

Evaluación de alternativas fotométricas para el análisis de dióxido de cloro en aguas: amaranto y rojo de clorofenol

P. López¹, M. Núñez¹, C. García-Mendi², F. Estrany¹ y R. Devesa^{*2}

¹Universidad Politécnica de Catalunya, Dept. Ingeniería Química. ²Aigües de Barcelona, AGBAR. Laboratorio

Assesment of photometric alternatives for the chlorine dioxide analysis in waters: amaranth and chlorophenol red

Avaluació d'alternatives fotomètriques per a l'anàlisi de diòxid de clor en aigües: amarant i roig de clorfenol

RECEIVED: 21 JANUARY 2016. REVISED: 17 JUNE 2016. ACCEPTED: 20 JUNE 2016

SUMMARY

Water supply companies need selective and sensible enough methods for the determination of the chlorine dioxide disinfectant. The most common method, the DPD colorimetric determination, has been questioned because of the lack of selectivity versus another disinfectant, elemental chlorine. In this article the behaviour of both alternative methods, amaranth and chlorophenol red is evaluated. On the contrary to DPD, these two methods are not based on the colour development but on a dye degradation. It has been demonstrated that both methods are applicable with restrictions: in chlorine absence or when the concentration of this interferent is moderate. Accuracy errors for concentrations up to 0.8 mg/L of chlorine have been below 25 and 20 % for the amaranth and chlorophenol red respectively.

Keywords: Chlorine dioxide, amaranth, chlorophenol red, disinfection, potable water

RESUMEN

Las empresas de abastecimiento de agua potable precisan de métodos selectivos y suficientemente sensibles para la determinación del desinfectante dióxido de cloro. El método más utilizado, la determinación colorimétrica con DPD ha sido puesto en entredicho por su falta de selectividad frente a otro desinfectante, el cloro elemental. En el presente artículo se evalúa el comportamiento de dos métodos alternativos, el amaranto y el rojo de clorofenol. Contrariamente al DPD, los dos métodos no se basan en la formación de color sino en la degradación de un colorante. Se

ha comprobado que los dos métodos son aplicables con restricciones: en ausencia de cloro o cuando la concentración de este interferente es moderada. Los errores de exactitud para concentraciones de hasta 0.8 mg/L de cloro han sido inferiores al 25 y 20 % para el amaranto y rojo de clorofenol respectivamente.

Palabras clave: Dióxido de cloro, amaranto, rojo de clorofenol, desinfección, agua potable.

RESUM

Les empreses d'abastament d'aigua potable precisen de mètodes selectius i suficientment sensibles per la determinació del desinfectant diòxid de clor. El mètode més emprat, la determinació colorimètrica amb DPD, ha sigut posada en entredit per la seva falta de selectivitat ver a un altre desinfectant, el clor elemental. En el present article s'avalua el comportament de dos mètodes alternatius, l'amarant i el roig de clorfenol. Contràriament al DPD, els dos mètodes no es basen en la formació de color sinó en la degradació d'un colorant. Se ha comprovat que els dos mètodes son aplicables amb restriccions: en absència de clor o quan la concentració d'aquest interferent és moderada. Els errors d'exactitud per concentracions de fins 0.8 mg/L de clor han sigut inferiors al 25 i 20 % per l'amarant i roig de fenol respectivament.

Paraules clau: Diòxid de clor, amarant, roig de clorfenol, desinfecció, aigua potable

*Corresponding author:
rdevesa@aiguesdebarcelona.cat

INTRODUCCIÓN

El dióxido de cloro se utiliza frecuentemente en el terreno de la potabilización de aguas como desinfectante alternativo al cloro elemental (gas o en forma de disolución de hipoclorito sódico). Ha demostrado ser muy útil en el tratamiento de aguas ricas en materia orgánica evitando la formación de trihalometanos. En contrapartida, deben ajustarse las condiciones de trabajo para evitar la formación de cloritos y cloratos. En todo caso, estas especies vienen estrictamente reguladas por las directrices de la Organización Mundial de la Salud¹ y en la Unión Europea^{2,3,4}.

