

Aforo Químico de Ríos

Por

Lain Diez Kaiser

y

Mario Campero

AFORO QUIMICO DE RIOS *

LAÍN DIEZ K. ** Y MARIO CAMPERO ***

I. *Resumen.*

1. El aforo químico se aplica de preferencia en los casos de ríos tan turbulentos y de perfil tan irregular en las secciones de aforo que los datos obtenidos mediante molinetes dan resultados erráticos. La variación del gasto durante y entre aforos sucesivos de control con molinete agrega otro factor de incertidumbre. Se ha desarrollado un método químico-espectrofotométrico, descrito a continuación, que da resultados más regulares y más de acuerdo con los gastos obtenidos por medio de vertederos.

II. *Fundamentos.*

2. El aforo de ríos es una aplicación de un método bastante usado para cubicar recipientes, como que figura en textos elementales de cálculos químicos ¹WITTENBERGER W. (1947). Cuando un recipiente contiene agitadores, serpentines, etc., entonces presenta dificultades la cubicación geométrica, dada la forma irregular de los dispositivos en el interior del recipiente considerado. Entonces basta llenarlo hasta su nivel normal de trabajo y agregarle una cierta cantidad de sal soluble; después de un período de agitación suficiente para disolver la sal y homogenizar la solución, se sacan dos o tres muestras de un volumen definido y se determina por un método de análisis químico volumétrico la cantidad de sal en dichas muestras. De esta cantidad se deduce mediante un cálculo sencillo el volumen "eficaz" del recipiente. Si el recipiente mismo tiene una forma geométrica regular, se puede calcular el volumen de los dispositivos interiores por simple diferencia entre su cubo geométrico y su volumen eficaz. Se entiende que el cubo geométrico se refiere al volumen interior hasta el nivel normal de la solución en el recipiente.

* Recibido para su publicación: Abril de 1956.

** Profesor de Química Analítica Inorgánica en la Escuela de Ingeniería (U. de Chile) e investigador del IDIEM.

*** Ingeniero de ENDESA.

3. *Ejemplo.* A un agitador provisto, además, de serpentín, se agrega un peso de soda comercial equivalente a 5 kg. de Na_2CO_3 . Se llena el agitador hasta su nivel normal y después de 10 minutos de agitación se sacan 3 muestras de 100 ml cada una, que se titulan con una solución de ácido clorhídrico 1/5 normal en presencia del indicador azul de bromofenol. Se gastan en promedio 37,25 ml del ácido. 1 ml de HCl 0,2 N equivale a 10,6 mg Na_2CO_3 , de modo que en un l de la solución hay $10,6 \cdot 37,25 \cdot 10 = 3,95$ g Na_2CO_3 . Es evidente que el volumen ocupado

1000

por la solución es $5000/3,95 = 1266$ l. En vez de soda puede usarse cloruro de sodio (sal común) y las muestras de la solución salina se titularán con nitrato de plata según el conocido método de Mohr o el de Volhard.

4. Del aforo de recipientes al aforo de masas en movimiento, sean estas líquidas o mixtas, e.d., con sólidos en suspensión dentro de un líquido, no hay sino un paso. Por ejemplo, cuando se desea determinar el tonelaje beneficiado en 24 horas en una planta de concentración, se ha ideado y aplicado un método químico relativamente sencillo. Consiste en agregar a una canaleta por donde pasa la pulpa de molienda sal común tamizada a menos de 20 mallas y bien seca. La sal cae desde un alimentador en chorrito fino continuo y se disuelve con suficiente rapidez para que a la salida de las colas de flotación o cianuración ya se consiga una solución homogénea. Se toma la muestra mediante un cortador manual, o bien se utiliza el cortador automático de muestras a la salida de los relaves. En 25 ml de la solución impregnante se determina la cantidad de cloruro de sodio mediante una solución tipo de nitrato de plata en presencia de un indicador de cromato de sodio o dicloro-fluoresceína. Se mide, además, el gasto de sal por minuto, para lo cual basta pesar la cantidad de sal que cae en un minuto. Con estos datos se puede calcular el gasto de líquido por minuto. Naturalmente, hay que determinar también la densidad de la pulpa con el fin de calcular la razón líquido/sólido, lo que se hace mediante tablas especiales. Este método y la técnica respectiva para determinar el tonelaje horario beneficiado han sido minuciosamente descritos en publicaciones especiales. WEINIG A. J., CARPENTER C. B. (1937).

5. El aforo químico de ríos presenta menos complicaciones que el ejemplo anterior, porque se desprecia el pequeño porcentaje de sólidos en suspensión. Si en una sección del río que se quiere aforar se inyecta una solución concentrada de una sal y aguas abajo se toman muestras para determinar la concentración del río en la misma sal, es posible calcular el gasto del río mediante una fórmula sencilla en que intervienen únicamente la concentración de la solución inyectada aguas arriba, la concentración del río aguas abajo y el gasto de la solución concentrada, que se supone inyectada mediante un dispositivo de gasto constante.

6. Sea C_1 la concentración de la solución en una sal cualquiera, C_2 la concentración del río aguas abajo y g el gasto en litros por minuto

de la solución inyectada, gasto insignificante con respecto al del río. Si Q es el gasto del río en metros cúbicos por segundo, se tendrá

$$1) \quad 1000 \cdot 60 \cdot Q \cdot C_2 = g \cdot C_1$$

$$Q = \frac{g \cdot C_1}{60000 \cdot C_2}$$

Como el gasto del dispositivo de inyección se determina experimentalmente, el factor $g/60000$ es constante y se podrá escribir

$$2) \quad Q = \frac{k \cdot C_1}{C_2}$$

7. Es posible prescindir teóricamente del inyector de gasto constante. Bastaría pesar la sal soluble, supuesta de pureza conocida, disolverla casi a saturación e inyectarla en chorro continuo dentro de un lapso determinado, por ejemplo, 15 a 20 minutos. Aguas abajo se comienza a sacar muestras antes de que llegue el frente de la onda contaminada con la sal inyectada y se siguen sacando muestras a intervalos regulares hasta que pasa totalmente la onda contaminada. Si los intervalos de tiempo, entre cada muestreo fueran infinitavamente pequeños se tendría

$$3) \quad P = \int_{t_1}^{t_2} Q \cdot c \, dt$$

en que

- P = peso de la sal pura soluble
- c = concentraciones
- Q = gasto del río.

