1.6).

5.2.2.2.8 Límite de repetibilidad

La diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo individuales, obtenidos en condiciones de repetibilidad, no debe ser superior al valor r de repetibilidad, calculado a partir de la ecuación (8):

$$r = 0,005 z \quad (8)$$

donde

z es la media de los dos resultados, expresada como fracción másica, en porcentaje (%).

NOTA Las condiciones de repetibilidad son condiciones en las cuales se obtienen resultados de ensayo mutuamente independientes, utilizando el mismo método, sobre idéntico material de ensayo, en el mismo laboratorio y por el mismo operador, utilizando el mismo equipo y durante intervalos cortos de tiempo.

5.2.3 Parámetros químicos

5.2.3.1 Determinación del antimonio (Sb), arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb), níquel (Ni) y selenio (Se)

5.2.3.1.1 Fundamento

Los elementos arsénico, antimonio, cadmio, cromo, plomo, níquel y selenio se determinan por espectrometría de absorción atómica.

5.2.3.1.2 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica reconocida y el agua utilizada debe ser conforme al grado de calidad 2 especificado en la Norma EN ISO 3696:1995.

5.2.3.1.2.1 Ácido nítrico, concentrado, densidad $\rho = 1,42$ g/ml.

5.2.3.1.3 Procedimiento

5.2.3.1.3.1 Porción de ensayo

Se pesan, con una precisión de 0,001 g, 20 g (m_2) de la muestra de laboratorio y se introducen en un vaso de precipitados de vidrio.

5.2.3.1.3.2 Solución de ensayo

Se evapora hasta la obtención de un residuo húmedo, se deja enfriar y se añade 1 ml de ácido nítrico (5.2.3.1.2.1); se diluye con unos cuantos mililitros de agua, se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml, se enrasa con agua y se mezcla bien.

La evaporación se debe llevar a cabo de manera cuidadosa, sin llegar a sequedad, para evitar posibles pérdidas de arsénico y selenio.

5.2.3.1.3.3 Determinación

Se determina el contenido de sustancias tóxicas en la solución de ensayo (5.2.3.1.3.2) conforme a los siguientes métodos:

- **Cd, Ni y Pb**: conforme a la Norma ISO 8288:1986, Método A;
- **Cr**: conforme a la Norma EN 1233;
- **As, Se y Sb**: conforme al método indicado en el anexo C.

Estos métodos proporcionarán un resultado intermedio (y), expresado en miligramos por litro, que es preciso corregir para obtener la concentración final de acuerdo a la ecuación dada en el apartado 5.2.3.1.3.4.

5.2.3.1.3.4 Expresión de resultados

A partir de los resultados intermedios (y) determinados (véase el apartado 5.2.3.1.3.3), el contenido de cada elemento en la muestra de laboratorio, C_4 , expresado en miligramos por kilogramo de cloro disponible, se calcula a partir de la siguiente ecuación (9):

$$C_4 = y \times \frac{V_3}{m_2} \times \frac{100}{C_1} \quad (9)$$

donde

y es el resultado intermedio (5.2.3.1.3.3);

V_3 es el volumen, en mililitros, de la solución de ensayo (5.2.3.1.3.2) (aquí $V = 100$ ml);

m_2 es la masa, en gramos, de la porción de ensayo;

C_1 es el contenido de cloro disponible (Cl_2), en fracción másica en % (5.2.1.6).

5.2.3.2 Determinación del contenido de mercurio (Hg)

5.2.3.2.1 Fundamento

El mercurio se determina por espectrometría de absorción atómica sin llama, conforme a la Norma EN 1483.

5.2.3.2.2 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica reconocida y el agua utilizada debe ser de calidad de grado 3, de acuerdo a la Norma EN ISO 3696:1995.

5.2.3.2.2.1 Ácido nítrico, fracción másica del 65%.

5.2.3.2.2.2 Ácido sulfúrico, fracción másica del 30%.

5.2.3.2.2.3 Clorhidrato de hidroxilamina, solución ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), fracción másica del 10% l.

5.2.3.2.2.4 Cloruro de estaño (II), solución, fracción másica del 10%.

5.2.3.2.3 Procedimiento

5.2.3.2.3.1 Porción de ensayo

Se toman, con ayuda de una pipeta, 10 g de la muestra de laboratorio (m_3) y se introducen con precaución en 70 ml de agua, teniendo cuidado de evitar que se produzcan salpicaduras.

5.2.3.2.3.2 Solución de ensayo

Se transfiere cuantitativamente la porción de ensayo a un frasco lavador, de 250 ml de capacidad, cuyo tubo de entrada de gases tenga vidrio fritado poroso. Se diluye el contenido del frasco lavador con agua hasta obtener un volumen total de 100 ml. Se transfiere a un matraz aforado (solución A).

Se toman, con una pipeta, exactamente 5 ml de hipoclorito de sodio (solución A) y se diluyen en un frasco lavador de gases graduado de 250 ml. Mientras se agita suavemente, se añaden sucesivamente 30 ml de la solución de clorhidrato de hidroxilamina (5.2.3.2.2.3), 5 ml de ácido nítrico (5.2.3.2.2.1) y 2 ml de la solución de cloruro de estaño (II) (5.2.3.2.2.4). Se cierra inmediatamente el frasco lavador con el tubo de entrada equipado con vidrio fritado poroso.

5.2.3.2.3.3 Determinación

Se procede tal y como se describe en la Norma EN 1483.

5.2.3.2.3.4 Expresión de resultados

El resultado intermedio obtenido para el contenido de mercurio (y), expresado en miligramos por litro, viene dado por la siguiente ecuación:

$$y = y_A \times \frac{V_T}{10} \quad (10)$$

donde

y_A es el resultado obtenido como concentración de mercurio en la solución A, expresado en miligramos por litro;

V_T es el volumen de la solución de ensayo, en mililitros;

El contenido en mercurio, C_5 , en miligramos por kilogramo de cloro disponible, viene dado por la ecuación (11):

$$C_5 = y \times \frac{10}{m_3} \times \frac{100}{C_1} \quad (11)$$

donde

m_3 es la masa de la porción de ensayo, en gramos;

C_1 es la concentración de cloro disponible, en fracción másica en tanto por ciento % (5.2.1.6).

6 ETIQUETADO. TRANSPORTE. ALMACENAMIENTO

6.1 Modo de envasado y distribución

El hipoclorito de sodio debe distribuirse en:

- a) en contenedores de polietileno o de policloruro de vinilo (PVC) con revestimiento externo de fibra de vidrio (GFR);
- b) en vagones cisterna de acero revestido de caucho o de un material plástico adecuado.