Es obvio que las plantas potabilizadoras y las empresas de distribución de agua deben disponer de métodos analíticos fiables y suficientemente sensibles para controlar la concentración del agente que emplean en la desinfección final. El olor y sabor del desinfectante es la principal característica que el consumidor asocia al agua del grifo^{5,6,7} y tiene su descriptor específico en la rueda de gustos y olores del método FPA, Flavour Profile Analysis^{8,9}. Para mejorar la calidad organoléptica del producto, los niveles de desinfectante se han de mantener al mínimo, aunque sin comprometer en ningún caso su garantía sanitaria.

Se han propuesto una gran diversidad de técnicas analíticas para la determinación de dióxido de cloro^{10,11,12}, volumétricas, colorimétricas, amperométricas, y cromatográficas, si bien las espectrofotometrías constituyen el método “clásico” más empleado. En la bibliografía se encuentran descritos métodos con distintos colorantes siendo los más habituales el violeta K¹³, el rojo de clorofenol –CPR^{14,15}, el amaranto¹⁶ y el verde de lisamina^{17,18}. En estos métodos, para resolver la interferencia potencial del cloro en la determinación de dióxido, se ha propuesto la utilización de diversos agentes como la glicina, el ácido oxálico, la tioacetamida o el ciclamato sódico, aunque con resultados contradictorios entre los distintos trabajos en cuanto a su efectividad.

Curiosamente, en el interesante *review* de Tzanavaras et al.¹⁰, no se cita la colorimetría con DPD que es sin duda el método más corrientemente empleado por las empresas de tratamiento y distribución de agua potable. Ello se debe probablemente a que este procedimiento –heredado de la determinación de cloro elemental- ha sido eliminado en las últimas ediciones del Standard Methods⁸ –método 4500-ClO₂ D., “reserved”-, parece ser que por algunos problemas de selectividad. No obstante, continúa siendo comercializado en forma de kits de análisis de reconocidas firmas. Como se comenta a continuación, el método del DPD es una colorimetría convencional, mientras que el resto corresponden a procesos de decoloración. En el laboratorio de Aguas de Barcelona se ha venido comprobando la falta de selectividad del método del DPD para el análisis de dióxido de cloro en presencia de cloro. El objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento de dos métodos alternativos, los colorantes Amaranto y Rojo de Clorofenol (CPR, *chlorophenol red*), en particular en lo referente a su selectividad. Se han escogido estos dos compuestos en

particular dado que aparecen citados en la literatura, aunque la información disponible sobre la fiabilidad y parámetros de validación de los métodos es muy escasa. Por otra parte, se ha optado por determinaciones colorimétricas por su sencillez instrumental y su posible aplicación a determinaciones en campo, siguiendo la tendencia de los últimos años de analizar *in situ* los agentes desinfectantes volátiles.

Las espectrofotometrías UV-VIS: tres tipos.

La espectrofotometría de absorción molecular, bien sea en la región UV (ultravioleta) o VIS (visible), es una de las técnicas más utilizadas en química analítica y también en el análisis de aguas en particular. Si la zona del espectro de trabajo es el visible, entonces también es conocida como colorimetría. Si bien es cierto que la técnica ha perdido un cierto protagonismo con la implantación de otras de carácter multielemental, como la cromatografía iónica (IC) para los aniones (y algún catión), y el plasma óptico y de masas (ICP-OES e ICP-MS) para el análisis de distintos elementos, especialmente metales. Pero continúa siendo una muy buena opción para el análisis de muchas especies tanto orgánicas como inorgánicas.