8. En la práctica se calcula un área limitada por una línea quebrada. Para intervalos iguales se tendrá con suficiente aproximación

$$4) \quad Q = \frac{P}{\Delta t \sum c}$$

Si P se expresa en Kg, las concentraciones en p. p. m. (mg/kg) y $\Delta t = 1$ min, se obtiene

$$5) \quad Q = 16,67 \frac{P}{\sum c} \text{ m}^3/\text{seg.}$$

Se entiende que la densidad del agua se supone igual a 1.

9. No conviene usar este último procedimiento, pese a la ventaja aparente de no usar un inyector de gasto constante, por las siguientes razones:

1^a La forma del frente de la onda y de la cola de la onda de contaminación con la sal inyectada es irregular, especialmente la última, que está bifurcada, como se representa esquemáticamente en la fig. 2 de uno de los estudios que ha dedicado a esta materia el ingeniero ³DUMAS H. del Laboratorio de Mecánica de Flúidos de la E.N.S.J. de Grenoble (Francia) (1952).

2^a No hay comprobación experimental de la correcta realización del muestreo, de modo que no puede uno formarse una idea siquiera aproximada de la "fidelidad" del método, e.d., de la precisión con que los resultados son reproducibles. En cambio, con un inyector de gasto constante, y una vez establecido un régimen estacionario, todas las muestras sucesivas, tomadas a intervalos (que no es necesario sean rigurosamente iguales) en un punto determinado de la sección de aforo, deben tener la misma concentración. Cada serie de muestras tomadas simultáneamente en la sección de aforo equivale, por lo tanto, a un nuevo aforo. Si se han tomado 10 series de tres muestras simultáneamente, por ejemplo, esto equivale a 10 muestreos sucesivos. Si los intervalos de muestreo son de 1 minuto, quiere decir que en 10 minutos se han reunido los datos de 10 aforos independientes. Comparando los diez resultados entre sí se tendrá un criterio matemático de la fidelidad del método, y esto sólo es una ventaja de tal importancia que compensa con exceso la pequeña desventaja del uso de un inyector de gasto constante.

10. Por eso considero que ha hecho bien la Endesa en adoptar la inyección de gasto constante. Es claro que la regularidad de las muestras no garantiza la exactitud del resultado sino la pericia de los operadores en el terreno y en el laboratorio; pero puede haber un error sistemático que afecte por parejo a todas las determinaciones. Queda excluido un error sistemático en el laboratorio por la naturaleza misma de las operaciones químicas y la precisión habitual en ellas, muy superior a las precisiones usuales en los trabajos corrientes de ingeniería.

El único error sistemático de importancia en el terreno es la descalibración del inyector de gasto constante; pero es cosa relativamente sencilla verificar su calibración. Hubo, en efecto, un error sistemático de tal naturaleza durante los primeros aforos químicos. El ingeniero Sr. Mario Campero se dió cuenta muy oportunamente del error, calibró nuevamente con todo cuidado el inyector que se utilizó en los aforos y recalculó los resultados obtenidos con la constante falseada.

11. El tipo de inyector adoptado por la Endesa es similar al que está ilustrado en las figs. 3 a 5 de la revista francesa *La Houille Blanche*, 8, N^o 3, junio-julio 1953, p. 363-65 ⁴ con ligeras modificaciones. Ha resultado bastante práctico en el terreno, como he podido comprobarlo durante tres aforos a que asistí: uno en el río Blanco, otro en el Arrayán y el tercero en el río Juncalillo. Para volúmenes más pequeños y de concentraciones más altas de la solución inyectada que las que ha usado la Endesa, podría emplearse otro dispositivo, quizás más práctico, basado también en el principio de carga constante, como el que se indica esquemáticamente en la Hidrostática de ³BOUASSE (1923). La fig. 1 adjunta es una elaboración de la idea para su aplicación práctica.

12. La sal elegida para la solución concentrada que se inyecta es el *bicromato de sodio*, cuya fórmula comercial contiene 2 moléculas de agua. Su gran solubilidad y el hecho de formar el cromo con la *difenilcarbazida* un complejo de alto poder colorante hacen que se preste al análisis colorimétrico o con espectrofotómetros. Además, presenta la ventaja de que las aguas de ríos no contienen cromo, salvo casos muy especiales de proximidad a yacimientos de cromo, que no se conocen en Chile.

Damos a continuación las solubilidades del bicromato de sodio y de otras sales que también se han usado en otras partes para los mismos fines. Los valores de la tabla se refieren a la solubilidad de la sal *anhídrica* en 100 g de agua a 20°. ⁶D'Ans u. Lax (1949).