Los recipientes deben estar cerrados de modo que no se origine un aumento de presión interior ni se puedan producir fugas de líquido. El cierre debe estar diseñado para evitar la apertura inintencionada.

A fin de garantizar el nivel de pureza del producto, los envases no deben haber sido utilizados previamente para contener otro producto o han de haber sido cuidadosamente limpiados y preparados antes de su utilización.

6.2 Etiquetado de seguridad conforme a las directivas de la UE⁴⁾

A la fecha de publicación de esta norma europea, son de aplicación los siguientes requisitos en materia de etiquetado al hipoclorito de sodio en solución.

Tabla 4

Cloro activo En % (m/m)	Símbolos e indicaciones de peligro	Naturaleza de los riesgos particulares	Recomendaciones de seguridad
> 25	C: Corrosivo N: Peligroso para el medio ambiente	R 31-34-50	S ½-28. 1-45-50.1-61
10 a 25	C: Corrosivo	R 31-34	S ½-28. 1-45-50.1-61
5 a 10	Xi: Irritante	R 31-36/38	S ½-28. 1-45-50.1-61
<p>Leyenda</p> <p>R 31: Libera gases tóxicos por contacto con los ácidos.</p> <p>R 34: Provoca quemaduras.</p> <p>R 36/38: Irrita los ojos y la piel.</p> <p>R 50: Muy tóxico para los organismos acuáticos.</p> <p>S 1/2: Consérvese bajo llave y manténgase fuera del alcance de los niños.</p> <p>S 28.1: En caso de contacto con la piel, lavar inmediatamente con abundante agua.</p> <p>S 45: En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrela la etiqueta).</p> <p>S 50.1: No mezclar con ácidos.</p> <p>S 61: Evítese su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad</p> <p>NOTA 1 El Anexo I de la Directiva 67/548/CEE relativa a la clasificación, embalaje y etiquetado de sustancias peligrosas y sus enmiendas y adaptaciones en la Unión Europea contiene una lista de las sustancias clasificadas por la UE. Es conveniente que las sustancias no incluidas en este Anexo I se clasifiquen basándose en sus propiedades intrínsecas, de acuerdo a los criterios establecidos en la Directiva, por la persona responsable de la comercialización de la sustancia.</p> <p>NOTA 2 La información de etiquetado indicada anteriormente cubre la 29 adaptación al progreso técnico de la Directiva de la UE pertinente⁴⁾.</p>			

4) Véase [2].

6.3 Reglamentaciones sobre transporte y etiquetado

El hipoclorito de sodio en solución figura con el Número UN⁵⁾ 1791.

RID⁶⁾ ADR⁷⁾. clase 8, código de clasificación C9, grupo de embalaje II o grupo de embalaje III.

IMDG⁸⁾. clase 8.

IATA⁹⁾. clase 8.

6.4 Marcado

La etiqueta debe incluir la siguiente información:

- el nombre "hipoclorito de sodio", la denominación comercial, la calidad y el tipo;
- el peso neto;
- el nombre y la dirección del suministrador y/o del fabricante;
- la declaración "Este producto es conforme con la Norma EN 901".

6.5 Almacenamiento

6.5.1 Generalidades

El hipoclorito de sodio debe estar protegido de la luz y, particularmente, de la acción directa de la luz del sol. Debe almacenarse en contenedores metálicos provistos de revestimiento interno o en contenedores de plástico adecuados. Para proteger los contenedores metálicos de la corrosión, éstos deben estar dotados de un revestimiento interno de caucho o de material plástico.

NOTA Es conveniente evitar aumentos de presión en los contenedores mediante un sistema de purga adecuado.

6.5.2 Estabilidad a largo plazo

La estabilidad del producto está fuertemente condicionada por el calor, la luz, el pH y por la presencia de iones de metales pesados. La solución sufre descomposición gradual que resulta en la reducción progresiva de la concentración de cloro disponible (activo). También se incrementa la concentración de cloratos.

6.5.3 Incompatibilidades de almacenamiento

En presencia de ácidos o de sales ácidas: formación de cloro.

En presencia de concentraciones altas de amoníaco, sales amónicas y derivados y de derivados isocianurados: reacción vigorosa con formación de tricloruro de nitrógeno de carácter fuertemente explosivo.

5) Número de las Naciones Unidas.

6) Reglamento Internacional para el transporte de materias peligrosas por vía férrea.

7) Acuerdo europeo sobre el transporte de materias peligrosas por carretera.

8) International Maritime transport of Dangerous Goods.

9) International Air Transport Association.

ANEXO A (Informativo)

INFORMACIÓN GENERAL SOBRE EL HIPOCLORITO DE SODIO

A.1 Origen

A.1.1 Materias primas

El hipoclorito de sodio se fabrica a partir de cloro (Cl_2) y de hidróxido de sodio (NaOH).

A.1.2 Fundamento del proceso de fabricación

Se fabrica por reacción del cloro gaseoso con una solución de hidróxido de sodio.

A.2 Utilización

A.2.1 Función

Su función en el tratamiento del agua es la eliminación de los compuestos amoniacales, la oxidación de los sulfuros, la oxidación del hierro (II) a hierro (III) y también se utiliza como desinfectante.

A.2.2 Forma en la que se utiliza

Se utiliza tal y como se suministra, o diluido si resulta necesario, según la dosis requerida.

A.2.3 Dosis de tratamiento

La dosis de tratamiento depende de la composición del agua bruta. Es conveniente controlar que no se sobrepasa la concentración máxima de cloro activo en el punto final de utilización, normalmente unas cuantas décimas de mg por litro.

A.2.4 Modo de aplicación

El producto se aplica utilizando una bomba dosificadora, un sistema de inyección o un sistema de inyección a presión hidrostática.

A.2.5 Efectos secundarios

Entre los efectos secundarios se incluyen los siguientes:

- ligero aumento del pH;
- ligero aumento del contenido de cloro;
- oxidación de los compuestos orgánicos; en ciertos casos es posible la formación de compuestos orgánicos halogenados, especialmente trihalometanos;
- precipitación local de carbonato de calcio en el punto de inyección.

A.2.6 Eliminación del exceso de producto

El método más práctico es la utilización de un agente reductor como el dióxido de azufre gaseoso o de una solución acuosa de un sulfito. Otros métodos emplean carbón activo o peróxido de hidrógeno.