El caso más habitual es cuando la determinación espectrofotométrica se basa en la formación de un compuesto coloreado por reacción de la especie a analizar, que es el producto limitante, con un reactivo dado en unas condiciones adecuadas, especialmente de pH. La relación de métodos analíticos basados en este principio es interminable. Específicamente en el terreno del análisis de aguas, por citar algunos de los más conocidos, el amonio con indofenol, nitritos con sulfanilamida (Griess), fosfatos con molibdato, tensioactivos con azul de metileno, fenoles con 4-aminoantipirina, cianuros con cloramina/ácido barbitúrico, y cloro con DPD. Sin olvidar el cromo hexavalente con difenilcarbocida, método clásico y sencillo, que permite la diferenciación del estado de valencia, circunstancia que no está al alcance del ICP –tanto óptico como de masas- que no distinguen entre cromo trivalente y hexavalente.

Pero hay otras dos situaciones que son menos frecuentes, pero que no deben olvidarse. El primer caso se refiere a cuando la especie a analizar presenta por sí misma una banda de absorción notable en el VIS o UV. Ciñéndonos al análisis de aguas se pueden citar algunos ejemplos interesantes. Es el caso de la determinación de manganeso previa oxidación a permanganato que, como es sabido, presenta un color violeta intensísimo. O bien, la determinación de color que se basa en una calibración con unos estándares de color amarillo-pardo de la escala platino-cobalto. Por debajo de la zona visible se puede citar la estimación de la materia orgánica a través del parámetro de “absorción al UV” a partir de la banda a 254 nm. El anión nitrato también puede determinarse en aguas limpias por su banda característica a 220 nm, aunque en aguas con materia orgánica debe hacerse una corrección a partir de la absorción de esta última a 276 nm (de aplicabilidad restringida según la intensidad de las dos bandas).

El segundo caso, que es el que se ha aplicado al dióxido de cloro y otros agentes desinfectantes, es aquel en el que se mide la degradación de un colorante por la acción de un agente oxidante. Es decir, no se mide la formación de color respecto a un “blanco” sino la disminución del mismo en relación a una disolución de colorante de referencia (en este caso, coloquialmente, un “negro”). Este tipo de reacciones han sido utilizadas cuando no se dispone de otra alternativa, pues presentan algunas limitaciones en relación a las colorimetrías tradicionales, menor robustez y estrechos márgenes de linealidad.

EXPERIMENTAL

Instrumentación

Las lecturas espectrofotométricas se han realizado en un equipo de matriz de diodos Agilent 8453 equipado con un inductor automático de muestras (*sipper*), y cubetas de flujo continuo de cuarzo de 1 cm de camino óptico. El espectrofotómetro se verifica de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. La exactitud de longitud de onda se verifica con un filtro de óxido de holmio (NIST 2034) y la exactitud fotométrica con dicromato potásico. Adicionalmente se verifican otros parámetros: *stray light*, resolución y estabilidad.

Patrones de dióxido de cloro y de cloro

Las disoluciones patrón de dióxido de cloro se prepararon por dilución en agua desionizada Milli-Q a partir de disoluciones madre concentradas, entre 0.5 y 1.2 g/L. Estas disoluciones se obtuvieron por reacción entre clorito sódico y anhídrido acético, y fueron estandarizadas diariamente por valoración potenciométrica con yodo y tiosulfato.

Los patrones de cloro se prepararon a partir de disoluciones comerciales de hipoclorito sódico de 40 g/L por dilución en agua desionizada Milli-Q. Su concentración se determinó diariamente por espectrofotometría con DPD⁸.

Método del amaranto

Disolución madre de color. Se disuelven 125 mg de Amaranto (Sigma Aldrich #A1016, P.M: 604.47) en 500 mL de agua desionizada.

Reactivo de color. Se diluyen 10 mL de disolución madre de color a 100 mL con agua desionizada. Solución tampón amoníaco/cloruro amónico pH 9.2, a concentración 1M, ajustando potenciométricamente el pH final con amoníaco al 25 %.