Bicromato sódico, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	180,1
Nitrito de sodio NaNO_2	81,8
Sulfato manganoso, $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	64,3
Cloruro de sodio, NaCl	35,85

13. El color púrpura del complejo mencionado es tan intenso en solución de ácido sulfúrico diluido, que puede apreciarse todavía el cromo con espectrofotómetro en concentraciones de 0,008 p. p. m. ⁷SNELL F. D., SNELL C. T. (1949). La *difenilcarbazida* es un polvo blanco y cristalino que se vuelve rosado al exponerse al aire y que cambia de color aún más rápidamente en solución. Es soluble en etanol (alcohol etílico) y se usa generalmente en concentración de 0,25 g en 100 ml de etanol de 95%. Se ha logrado estabilizar el color de esta solución alcohólica mediante el anhídrido ftálico, del que se agregan 4 g a 100 ml de la solución alcohólica de *difenilcarbazida* ⁸EGE J. F. Jr., SILVERMAN L. (1947). Aún así conviene esperar 24 horas antes de usarlo, como lo ha comprobado el ingeniero Sr. Campero.

14. Las interferencias de otros cationes que reaccionan con la *difenilcarbazida* y dan compuestos coloreados no tienen importancia, salvo casos muy especiales. El molibdeno y el vanadio interfieren; pero 10 p. p. m. de molibdeno no tienen influencia en la coloración causada por el cromo, y una razón vanadio: cromo = 1 : 1 produce una perturbación que no rebasa las tolerancias de error experimentales según Lange. Según el mismo autor, el cobalto y el zinc sólo comienzan a interferir cuando su concentración sea 10 veces mayor que la del cromo. Agrega que la plata molesta y que conviene precipitarla, y que tanto el plomo como el oro interfieren ⁹LANGE B. (1952). Es muy poco probable que los ríos tengan concentraciones del orden señalado para el cromo, el vanadio, el cobalto y el zinc. La plata no existe en los ríos porque éstos siempre traen un exceso de cloruro de sodio y de potasio que forman cloruro de plata insoluble. Tampoco es probable la presencia de plomo y menos aún la del oro.

Otras fuentes de información indican interferencias del arsénico y del antimonio trivalente y del estaño bivalente, y se recomienda en tales casos su eliminación previa ¹⁰HOPKIN & WILLIAMS Ltd. (1944). Tampono

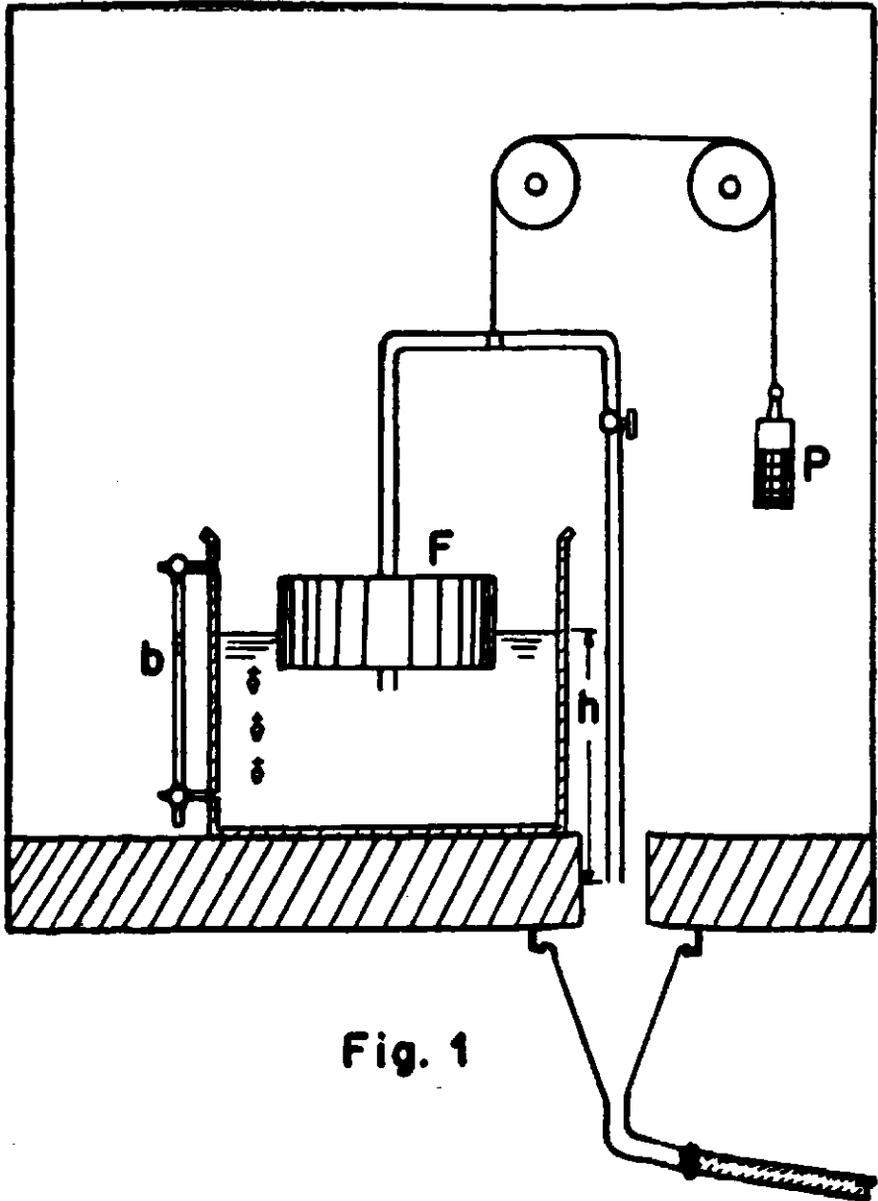
co es de suponer que los ríos de Chile contengan compuestos de tales elementos en concentraciones que puedan interferir seriamente.