ANEXO B (Normativo)**REGLAS GENERALES RELATIVAS A LA SEGURIDAD****B.1 Reglas de seguridad relativas a la manipulación y uso del producto**

El suministrador debe proporcionar las normas de seguridad en vigor.

B.2 Procedimientos de emergencia**B.2.1 Primeros auxilios**

En caso de contacto con la piel, aclarar con abundante agua y retirar la ropa contaminada.

En caso de contacto con los ojos, aclarar inmediatamente con abundante agua durante al menos 15 min y consultar con un médico.

B.2.2 Vertido accidental

No evacuar el vertido al sistema de saneamiento de aguas residuales. Recoger las fugas líquidas en un contenedor de plástico. Contener el líquido vertido y absorberlo con algún material absorbente (tierra de diatomeas, absorbente universal, etc. – ¡no utilizar serrín!). Recoger los residuos contaminados en contenedores de plástico. Limpiar las herramientas contaminadas mediante aclarado con abundante agua.

Diluir con agua y reducir la solución con sulfito de sodio, hidrógeno sulfito de sodio, peróxido de hidrógeno o tiosulfato de sodio. El vertido debe efectuarse conforme a las reglamentaciones locales.

B.2.3 Incendio

Aunque no es combustible presenta un riesgo suplementario en caso de incendio.

Enfriar con agua los contenedores expuestos al fuego.

Utilizar agua para extinguir los incendios.

ANEXO C (Normativo)

DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO, DEL ANTIMONIO Y DEL SELENIO (ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA, TÉCNICA DE GENERACIÓN DE HIDRUROS)

C.1 Fundamento general

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD: El arsénico, el antimonio y el selenio y sus hidruros son tóxicos. Manejar con precaución.

El ácido arsenioso, el ácido antimónico y el ácido selenioso, con estados de oxidación (III) del As y del Sb y (IV) del Se, se transforman instantáneamente en sus hidruros volátiles, por acción del reactivo borohidruro de sodio, en medio ácido. Los hidruros se purgan de forma continua, con argón o con nitrógeno, hasta un atomizador apropiado de un espectrómetro de absorción atómica, en donde se convierten en átomos en fase gaseosa. El agente reductor, borohidruro de sodio, mediante una generación rápida de los hidruros elementales en una célula de reacción apropiada, minimiza la dilución de los hidruros en el gas portador, permitiendo determinar, de forma rápida y con alta sensibilidad, el arsénico el antimonio y el selenio.

La muestra se digiere para solubilizar el As, el Sb y el Se contenidos en la materia particulada. Las soluciones digeridas se tratan de forma separada para la determinación de As, Sb y Se, con objeto de transformar éstos a sus respectivos estados de oxidación As (III), Sb (III) y Se (IV).

C.2 Interferencias

Las interferencias están minimizadas debido a que los hidruros de As, Sb y Se se extraen de la solución que contiene la mayor parte de las sustancias potencialmente interferentes. Pueden producirse pequeñas diferencias en la respuesta según la naturaleza de la matriz acidificada. Estas variaciones se controlan tratando los patrones y las muestras de manera similar. Concentraciones bajas de metales nobles (aproximadamente 100 µg/l de Ag, Au, Pt, Pd, etc.), concentraciones de Cu, Ni y Pb iguales o superiores a 1 mg/l y concentraciones comprendidas entre 0,1 mg/l y 1 mg/l de elementos formadores de hidruros (Bi, Sn y Te) pueden atenuar la respuesta de los hidruros de As, Sb y Se, debido a la formación de compuestos mixtos metal-As, -Sb o -Se. La presencia de As, Sb y Se en cada una de las otras matrices puede provocar una atenuación similar. Los óxidos de nitrógeno reducidos resultantes de la digestión con ácido nítrico y los nitritos pueden también atenuar la respuesta instrumental para todos los elementos. Grandes concentraciones de ioduros interfieren con la determinación de Se por reducción del Se a su estado elemental. Para la determinación del Se no debe utilizarse material de vidrio que haya sido utilizado previamente para la reducción del As(V) con ioduro.

C.3 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica reconocida y el agua utilizada debe ser de cumplir los requisitos de calidad de grado 3, de acuerdo a la Norma EN ISO 3696:1995.

C.3.1 Tetrahidroborato de sodio (borohidruro de sodio).

Se disuelven 8 g de NaBH₄ en 200 ml de NaOH, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$. Esta solución debe prepararse el mismo día de su utilización.

C.3.2 Ioduro de sodio, solución prerreductora.

Se disuelven 50 g de NaI en 500 ml de agua. Esta solución debe prepararse el mismo día de su utilización.

C.3.3 Ácido sulfúrico, solución $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ mol/l}$.

C.3.4 Ácido sulfúrico, solución $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,25 \text{ mol/l}$.

Cuidadosamente se añaden 35 ml de ácido sulfúrico, densidad (ρ) = 1,84 g/ml a aproximadamente 400 ml de agua, se deja enfriar y se ajusta el volumen a 500 ml.

C.3.5 Ácido nítrico, densidad (ρ) = 1,42 g/ml.

C.3.6 Ácido perclórico, densidad (ρ) = 1,66 g/ml.

C.3.7 Ácido clorhídrico, densidad (ρ) = 1,16 g/ml.

C.3.8 Argón (o nitrógeno), de pureza comercial.

C.3.9 Hidrógeno de pureza comercial.

C.3.10 Soluciones de Arsénico (III):

- solución madre de As(III): Se disuelven 1,320 g de trióxido de arsénico, As_2O_3 , en agua que contenga 4 g de NaOH. Se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml, se enrasa con agua y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 1,00 mg de As(III);
- solución intermedia de As(III): En un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen 10 ml de la solución madre de As(III) con agua que debe contener 5 ml de ácido clorhídrico (C.3.7) y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 10,0 μg As(III);
- solución patrón de As(III): En un matraz aforado de 1 000 ml se diluyen 10 ml de la solución intermedia de As(III) con agua que contenga la misma concentración de ácido que se utilizó para la conservación de la muestra [de 2 ml a 5 ml de ácido nítrico (C.3.5)] y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 0,100 μg de As(III). Estas soluciones deben prepararse el mismo día de su utilización.