Glicina p.a/Ph.Eur (Sigma-Aldrich 33226, P.M: 75.07)

Procedimiento

En un matraz aforado de 50 mL se introducen sucesivamente: 5 mL de solución tampón amoníaco/cloruro amónico 1M de pH 9,2; x mL de patrón de dióxido de cloro de 10 mg/L, la cantidad adecuada según el patrón a obtener y x=0 para la referencia de color (negro); 5 mL de reactivo de amaranto. Se enrasa con

agua desionizada en el caso de patrones o con agua problema para las muestras reales.

Se lee la absorbancia a 525 nm. El autocero se realiza con agua desionizada.

Método del rojo de clorofenol (CPR)

Disolución madre de color. Rojo de Clorofenol (Aldrich #199524) al 1 % p/v en agua desionizada.

Reactivo CPR. Se toman 0.85 mL de disolución madre de color y se diluyen a 100 ml con agua desionizada.

Solución tampón de fosfato pH 7.3, 0.22 M en KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 , ajustando potenciométricamente el pH final con NaOH.

Procedimiento

En un matraz aforado de 50 mL se introducen sucesivamente: 5 mL de solución tampón de fosfato de pH 7,3; x mL de patrón de dióxido de cloro de 5 mg/L, la cantidad adecuada según el patrón a obtener y x=0 para la referencia de color (negro); 2 mL de glicina al 10 % m/v en agua –solamente en los casos que se indique específicamente–; 5 mL de reactivo de CPR. Se enrasa con agua desionizada en el caso de patrones o con agua problema para las muestras reales.

Se lee la absorbancia a 574 nm. El autocero se realiza con agua desionizada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método del amaranto

Rectas de calibrado

Se ha comprobado que la reacción de decoloración es de cinética rápida y que los patrones son estables durante al menos 30 minutos. Se han obtenido rectas de calibrado entre 0 y 1 mg/L de ClO_2 con buenos coeficientes de correlación (figura 1). No obstante, como puede observarse, se han obtenido diferencias substanciales en la pendiente de las distintas sesiones de trabajo, indicando que el método es poco reproducible.

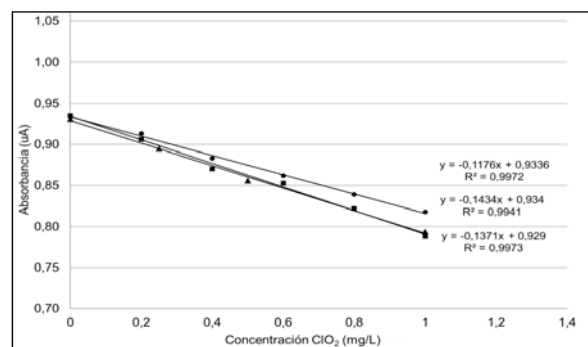


Figura 1. Rectas de calibrado de dióxido de cloro con amaranto

Interferencia del cloro

Para estudiar la interferencia ejercida por el cloro, en primer lugar se ha seguido el procedimiento estándar pero añadiendo cloro en lugar de dióxido. El estudio se ha realizado a seis niveles de 0.34, 0.84, 1.68, 3.36, 4.2 y 5.04 mg/L de cloro. Las absorbancias de estos

patrones conteniendo cloro únicamente no presentan diferencias significativas respecto a la referencia de color. Por tanto, se comprueba que el cloro no degrada el colorante de forma importante.

El siguiente paso fue ver el comportamiento de patrones mixtos de cloro y dióxido. El ensayo se realizó a un nivel de 1 mg/L de dióxido y dos niveles de cloro, bajo de 0.4 y medio de 0.8 mg/L. Los resultados obtenidos (tabla 1) indican que no se detecta interferencia en los intervalos de concentración del estudio.

Tabla 1. Método del amaranto. Respuesta de patrones mixtos de cloro y dióxido de cloro.