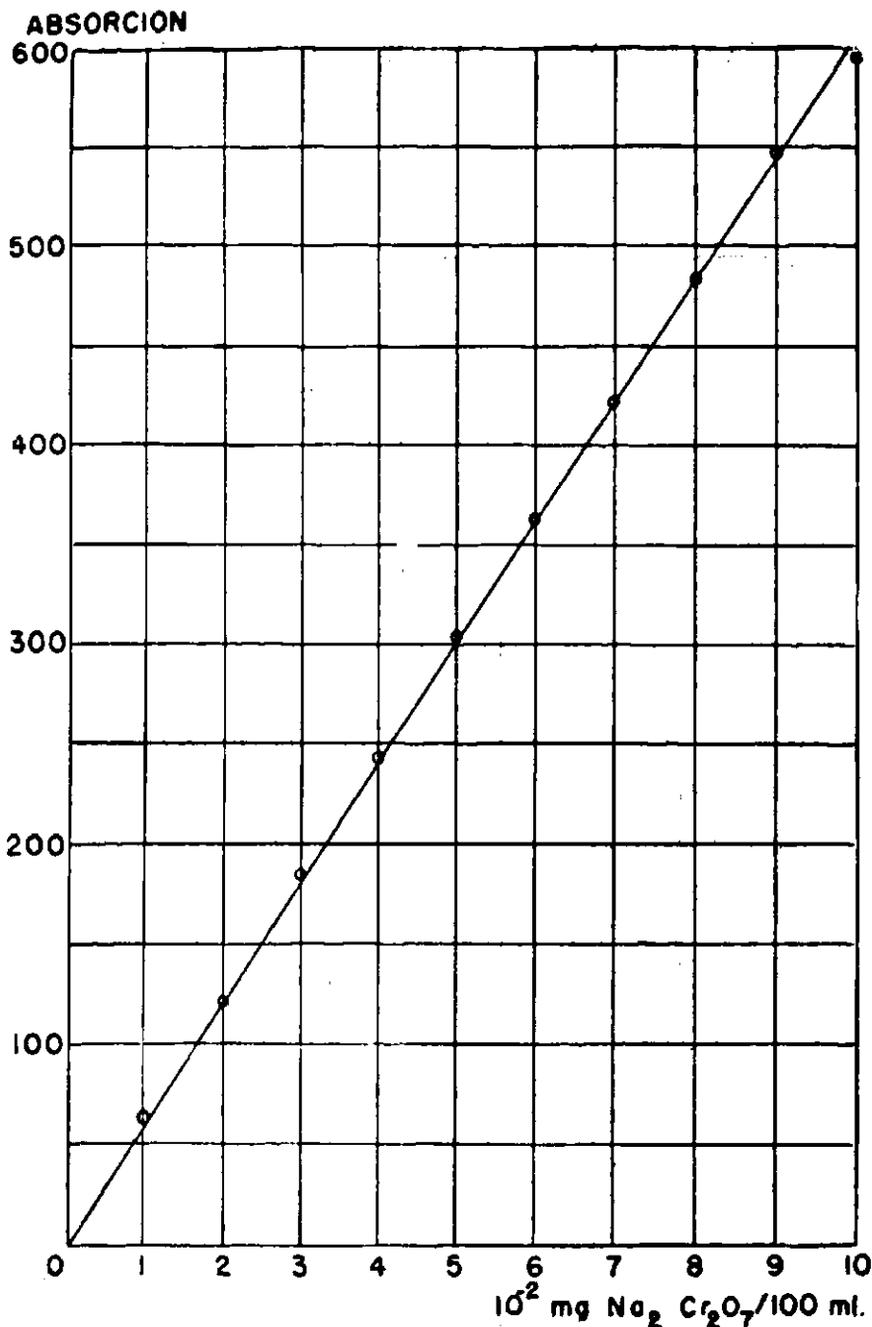
15. El empleo de sales de manganeso no es aconsejable porque complica las operaciones de laboratorio. En efecto, es necesario oxidar el ión manganeso a ión permanganato de color rosado a púrpura para poder utilizar un método colorimétrico. Hay que tratar cada muestra individualmente y en las mismas condiciones experimentales de concentración del oxidante, de tiempo y de temperatura. Los resultados son erráticos, especialmente cuando la oxidación se efectúa con persulfato de amonio o de potasio. Este método de oxidación, tal como lo recomienda ¹¹DUMAS (1952), debe desecharse por razones que ya hemos dado en publicaciones anteriores. Según investigadores americanos ¹²SUTTON F., MITCHELL A. D. (1935) la acción del persulfato es errática y a veces no se consigue una oxidación completa. La solución de ácido permangánico formada es más bien inestable y a menudo el color se desvanece en poco tiempo.

16. El cloruro de sodio no es conveniente por su baja solubilidad y porque no hay métodos colorimétricos sencillos satisfactorios para el ión cloruro. Con un espectro-fotómetro de llamas puede alcanzarse una precisión suficiente al analizar el sodio; pero se trata de un instrumento caro y de manipulación más complicada que los colorímetros u absorbíometros foto-eléctricos corrientes. Además, muchas aguas contienen cantidades apreciables de sales de sodio, especialmente cloruros, de modo que el "blanco", e.d., la solución de cotejo de agua natural sin cloruro inyectado, tendría una concentración demasiado alta, y al deducirla de la concentración del agua contaminada se podría cometer un error considerable. Por ejemplo, si el agua de río contiene 200 p. p. m. de sodio y la concentración del sodio sube a 220 p. p. m por efecto de la inyección de sal común, un error de sólo 1% en la determinación del sodio contenido en el agua natural del río produce un error de 10% en el resultado del sodio proveniente de la inyección.