C.3.11 Soluciones de Arsénico (V):

- solución madre de As(V): Se disuelven 1,534 g de pentóxido de arsénico, As_2O_5 , en agua que contenga 4 g de NaOH. Se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml, se enrasa con agua y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 1,00 mg de As(V);
- solución intermedia de As(V): Se prepara de la misma manera que en el caso anteriormente descrito para el As(III); 1,00 ml contiene 10,0 μg As(V);
- solución patrón de As(V): Se prepara de la misma manera que en el caso anteriormente descrito par el As(III); 1,00 ml contiene 0,100 μg de As(V).

C.3.12 Soluciones de Selenio (IV):

- solución madre de Se(IV): Se disuelven 2,190 g de selenito de sodio, Na_2SeO_3 , en agua que contenga 10 ml de ácido clorhídrico (C.3.7). Se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml, se enrasa con agua y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 1,00 mg de Se(IV);
- solución intermedia de Se(IV): En un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen 10 ml de la solución madre de Se(IV) con agua que debe contener 10 ml de ácido clorhídrico (C.3.7) y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 10,0 μg Se(IV);

- solución patrón de Se(IV): En un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen 10 ml de la solución intermedia de Se(IV) con agua que contenga la misma concentración de ácido que se utilizó para la conservación de la muestra [de 2 ml a 5 ml de ácido nítrico (C.3.5)] y se mezcla bien. Esta solución se prepara cada día cuando se controla la equivalencia de la respuesta instrumental para Se(IV) y Se(VI); 1,00 ml contiene 0,100 µg de Se(IV).

C.3.13 Soluciones de Selenio (VI):

- solución madre de Se(VI): Se disuelven 2,393 g de seleniato de sodio, Na_2SeO_4 , en agua que contenga 10 ml de ácido nítrico (C.3.5). Se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml, se enrasa con agua y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 1,00 mg de Se(VI);
- solución intermedia de Se(VI): Se prepara de la misma manera que en el caso anteriormente descrito para el Se(IV); 1,00 ml contiene 10,0 µg Se(VI);
- solución patrón de Se(VI): Se prepara de la misma manera que en el caso anteriormente descrito par el Se(IV); 1,00 ml contiene 0,100 µg de Se(VI).

C.3.14 Soluciones de Antimonio:

- solución madre de Sb: Se secan 2 g de tartrato antimonil potásico hemihidratado, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{SbK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$ a 100 °C, durante 1h. Se disuelven 1,669 g en agua, se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml, se enrasa con agua y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 1,00 mg de Sb;
- solución intermedia de Sb: En un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen 10 ml de la solución madre de Sb con agua que debe contener 10 ml de ácido clorhídrico (C.3.7) y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 10,0 µg Sb;
- solución patrón de Sb: En un matraz aforado de 1 000 ml, se diluyen 10 ml de la solución intermedia de Sb con agua que contenga la misma concentración de ácido que se utilizó para la conservación de la muestra [de 2 ml a 5 ml de ácido nítrico (C.3.5)] y se mezcla bien; 1,00 ml contiene 0,100 µg de Sb. Estas soluciones deben prepararse el mismo día de su utilización.

C.4 Aparatos

Aparatos y material de vidrio de uso habitual en el laboratorio y además:

C.4.1 Espectrómetro de absorción atómica, equipado con medidores de flujo para argón (o nitrógeno) y para hidrógeno, lámparas de descarga sin electrodos de As, Sb y Se con corrección de fondo a las longitudes de onda de medida adecuadas y un registrador apropiado.

NOTA Están comercialmente disponibles algunos atomizadores de absorción atómica y células de reacción de hidruros para su utilización con el reactivo borohidruro de sodio.

C.4.2 Atomizador

Se utiliza uno de los equipos siguientes:

- un mechero de tipo Boling¹⁰⁾ para llama de argón (o nitrógeno)-aire con arrastre de hidrógeno;
- una célula cilíndrica de cuarzo, de 10 cm a 20 cm de longitud, calentada eléctricamente por una resistencia de Ni-Cr a una temperatura comprendida entre 800 °C y 900 °C;
- una célula cilíndrica de cuarzo con una llama interna utilizando una mezcla combustible rica en hidrógeno-oxígeno (aire).

10) Boling es el nombre del inventor de este tipo de mechero para la combustión rápida de los hidruros.

La transparencia de las células de cuarzo se deteriora transcurridos unos meses de su utilización. Esta transparencia puede restaurarse por tratamiento con ácido fluorhídrico (HF) al 40%.

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD: El HF es tóxico y corrosivo. Debe manejarse con precaución y evitarse el contacto prolongado del HF con el cuarzo.

C.4.3 Célula de reacción para la generación de los hidruros de As, Sb y Se

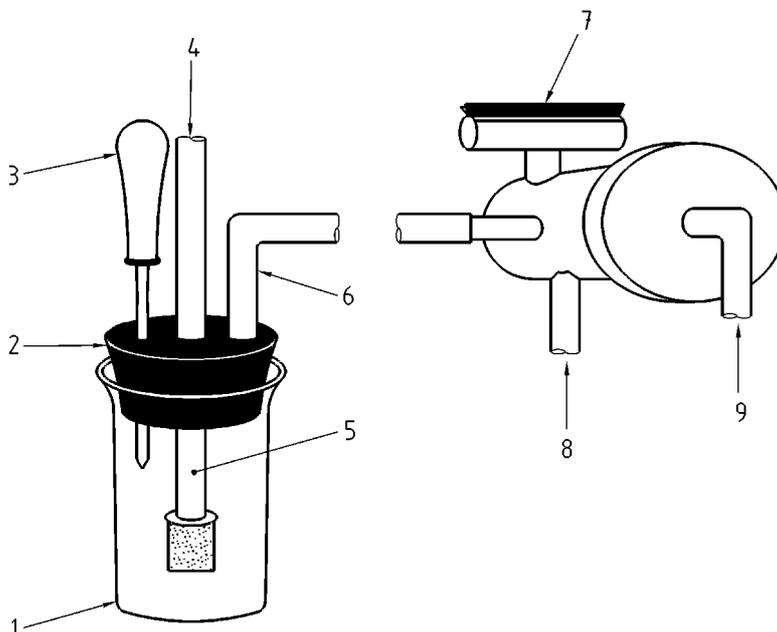
En la figura C.1 se muestra un ejemplo de célula de reacción.

NOTA Un sistema comercial es aceptable si utiliza como reactivo borohidruro de sodio líquido; si acepta muestras digeridas conforme a C.5.3, si permite usar ácido clorhídrico de 4 mol/l a 6 mol/l y si está agitado, de manera eficaz y precisa, por un gas de purga y/o por medio de un agitador magnético.

Independientemente del sistema de célula de reacción de hidruros - atomizador seleccionado, éste debe responder a los requisitos de calidad siguientes:

- a) debe proporcionar una curva de calibrado precisa y reproducible entre 0 µg/l y 20 µg/l de As, Sb o Se y un límite de detección entre 0,1 µg/l y 0,5 µg/l de As, Sb o Se;
- b) cuando se lleva a cabo el procedimiento completo, las parejas de diferentes estados de oxidación [As(III) – As(V) o Se(IV) – Se(VI)] deben originar la misma respuesta instrumental; y
- c) la digestión de la muestra debe permitir recuperar las cantidades de As(III), As(V), Se(VI), Se(IV) o Sb añadidas en una proporción igual o superior al 90%.

C.4.4 Cuentagotas y jeringa capar de dispensar de 0,5 ml a 3,0 ml de reactivo borohidruro de sodio. Se requiere una adición exacta y reproducible, de modo que la producción de gas hidrógeno no varíe significativamente entre determinación y determinación.



Leyenda

- 1) Vaso de 250 ml
- 2) Tapón de caucho
- 3) Cuentagotas
- 4) Nitrógeno auxiliar
- 5) Difusor de gas
- 6) Tubo de salida
- 7) Mechero
- 8) Hidrógeno
- 9) Nitrógeno

Figura C.1 – Célula de reacción para la producción de hidruros de As, Sb o Se

C.5 Procedimiento

C.5.1 Preparación del equipo

Se conecta la entrada de la célula de reacción al gas auxiliar de purga cuyo flujo está controlado por un medidor de flujo. Si es necesario disponer de una célula de secado entre la célula de reacción y el atomizador, se utiliza únicamente CaCl_2 y no CaSO_4 , debido a que éste puede retener el SeH_2 . Antes de utilizar el sistema de generación de hidruros/análisis se optimizan los parámetros de operación. Se aspiran soluciones acuosas de As, Sb y Se directamente en la llama, para facilitar el alineamiento del atomizador. Se alinean los atomizadores de cuarzo para obtener una absorbancia máxima. Se ajustan el flujo de purga de gases, la concentración y velocidad de adición del reactivo de borohidruro de sodio, el volumen de solución y la velocidad de agitación, para conseguir una respuesta instrumental óptima para las especies químicas a analizar. Si se utiliza un atomizador de cuarzo, se optimiza la temperatura de la célula. Si el reactivo de borohidruro de sodio se añade con demasiada rapidez, el rápido desprendimiento de hidrógeno desequilibrará el sistema. Si el volumen de solución purgado es demasiado grande, disminuirá la señal de absorción. Las longitudes de onda recomendadas son 193,7 nm, 196,0 nm y 217,6 nm para As, Se y Sb, respectivamente.

C.5.2 Preparación de las soluciones de calibrado

Se transfieren 0,00 ml; 1,00 ml; 2,00 ml; 5,00 ml; 10,00 ml y 20,00 ml de soluciones patrón de As(III), Se(IV) o Sb a distintos matraces aforados de 100 ml y se enrasa con agua que contenga la misma concentración de ácido que la utilizada para la conservación de la muestra [normalmente de 2 ml a 5 ml de ácido nítrico (C.3.5)]. Esto permite obtener soluciones de calibrado con concentraciones de 0 µg/l, 1 µg/l, 2 µg/l, 5 µg/l, 10 µg/l y 20 µg/l de As, Se o Sb. Estas soluciones se preparan el mismo día de su utilización.

C.5.3 Preparación de las soluciones de ensayo y de las soluciones patrón

Se introducen 50 ml de la muestra o de la solución patrón de As(III), Se(VI) o Sb en un vaso de precipitados de 250 ml. Alternativamente, se preparan soluciones patrón añadiendo alícuotas de soluciones que contengan 5 µg de As, Se o Sb directamente al vaso de precipitados y se diluye, en este mismo vaso a 50 ml, para conseguir una concentración de 100 µg/l de las respectivas soluciones. Se añaden 7 ml de ácido sulfúrico $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ mol/l}$ (C.3.3) y 5 ml de ácido nítrico (C.3.5). Se introducen también, en caso necesario, perlas de vidrio o reguladores de ebullición. Se evapora hasta la aparición de humos de SO_3 . Se mantienen las condiciones oxidantes en todo momento, mediante la adición de pequeñas cantidades de ácido nítrico, para evitar que la solución tome color oscuro.

Se mantiene un exceso de ácido nítrico hasta la destrucción de toda la materia orgánica. La mineralización es completa cuando la solución presente un color claro. Se deja enfriar lentamente, se añaden 25 ml de agua y 1 ml de ácido perclórico (C.3.6) y se evapora de nuevo hasta la aparición de humos de SO_3 para expulsar los óxidos de nitrógeno.

Se controla la efectividad del procedimiento de digestión mediante la adición de 5 ml de solución patrón de arsénico, de 5 ml de solución patrón de selenio o de 5 ml de solución patrón de antimonio a 50 ml de la muestra y midiendo la tasa de recuperación. La tasa de recuperación media debe ser superior al 90%. Alternativamente, pueden utilizarse matraces micro-Kjeldahl de 100 ml para la digestión del arsénico, selenio o antimonio totales, mejorando de este modo la eficacia de la mineralización. Tras una evaporación final de los gases de SO_3 , se diluyen a 50 ml las soluciones destinadas a las medidas de arsénico, y a 30 ml las destinadas a las medidas del selenio o del antimonio.

C.5.4 Determinación del arsénico con borohidruro de sodio

En un vaso de precipitados de 250 ml (véase la figura C.1), se añaden 5 ml de ácido clorhídrico (C.3.7) a 50 ml de solución patrón o solución de ensayo digeridas y se mezcla. Se añaden 5 ml de solución prerreductora de yoduro de sodio (C.3.2), se mezcla y se espera un tiempo de 30 min.

NOTA No es necesaria la utilización de yoduro de sodio en algunos tipos de célula de reacción para generación de hidruros si resulta tolerable una pérdida de sensibilidad instrumental entre el 20% y el 30% y si se controlan estrictamente las soluciones ácidas, las temperaturas y los volúmenes para la producción de As(V) y de arsina. Esto puede requerir un sistema de distribución automático.