17. Las soluciones de nitrito no son recomendables porque muchas aguas contienen nitritos, especialmente en los riachuelos y esteros que atraviesan terrenos cultivados, en que su concentración puede llegar a 2,5 p. p. m. ¹³SUTTON F. D., MITCHELL A. D. (1935). Además, los nitritos son apreciablemente tóxicos y la manipulación de las soluciones concentradas ofrece algún peligro a los operarios. Por estas razones y, a pesar de su relativamente alta solubilidad, no es recomendable su empleo.

INYECTOR DE GASTO CONSTANTE





CALIBRACION DEL SPEKKER PARA BICROMATO $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
CUBETA DE 4 cm. CALAJE AGUA 1000. FILTRO IL-
FORD VERDE 605 (CORREGIDA)

REACTIVO DIFENILCARBAZIDA, PREPARADO 24 Hs. ANTES.

FIG. N° 2

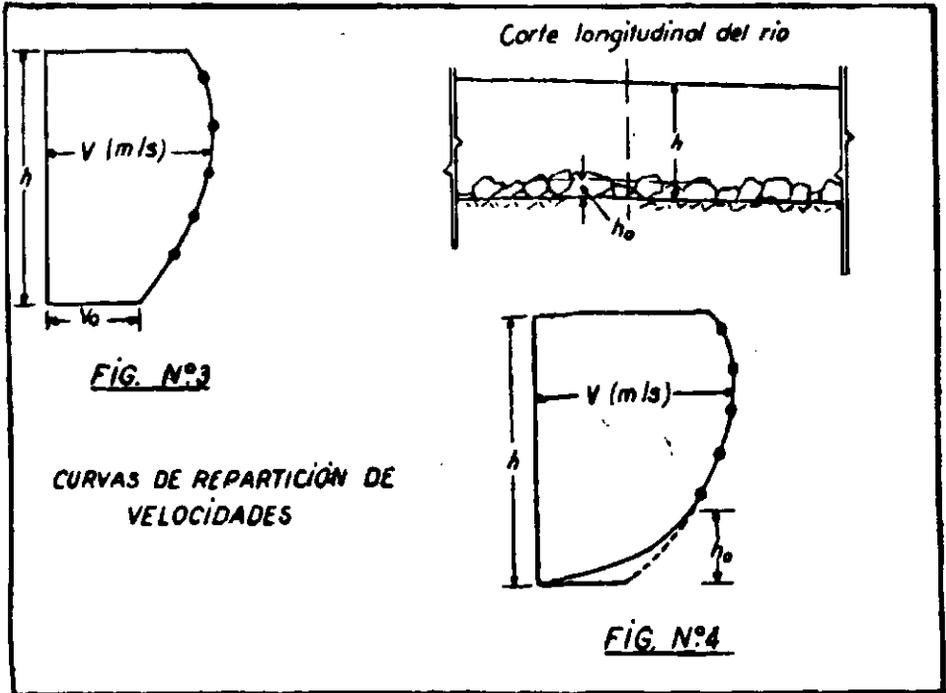


FIG. N°3
CURVAS DE REPARTICIÓN DE VELOCIDADES

FIG. N°4

En consecuencia, de las cuatro sales que figuran en el cuadro de solubilidad, la más conveniente, sin duda, es el bicromato sódico.

III. Experimentación.

18. Nos referiremos a continuación sólo a los experimentos de laboratorio destinados a establecer la bondad del método químico basado en el empleo del bicromato de sodio y a fijar las normas definitivas de trabajo. En cuanto a los detalles operatorios en el terreno, el Sr. Campero se ha preocupado de la práctica más adecuada y ha solucionado satisfactoriamente sus problemas a lo largo de varios aforos en diversos ríos. El ha informado sobre este aspecto, que omitiremos por lo tanto.

19. El primer problema que se nos presentó fué averiguar la sensibilidad de la reacción colorimétrica del complejo bicromato-difenilcarbazida y la validez de la ley de Beer. Como puede verse en el gráfico adjunto, para todos los fines prácticos la sensibilidad con cubetas de 4 cm, cuya absorción se determinaba mediante un absorciómetro fotoeléctrico Hilger, modelo H 560 de nuestro laboratorio, es inferior a 0,1 p. p. m., y entre 0 y 1 p. p. m. hay proporcionalidad estricta, dentro de los límites de errores experimentales, entre las concentraciones y las absorciones respectivas, e.d., se cumple con gran aproximación la ley de Beer. Más adelante nos referiremos a la magnitud de los errores que se cometen.

20. Sin embargo, esta conformidad con la ley de Beer no se consiguió sino dentro de condiciones experimentales perfectamente definidas y que se respetaban rigurosamente. Las condiciones óptimas fueron en-

contradas tras una laboriosa investigación. Los factores determinantes investigados fueron los siguientes, que resumimos de acuerdo con un memorándum preparado por el Sr. Campero.

1. *Antigüedad del reactivo.* Para una misma concentración, mientras mayor sea la antigüedad del reactivo, menor es la absorción que se obtiene en el fotocolorímetro. Es decir, el reactivo va perdiendo fuerza con el transcurso del tiempo. Sin embargo, al cabo de 24 hrs., el reactivo puede considerarse estable durante 4 a 6 horas, período que es suficiente para hacer las determinaciones.

La curva de calibración y la determinación de las muestras se hace entonces, con un reactivo preparado 24 hrs. antes de su uso.

Lo que hemos dicho recién, se comprueba con el cuadro que se incluye a continuación:

CUADRO N° 7

Concentrac. en $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Absorción	
	Reactivo recién preparado	Reactivo después de 24 hrs.
0,2 ppm.	163	127
0,4 "	325	247
0,6 "	479	368
1,0 "	759	597

2. *Período de preparación de las muestras.* Una vez que se agrega el reactivo a la muestra, la coloración va aumentando progresivamente. Transcurridos algunos minutos, la coloración se estabiliza de tal modo que las lecturas a los 15' de preparada la muestra o a los 25', son idénticas.