En un primer momento se fija un vaso de precipitados al tapón de caucho que tiene un tubo difusor para el gas de purga, el tubo de alimentación de borohidruro de sodio y la salida hasta el atomizador. Se pone en marcha el registrador y se espera a la estabilización de la línea base purgando el gas y dejando que todo el aire se expulse de la célula de reacción. Se añaden 0,5 ml del reactivo de borohidruro de sodio (C.3.1). Después de que la absorbancia medida alcance el máximo y vuelva a la línea base, se retira el vaso de precipitados, se aclara el tubo de difusión con agua y se procede con la siguiente solución de ensayo o solución patrón. Se recalibra periódicamente el equipo con soluciones patrón de As(III) y As(V) para obtener respuestas coherentes. Se controla la presencia de interferencias químicas que disminuyan la respuesta instrumental a la arsina, mediante el tratamiento de una muestra digerida con 10 µg/l de As(III) o As(V), según el caso. Las recuperaciones medias no deben ser inferiores al 90%.

NOTA Véase también la referencia bibliográfica [3].

C.5.5 Determinación del selenio con borohidruro de sodio

En un vaso de precipitados de 250 ml se introducen 30 ml de la solución patrón o de ensayo digeridas, o 30 ml de solución patrón o de ensayo sin digerir, se añaden 15 ml de ácido clorhídrico (C.3.7) y se mezcla. Se calienta durante un tiempo predeterminado a una temperatura comprendida entre 90 °C y 100 °C. Alternativamente se calienta en un autoclave a 121 °C durante 60 min en recipientes cerrados o se calienta durante un periodo predefinido en tubos abiertos, en un baño de agua o bloque digestor de aluminio a una temperatura comprendida entre 90 °C y 100 °C. Se comprueba la efectividad del tipo de calentamiento seleccionado demostrando que se obtienen respuestas instrumentales iguales en las curvas de calibrado preparadas a partir de soluciones patrón de Se(IV) o de Se(VI). El tiempo de calentamiento para transformar el Se(VI) en Se(IV), sin pérdidas de Se(IV), se sitúa entre 5 min y 60 min, cuando se utilizan vasos de precipitados abiertos o tubos de ensayo. Para controlar esta equivalencia no deben utilizarse soluciones patrón mineralizadas de Se(IV) y de Se(VI). Después de la prerreducción del Se(VI) a Se(IV), se ajustan los vasos, uno por uno, al aparato de purga. Para cada ensayo, se pone en marcha el registrador y se espera a la estabilización de la línea base. Se añaden 0,50 ml del reactivo borohidruro de sodio (C.3.1). Después de que la absorbancia medida alcance el máximo y vuelva a la línea base, se retira el vaso de precipitados, se aclara el tubo de difusión con agua y se procede con la siguiente solución de ensayo o solución patrón. Se controla la presencia de interferencias químicas que disminuyan la respuesta instrumental al hidruro de selenio, mediante el tratamiento de una muestra digerida con 10 µg/l de Se(IV). Las tasas de recuperación medias no deben ser inferiores al 90%.

NOTA Véase también la referencia bibliográfica [4].

C.5.6 Determinación del antimonio con borohidruro de sodio

En un vaso de precipitados de 250 ml, se introducen 30 ml de la solución patrón o de ensayo digeridas, o 30 ml de solución patrón o de ensayo sin digerir, se añaden 15 ml de ácido clorhídrico (C.3.7) y se mezcla. Se calienta durante un tiempo predeterminado (entre 5 min y 60 min) a una temperatura comprendida entre 90 °C y 100 °C. Después de la prerreducción del Sb, se ajustan los vasos, uno por uno, al aparato de purga. Para cada ensayo, se pone en marcha el registrador y se espera a la estabilización de la línea base. Se añaden 0,50 ml del reactivo borohidruro de sodio (C.3.1). Después de que la absorbancia medida alcance el máximo y vuelva a la línea base, se retira el vaso de precipitados, se aclara el tubo de difusión con agua y se procede con la siguiente solución de ensayo o solución patrón. Se controla la presencia de interferencias químicas que disminuyan la respuesta instrumental al hidruro de antimonio, mediante el tratamiento de una muestra digerida con 10 µg/l de Sb. Las tasas de recuperación medias no deben ser inferiores al 90%.

C.6 Cálculo

Se construye la curva de calibrado representando las alturas de los picos obtenidos para las soluciones patrón frente a la concentración. Se miden las alturas de los picos de las muestras y se leen las concentraciones en la curva de calibrado. Si la muestra ha sido diluida (o concentrada) antes de su digestión, se aplica el factor correspondiente.

La diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo individuales, obtenidos en condiciones de repetibilidad, no debe ser superior al valor r de repetibilidad, calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$r = 0,001 z \quad (C.1)$$

donde

z es la media de los dos resultados, expresada como fracción másica en %.

NOTA Las condiciones de repetibilidad son condiciones en las cuales se obtienen resultados de ensayo mutuamente independientes, utilizando el mismo método, sobre idéntico material de ensayo, en el mismo laboratorio y por el mismo operador, utilizando el mismo equipo y durante intervalos cortos de tiempo.

ANEXO D (Normativo)**DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ION BROMATO EN EL HIPOCLORITO DE SODIO POR CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE IONES Y DETECCIÓN UV****D.1 Generalidades**

Este método especifica un procedimiento para la determinación del bromato disuelto (BrO_3^-) en hipoclorito de sodio dentro del rango de medida comprendido entre 2 mg/l y 1 000 mg/l.

Este método no requiere ningún pretratamiento de la muestra.

La tasa de dilución de la muestra evita cualquier problema de saturación de la capacidad iónica de la columna así como una disminución excesiva de la capacidad de reducción del reactivo post-columna.

D.2 Interferencias

La presencia de concentración de clorito en el hipoclorito de sodio no interfiere en la determinación del bromato.

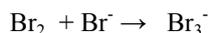
Ningún anión de los habitualmente presentes en el hipoclorito de sodio enmascara la determinación del bromato.

D.3 Fundamento

Se diluye una muestra de hipoclorito de sodio en una proporción 1:10 000.

Se eluye la muestra a través de una columna analítica utilizando una solución de carbonato de sodio.

El ión bromato eluido se convierte en ión tribromuro (Br_3^-) mediante una reacción post-columna con bromuro y nitrito, en medio ácido, a una temperatura de 60 °C.



La determinación del tribromuro se lleva a cabo utilizando detección espectrométrica UV a una longitud de onda de 267 nm.

Este dispositivo se acopla en serie a un sistema clásico de cromatografía iónica.