En todo caso, para eliminar la influencia de este factor, todas las lecturas en el absorciómetro se hacen esperando 15' desde el momento en que se agrega el reactivo a la muestra.

3. *Grado del alcohol de disolución.* Se ha comprobado que resultan curvas de calibración distintas, según se use alcohol 95°, alcohol absoluto u otro cualquiera, en la preparación del reactivo. Para una misma concentración, mientras mayor es el grado del alcohol empleado, mayor es la absorción:

CUADRO N° 8

Concentrac. en $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Absorción	
	Reactivo prep. Alcohol 95°	Reactivo preparado Alcohol absoluto
0,2 ppm.	127	182
0,4 "	247	371
0,6 "	368	564
0,8 "	485	731

4. *Voltaje de la corriente eléctrica.* El valor del voltaje influye algo en la lectura, aún cuando su influencia, dentro de las variaciones habituales, no es de tanta consideración.

CUADRO N° 9

Voltaje	Absorción
180	351
185	348
200	340

Puede deducirse del cuadro que las lecturas son inversamente proporcionales a los voltajes, sin embargo, variaciones del 5% en el voltaje no influyen en la medida, pues quedan comprendidas dentro del error de lectura del instrumento.

5. *Acido Sulfúrico.* Si agregamos a las muestras el $H_2SO_4, 4N$ 24 horas antes de hacer las determinaciones, las lecturas del Spekker, proporcionales a la concentración, son distintas a las leídas cuando se agrega 15 minutos antes.

CUADRO N° 10

Muestras	Absorción	
	H_2SO_4 agregado 15 min. antes	H_2SO_4 agregado 24 horas antes
0.5 ppm. $Na_2Cr_2O_7$	464	425
0.7 " " "	643	610

Se observa que la concentración disminuye cuando el H_2SO_4 se agrega 24 hrs. antes. Esto prueba que ha habido una reducción de bicromato debido a las sustancias reductoras que contiene el ácido. Este fenómeno puede eliminarse o disminuirse considerablemente si agregamos al H_2SO_4 algunas gotas de $KMnO_4$ diluido, hasta que aparezca una levísima coloración rosada permanente. Sin embargo, no es necesario si el H_2SO_4 se agrega a la muestra en el momento de su preparación.

21. Queremos llamar la atención a una modalidad de la técnica adoptada que difiere de la indicada en las fuentes que hemos consultado. Según éstas, la concentración de la solución inyectada se determina por diluciones sucesivas, 3 en total para nuestro caso, hasta obtener una concentración que cae dentro de los límites de la curva de calibración establecida. Esta práctica nos parece inconveniente porque la concentración original se determina a partir de un análisis colorimétrico; pero este análisis no puede tener una precisión superior al 1%. Como la determinación colorimétrica de las concentraciones de las muestras contaminadas también están afectadas de un error del mismo orden y considerando además, los errores al diluir las soluciones se comprende que el error de "laboratorio" puede llegar a más de un 2%. En cambio, en la deter-

minación volumétrica de la concentración original basta una sola dilución para tener concentraciones que permitan el empleo de soluciones deci-normales de sulfato ferroso. El análisis volumétrico mismo, al usar como indicador la "ferroína" (ortofenantrolina sulfato ferroso) puede hacerse con una precisión de 1 a 2 por mil sin dificultad. Esta circunstancia y el hecho de no tener que diluir sino una vez, sin considerar, además, el tiempo que se gana, hacen preferible el método volumétrico para determinar la concentración de la solución inyectada.

22. La curva de calibración se establece de la manera siguiente:

Se prepara una solución de bicromato sódico, la sal del comercio que cristaliza con 2 moléculas de agua, de una concentración aproximada de 100 g/l. Esta es la solución madre A. Con esta solución preparamos una solución madre B, de 3,1 g/l, que se titula por triplicado con una solución de sulfato ferroso deci-normal, que a su vez se titula, también por triplicado, con una solución deci-normal de bicromato de potasio en presencia de un indicador interno. Hemos probado diversos indicadores: el ác. fenilantranílico, el ác. difenilsulfónico y la ferroína. Este último es el que da resultados más precisos y regulares. Conocido el título exacto de la solución madre B, se mide con una bureta la cantidad necesaria para preparar una solución intermedio I que contiene exactamente 125 mg/l de bicromato sódico puro, anhidro, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. De esta solución se toman 40 ml y se diluyen a 500 ml, con lo cual se obtiene una solución intermedia II de 10 mg/l. Los matraces aforados que se emplean son importados, ya sea Pyrex, Kimble o Schott & Gen de Jena. Las buretas de medida son calibradas. De la solución intermedia II se toman 1, 2, 3, .. 10 ml, mediante una bureta de 10 ml, que se reciben en matraces importados de 100 ml. Se diluye a 50 ml, se agregan 5 ml de ác. sulfúrico 4 N, 1 ml de la solución alcohólica de difenilcarbazida estabilizada con anhidro ftálico y preparada el día anterior, se agita bien, se diluye a 100 ml, se espera 15 minutos, y se mide la absorción con un absorciómetro foto-eléctrico Hilger. El ácido sulfúrico se mide con bureta y la solución de difenilcarbazida con pipeta de 1 ml. Se usan cubetas de 4 cm y filtros Ilford 605 verde-amarillento, con un máximo de transmitancia de 5,5% para una longitud de onda de 5500 Å¹³HAYWOOD F. W., WOOD A. A. R. (1944). El filtro verde 604, que también probamos, da menor absorción que el 605. El calaje con agua, "water setting", es 1.000. Con esta longitud de onda no hay interferencia apreciable del hierro.

23. Para el análisis de las muestras contaminadas se toman 50 ml, se agregan con bureta 5 ml de ác. sulfúrico 4 N, se agita, se agrega con pipeta 1 ml de la solución de difenilcarbazida, se agita, se completa el volumen a 100 ml, y se agita y se deja reposar 15 minutos. El "blanco" se prepara con agua de río no contaminada y la misma dosis de ác. sulfúrico y de difenilcarbazida. Al establecer la curva de calibración, el "blanco" se prepara con agua destilada y las mismas concentraciones de ácido y difenilcarbazida; pero la absorción del blanco se resta de las absorciones correspondientes a las diferentes concentraciones en bicromato.

mato para obtener una curva corregida que pase por el origen de coordenadas. El gráfico adjunto ilustra una curva de calibración.

IV. Resultados y Conclusiones

24. El Sr. Campero ha informado por su cuenta sobre los resultados comparativos con molinete obtenidos en diversos aforos. A continuación nos referiremos sólo a los datos de los últimos aforos, efectuados en condiciones ya normalizadas. Permiten sacar conclusiones definitivas y agregar una consideración más a favor del aforo químico que se le ha escapado al Sr. Campero.

25. En el canal de la reserva forestal de Río Blanco se efectuaron dos aforos químicos para una misma altura limnimétrica en el canal. Sólo se varió el gasto de inyección y la concentración de las muestras. El primer aforo dió 127,6 l/seg y el segundo 127,3 l/seg. Como se ve, la concordancia es perfecta, a pesar de que en el primero se usó un diafragma de 3 mm con un gasto de 0,0205 l/seg en el inyector y en el segundo un diafragma de 4 mm con un gasto de 0,03 l/seg.

26. El 25 de mayo se efectuó un aforo en el mismo canal y se determinó el gasto por el método químico, mediante molinete y con vertedero. Se repitió el experimento al día siguiente. Los resultados se consignan a continuación:

	Nº 1	Nº 2
Gasto con vertedero, l/seg	98,3	170,4
id molinete	94,6	177,5
id método químico	99,2	168,3

Estos aforos demuestran que la concordancia entre el método químico y el de vertedero es mucho más perfecto que entre el método del molinete y el de vertedero.

27. Pero hay más. Consideremos las 20 medidas de absorción efectuadas sobre muestras independientes de agua contaminada en cada uno de estos dos casos.

Muestra Nº	Absorción	
	Nº 1	Nº 2
1	594	535
2	596	538
3	603	539
4	606	536
5	608	534
6	600	533
7	609	538
8	606	536
9	604	534
10	601	538
11	600	547
12	589	534
13	600	534

Muestra N°	Absorción	
	N° 1	N° 2
14	599	535
15	599	535
16	601	535
17	597	535
18	590	535
19	605	535
20	602	539

Si se forman los promedios de las 10 primeras determinaciones y de las 10 últimas determinaciones, en cada caso se obtienen los siguientes resultados:

Muestras	Q (l/seg)	
	N° 1	N° 2
1 — 10	98,8	168,3
11 — 20	99,6	168,3
T° M°	99,2	168,3

Estos resultados del aforo químico son de una regularidad que seguramente no se puede conseguir con molinete y parece difícil conseguirla con vertedero. Pero lo que nos interesa poner de relieve es lo siguiente: en el tiempo necesario para realizar un aforo químico, una o dos horas según los casos (p. 39 del Informe N° 7 del Sr. Campeño), pueden sacarse muestras cada minuto; si el río es de bajo gasto y turbulento, basta una muestra por sección de aforo, o a lo sumo tres, de modo que con diez muestreos a intervalos de 1 minuto, se dispondrá de diez datos *independientes*. Es como si se efectuaran diez aforos por separado. ¿Cuánto tiempo se necesitaría para efectuar diez aforos con molinete? Por lo menos un día, si se considera que los operadores tienen que dormir y comer; pero en ese lapso puede variar el gasto, especialmente durante un deshielo intenso por efecto de un día excepcionalmente caluroso.

28. A esta ventaja del aforo químico respecto del aforo con molinete se agrega otra importante: el primero es independiente del perfil de la sección de aforo, mientras que el segundo no lo es. Cuando el lecho del río es pedregoso e irregular, la repartición de velocidades y, por lo tanto, la forma de la curva de repartición cerca del fondo es diferente que para el caso de un lecho parejo. El Sr. Campero (p. 37-8 de su Informe) formula la hipótesis de que, a partir de cierta altura, definida por la altura media de las piedras que cubren el fondo, la línea de repartición es más curva hasta obtener en el fondo una velocidad igual a cero (véase su fig. 10). Se ha visto en la necesidad de proponer tal hipótesis en vista de los errores que dan los aforos con molinete, errores comprobados por él en diversos experimentos. Uno de los gastos determinados con molinete, de 7,54 m³/seg en el río Juncal, frente al refugio militar, cae totalmente fuera de la curva de descarga "sin que exista, durante este período, ningún motivo que justifique un cambio de curva" (p. 37).

29. Podemos resumir, entonces, como sigue, las ventajas del aforo químico respecto del aforo con molinete:

1º Mayor precisión. Las medidas absorciométricas son de una precisión de 1% con el método elegido y con un absorciómetro fotoeléctrico del tipo Spekker u otro similar. Con un espectrofotómetro del tipo de Beckman o similar la precisión es mayor, 2 a 3 por mil. La determinación por un método volumétrico de la concentración de la solución inyectada es mucho más precisa, con errores de a lo sumo 1 por mil, como puede verse en el Informe ya citado del Sr. Campero, de modo que, prácticamente, los errores no suben de 1 a 2%.