D.4 Reactivos

Todos los reactivos deben ser de calidad analítica reconocida y el agua utilizada debe ser de cumplir los requisitos de calidad de grado 1, de acuerdo a la Norma EN ISO 3696:1995.

D.4.1 Bromato de potasio, KBrO_3 **D.4.2 Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 18 mol/l****D.4.3 Carbonato de sodio, Na_2CO_3** **D.4.4 Bromuro de sodio, NaBr**

D.4.5 Nitrito de sodio, NaNO_2

D.4.6 Helio 99,999%

D.4.7 Solución madre estándar de bromato, 1 000 mg/l

Se secan 1,5 g de bromato de potasio durante 1 h a 105 °C. Se conserva en un desecador.

En un matraz aforado de 1 000 ml se disuelven $(1,3\ 057 \pm 0,01)$ g del bromato de potasio seco en 800 ml de agua y se enrasa con agua.

La solución se conserva en un recipiente de vidrio o de polietileno, a una temperatura de 2 °C a 6 °C, y se renueva cada 12 meses.

D.4.8 Solución patrón de bromato, 10,0 g/l

Con ayuda de una pipeta se introducen en un matraz aforado de 100 ml, 1,00 ml de la solución madre de bromato (D.4.7).

Se enrasa con agua.

La solución se conserva en un recipiente de vidrio o de polietileno, a una temperatura de 2 °C a 6 °C, y se renueva cada 3 meses.

D.4.9 Solución regenerante para el supresor, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025$ mol/l

Se mezclan 7 ml de ácido sulfúrico con 5 l de agua.

D.4.10 Solución ácida para la reacción química post-columna, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,750$ mol/l

Se mezclan cuidadosamente 210 ml de ácido sulfúrico con agua en un matraz aforado de 5 l.

Se enrasa con agua.

D.4.11 Solución de nitrito de 10,0 g/l

En un matraz aforado de 100 ml se disuelven 1,5 g de nitrito de sodio en 80 ml de agua y se enrasa con agua.

Esta solución debe prepararse el mismo día de su utilización.

D.4.12 Solución para la reacción post-columna $c(\text{Br}^-) = 0,5$ mol/l, $c(\text{NO}_2^-) = 0,000\ 43$ mol/l

Se disuelven 102,9 g de bromuro de sodio en 500 ml de agua en un matraz aforado de 2 l.

Se introducen, con ayuda de una pipeta, 4 ml de la solución de nitrito en el mismo matraz aforado.

Se mezcla y se enrasa con agua.

Esta solución debe prepararse el mismo día de su utilización.

D.4.13 Solución eluyente de carbonato $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0,5$ mol/l

En un matraz aforado de 1 000 ml se disuelven 53,0 g de carbonato de sodio anhidro en 800 ml de agua y se enrasa con agua.

La solución se conserva en un recipiente de vidrio o de polietileno, a una temperatura de 2 °C a 6 °C, y se renueva cada 6 meses.

D.4.14 Solución eluyente de carbonato $c(\text{CO}_3^-) = 0,009 \text{ mol/l}$

En un matraz aforado de 2 000 ml se introducen con una pipeta 36 ml de la solución de carbonato de sodio 0,5 mol/l y se enrasa con agua.

La solución se conserva en un recipiente de vidrio o de polietileno, a una temperatura de 2 °C a 6 °C, y se renueva cada semana.

El eluyente se filtra sobre un filtro de vidrio fritado con un tamaño de poro de 0,45 µm.

La solución se purga con helio antes de su empleo durante 5 min, a un flujo de 3 l/min.

D.5 Aparatos

Material de uso habitual en el laboratorio, así como el que se indica a continuación.

D.5.1 Sistema de cromatografía iónica

- Depósito para el eluyente;
- Bomba para la técnica isocrática;
- Dispositivo de introducción de muestra, incluyendo un sistema de inyección de muestra que incorpore un bucle (“loop”) de muestreo, de volumen adecuado (por ejemplo, 750 µl);
- Válvulas de conmutación de columnas que incluyan un dispositivo para cronometrar y controlar las válvulas y la bomba;
- Columna de separación de alta capacidad, especialmente diseñada para la determinación de oxihalogenuros;
- Pre-columna para proteger la columna de separación
- Detector de conductividad con sistema supresor de aniones incorporado (detector no utilizado para la determinación de bromato), detector UV.

D.5.2 Dispositivo post-columna

- depósito de mezcla de reactivos y bomba para la alimentación del reactor a través de un supresor químico;
- reactor post-columna;
- detector UV (267 nm).

D.6 Procedimiento**D.6.1 Preparación de las soluciones de calibrado**

El rango de calibrado depende de la concentración de bromato prevista en la muestra. En la mayoría de los casos, la concentración en el hipoclorito de sodio es inferior a 1 000 mg/l.

Las soluciones de calibrado se preparan, por ejemplo, conforme a las indicaciones de la tabla D.1.

Tabla D.1 – Soluciones de calibrado para la determinación del contenido de bromato

Solución	BrO ₃ ⁻ en µg/l	NaBrO ₃ en µg/l
1	10	11,8
2	20	23,6
3	40	47,19
4	60	70,78
5	80	94,37
6	100	118

Las soluciones de calibrado se preparan el mismo día de su utilización.

D.6.2 Preparación de las soluciones de ensayo

Debido a la extrema sensibilidad del método, la muestra debe diluirse en una proporción de 1: 10 000.

Se la concentración del hipoclorito de sodio supera los 150 g/l de cloro, se emplea una dilución dos veces mayor para evitar un consumo excesivo del reactivo de bromuro/nitrito.

D.6.3 Medida de las soluciones de calibrado y de las soluciones de ensayo

Se mide cada solución de calibrado tres veces; para cada una de las soluciones la desviación estándar relativa de repetibilidad debe ser inferior al 0,5%.

Se mide cada solución de ensayo dos veces a fin de mantener la desviación estándar relativa de repetibilidad igual o inferior al 0,5%.

D.6.4 Expresión de resultados

El contenido de bromato en la solución de ensayo se obtiene a partir de la recta de regresión construida con los resultados del calibrado en la solución de hipoclorito de sodio.

El contenido de bromato de sodio (NaBrO₃) de la muestra de laboratorio, C₁₁, expresado en mg/l viene dado por la ecuación (D.1):

$$C_{11} = yd \tag{D.1}$$

donde

y es la concentración (en mg/l de NaBrO₃) obtenida a partir de la curva de calibrado;

d es el factor de dilución de la muestra sometida a análisis.