2º Mayor fidelidad. Los resultados son reproducibles y una simple ojeada a las absorciones medidas permite formarse un criterio de la fidelidad. Si es necesario pueden eliminarse valores erráticos mediante fórmulas conocidas del cálculo de errores.

3º Control del aforo en breve plazo sin aumentar el tiempo de trabajo en el terreno.

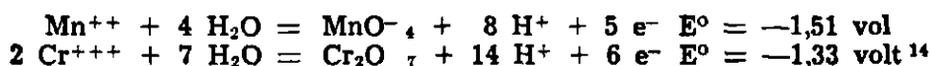
4º Independencia del perfil de la sección de aforo.

Las desventajas son:

1º Limitación del método a ríos de escaso caudal, menos de 10m³/seg de suficiente turbulencia para conseguir una contaminación homogénea del río.

2º Mayor tiempo necesario para el cálculo en vista de la necesidad de transportar las muestras a un laboratorio y de efectuar los análisis volumétricos y absorciométricos respectivos.

3º Posibilidad de reducción, en nuestro caso del bicromato, por sustancias orgánicas. El Sr. Campero ha comprobado en este Laboratorio que, en general, el oxígeno disuelto en el agua es suficiente para satisfacer la demanda de las sustancias reductoras durante el intervalo comprendido entre el aforo en el terreno y la determinación colorimétrica de las muestras contaminadas. Este inconveniente se elimina si se agrega a cada botella de muestra una pequeña cantidad de un oxidante energético protector, por ejemplo, una solución deci-normal de permanganato de potasio acidulada con ácido sulfúrico hasta franca coloración rosada. El ión permanganato es reducido preferentemente al ión bicromato de acuerdo con su potencial de oxi-reducción mucho más alto que el del ión bicromato:



Si las muestras llegan al laboratorio con una coloración rosada, es fácil descolorarlas mediante una solución de nitrato de sodio, por ejemplo. En los análisis colorimétricos de ferro-aleaciones que contienen cromo y manganeso se oxida el primero a ácido dicrómico y el segundo a ácido permangánico; al agregar una solución de nitrito de sodio, el ácido permangánico es descolorado, mientras que el ácido dicrómico (ión bicromato) no es afectado ¹⁵HAYWOOD, F. W., WOOD A. A. R. (1944).

30. Concluyendo, el método químico de aforo de ríos tal como lo hemos perfeccionado con la cooperación del Sr. Campero, es un auxiliar valioso del método con molinete y es superior a este último para ríos turbulentos, de lecho irregular y cuyo gasto no exceda $10\text{m}^3/\text{seg}$. Hasta podría emplearse para controlar vertederos por su fidelidad y su precisión. Con soluciones más concentradas sería posible aplicarlo también a ríos de mayor gasto.

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

SUMMARY

Chemical Water Gaging of Rivers

The absorptometric method of determining chromium by means of the violet colour of the complex with diphenylcarbazide has been improved and adapted to flow measurements in turbulent mountain rivers up to $10\text{ cbm}/\text{sec}$. All the factors controlling the precision, accuracy and fidelity of the procedure based on said meter have been thoroughly investigated, viz: time of standing of the solution, time of standing of the colour reagent before use, concentration of sulfuric acid, grade of ethanol.

In the practical range of concentrations of $0,1$ to $1\text{ mg}/\text{l}$ Beer's law is verified. A double cell absorptometer with Ilford green-yellow filter 605 has been used. Comparative results with propeller type flow meters and weirs are tabulated showing that the absorptometric method is more reliable than the latter methods.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ W. Wittenberger: "Rechnen in der Chemie", Springer-Verlag, Viena, 1947, p. 80 y 152-3.
- ² A. J. Weinig y C. B. Carpenter: "The Trend of Flotation", Quarterly of the Colorado School of Mines. Vol. XXXII, N^o 4, octubre 1937, p. 123-27.
- ³ *La Houille Blanche*, 7, N^o 5, oct.-nov. 1952, p. 694.
- ⁴ Artículo del mismo autor citado anteriormente, H. Dumas.
- ⁵ H. Bouasse: "Hydrostatique", Delagrave, Paris, 1923, p. 280, fig. 210.
- ⁶ D'Ans u. Lax: "Taschenbuch f. Chemiker u. Phsyker, 2^a ed., Springer-Verlag, 1949, p. 246-933-917.
- ⁷ F. D. Snell y C. T. Snell: "Colorimetric Methods of Analysis", 3^a ed., vol. II, D. Van Nostrand, N. Y. 1949, p. 274.
- ⁸ J. F. Ege, Jr. y L. Silverman: "Stable Colorimetric Reagent for Chromium", Anal Chem., 19, N^o 9, set. 1947, p. 693.
- ⁹ B. Lange: "Kolorimetrische Analyse", 4^a ed., Verlag Chemie, 1952, p. 104-5.

- 10 *Hopkin & Williams Ltd.*: "Organic Reagents for Metals", 4ª ed., Londres, 1944, cuadro final.
- 11 "La Houille Blanche", 8, N° 3, junio-julio, 1952, p. 389-94.
- 12 *F. Sutton y A. D. Mitchell*: "Volumetric Analysis", 12ª ed., Blakiston's Sons & Co., Philadelphia 1935, cap. IX, p. 500.
- 13 *F. W. Haywood y A. A. R. Wood*: "Metallurgical Analysis by Means of the Spekker Photo-Electric Absortimeter", A. Hilger, Ltd. Londres, 1944, p. 10
- 14 *W. M. Latimer*: "The Oxidation States of the Elements etc.", 2ª ed., Prentice-Hall, N. Y. 1952, p. 239, 249 y 344.
- 15 *F. W. Haywood y A. A. R. Wood*: Obra citada, p. 19-20 y 43-44.