El contenido de bromato de sodio (NaBrO₃), C₁₂, expresado como fracción másica en % de cloro libre, viene dado por la ecuación (D.2):

$$C_{12} = \frac{C_{11}}{C_1 \times 10} \tag{D.2}$$

donde

C₁ es el contenido de cloro libre (Cl₂) expresado en gramos por litro (5.2.1.6).

D.6.5 Límite de repetibilidad

La diferencia absoluta entre dos resultados de ensayo individuales, obtenidos en condiciones de repetibilidad, no debe ser superior al valor r de repetibilidad, calculado a partir de la ecuación (D.3):

$$r = 0,005 z \quad (D.3)$$

donde

z es la media de los dos resultados, expresada como fracción en % (m/m).

NOTA Las condiciones de repetibilidad son condiciones en las cuales se obtienen resultados de ensayo mutuamente independientes utilizando el mismo método, sobre idéntico material de ensayo, en el mismo laboratorio y por el mismo operador, utilizando el mismo equipo y durante intervalos cortos de tiempo.

ANEXO E (Informativo)

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS INTERLABORATORIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE BROMATO EN SOLUCIONES COMERCIALES DE HIPOCLORITO DE SODIO

En 2002 se llevo a cabo un ensayo interlaboratorios en el que participaron laboratorios de Francia, Bélgica, Noruega y Holanda. El contenido de bromato de sodio se determinó utilizando técnicas de cromatografía iónica (con detección conductimétrica o UV).

La matriz de las muestras se describe en la tabla E.1 (véase también la referencia bibliográfica [5]).

El tratamiento estadístico de los resultados, conforme a la Norma ISO 5725-2, se describe en la tabla E.2.

Tabla E.1 – Descripción de las matrices de las muestras

Nº de muestra	1	2	3
Cloro libre (g/l)	≈ 160	≈ 160	≈ 160
Cloruro de sodio (g/l)	De 130 a 140	De 130 a 140	De 130 a 140
Bromato de sodio (mg/l)	blanco	590 (adición)	1 180 (adición)

Tabla E.2 – Tratamiento estadístico para la determinación del bromato de sodio

Muestra	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>KA</i> ₁ %	<i>X</i> _{ref} mg/l	<i>X</i> mg/l	<i>RR</i> %	<i>S</i> _R mg/l	<i>CV</i> _R %	<i>S</i> _r mg/l	<i>CV</i> _r %
1	27	10	3,6	Blanco	38,9	–	9,4	24	3,1	7,9
2	42	15	8,7	590	620	98,4	26	4,4	11,8	2
3	42	15	8,7	1 180	1 217	99,8	63,7	5,4	20	1,7

n: número de valores analíticos (sin valores rechazados)
l: número de laboratorios participantes
*KA*₁: porcentaje de valores rechazados
*X*_{ref}: contenido teórico de bromato en la muestra
X: media del ensayo interlaboratorios
RR: tasa de recuperación
*S*_R: desviación típica de reproducibilidad
*CV*_R: desviación típica relativa de reproducibilidad
*S*_r: desviación típica de repetibilidad
*CV*_r: desviación típica relativa de repetibilidad

ANEXO F (Informativo)**PRECAUCIONES AMBIENTALES Y DE SEGURIDAD Y SALUD DENTRO DEL LABORATORIO
QUÍMICO**

Cuando se preparan los métodos analíticos para la aplicación de este documento, deben considerarse los aspectos relacionados con la minimización de los impactos ambientales causados por el empleo de estos métodos de análisis.

Es responsabilidad del usuario emplear las técnicas más apropiadas y seguras para la manipulación de los productos empleados en la aplicación de los métodos de análisis especificados en este documento.

La lista que se presenta a continuación no tiene carácter exhaustivo, pero puede servir de guía para los usuarios de los métodos de análisis a los que se hace referencia en este documento en lo que respecta al empleo de técnicas adecuadas y seguras. Es conveniente que:

- se investigue si son de aplicación las Directivas Europeas, la legislación europea transpuesta y las leyes nacionales, las regulaciones y las disposiciones administrativas;
- se consulte a los fabricantes/distribuidores sobre los detalles específicos tales como las fichas de seguridad relativas a los materiales y otras recomendaciones;
- para garantizar la seguridad del analista, se utilice equipamiento de seguridad y vestimenta de protección, generalmente batas y gafas protectoras, apropiadas para el producto y los reactivos del ensayo, en todas las zonas del laboratorio;
- se preste atención a los materiales inflamables y a las sustancias tóxicas y/o cancerígenas y, por regla general, se extremen las precauciones durante el transporte, la decantación, la dilución y el tratamiento de los vertidos;
- se utilice una campana de extracción de gases durante la preparación de soluciones de disolventes orgánicos;
- se almacenen, manipulen y eliminen los productos químicos de una forma satisfactoria desde el punto de vista de la seguridad y la protección del medio ambiente; incluyendo los productos químicos para los ensayos de laboratorio, las muestras de ensayo y los reactivos y disolventes no utilizados que deban eliminarse.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Directiva 98/83/CE del Consejo del 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad del agua destinada al consumo humano.
- [2] Directiva 67/548/CEE del Consejo del 27 de junio de 1967 relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, embalaje y etiquetado de las sustancias peligrosas.
- [3] EN ISO 11969 *Calidad del agua. Determinación de arsénico. Método de espectrometría de absorción atómica (técnica de generación de hidruros). (ISO 11969:1996).*
- [4] ISO 9965 *Calidad del agua. Determinación del selenio. Método de espectrometría de absorción atómica (técnica de generación de hidruros).*
- [5] ISO 5725-2 *Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de medición normalizado.*
- [6] prEN 14805 *Productos químicos utilizados para el tratamiento del agua destinada al consumo humano. Cloruro sódico para electrocloración en el sitio.*

ANEXO NACIONAL (Informativo)

Las normas europeas o internacionales que se relacionan a continuación, citadas en esta norma, han sido incorporadas al cuerpo normativo UNE con los códigos siguientes:

Norma Europea/Norma Internacional	Norma UNE
EN 1233	UNE-EN 1233
EN 1483	UNE-EN 1483
EN ISO 3696:1995	UNE-EN ISO 3696:1996
ISO 3165	UNE 55718
ISO 6206	UNE 55549

AENOR

Asociación Española de
Normalización y Certificación

Dirección C Génova, 6
28004 MADRID-España

Teléfono 91 432 60 00

Fax 91 310 40 32