	Conc. ClO ₂ (mg/L)	Conc. Cl ₂ (mg/L)	Absorbancia (uA)
Referencia de color	0	0	0.937
Patrón de dióxido	1	0	0.808
Nivel 1 de Cl ₂	0	0.4	0.937
	1	0.4	0.811
Nivel 2 de Cl ₂	0	0.8	0.938
	1	0.8	0.804

Exactitud en muestras reales

Para la evaluación del efecto matriz se trabajó con agua de red (del orden de 450 mg/L de residuo seco) previamente desgasificada con nitrógeno para la eliminación del cloro libre residual presente como agente desinfectante

La exactitud del método para muestras reales se determinó fortificando con dióxido y/o cloro el agua de red a distintos niveles. Los resultados se presentan en la tabla 2 y permiten extraer las siguientes conclusiones: el método proporciona excelentes resultados para el dióxido en ausencia de cloro; no se obtienen falsos positivos en muestras sin dióxido y con presencia de cloro hasta 1.6 mg/L; y por último, en muestras conteniendo ambos agentes desinfectantes, los resultados son aceptables hasta niveles de cloro de 0.8 mg/L como mínimo. El límite se ha establecido en un 25 % de error para concentraciones iguales o inferiores a 1 mg/L de dióxido.

Tabla 2. Método del amaranto. Valores de exactitud sobre muestras de agua real.

Conc. ClO ₂ (mg/L)	Conc. Cl ₂ (mg/L)	Medición/resultado (mg/L ClO ₂)	Diferencia (mg/L ClO ₂)	Error (%)
0,25	0,00	0,26	0,01	2
0,50	0,00	0,53	0,03	6
1,00	0,00	0,98	-0,02	-2
0,00	0,40	-0,01	-0,01	
0,00	0,80	-0,01	-0,01	
0,00	1,60	0,00	0,00	
0,50	0,20	0,42	-0,08	-16
0,50	0,40	0,38	-0,12	-24
0,50	0,80	0,39	-0,11	-22
0,50	2,40	0,18	-0,32	-64
0,50	4,80	0,30	-0,20	-40
1,00	0,20	0,86	-0,14	-14
1,00	0,40	0,85	-0,15	-15
1,00	0,80	0,82	-0,18	-18
1,00	2,40	0,78	-0,22	-22
1,00	4,80	0,80	-0,20	-20

Por tanto, el método es apto para determinar dióxido en presencia de cloro con restricciones. Conviene indicar, no obstante, que en los últimos años dados los avances en los sistemas de potabilización y en el control de las redes de distribución, se han reducido apreciablemente los niveles de cloración, y es muy infrecuente encontrar valores superiores a 0.8 mg/L.

Método del CPR

Rectas de calibrado

Se ha comprobado que la reacción de decoloración es de cinética rápida y que los patrones son estables durante al menos 30 minutos. Se han obtenido rectas de calibrado con buenos coeficientes de correlación entre 0 y 1 mg/L de ClO₂. (figura 2). No obstante, como puede observarse, se obtienen diferencias substanciales en la pendiente de distintas sesiones de trabajo, indicando que el método es poco reproducible.

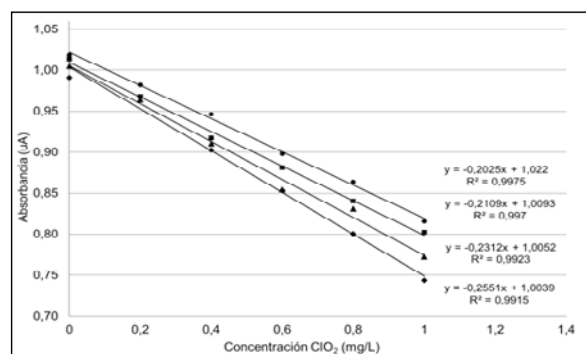


Figura 2. Rectas de calibrado de dióxido de cloro con CPR.

Interferencia del cloro

Se ha estudiado la interferencia del cloro. En primer lugar, se ha seguido el procedimiento estándar pero añadiendo cloro en lugar de dióxido. El estudio se ha realizado a seis niveles de 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 y 1.8 mg/L de Cl₂. Los resultados de esta experiencia con patrones conteniendo cloro únicamente se presentan en la figura 3. Como puede verse, el cloro interfiere fuertemente en la determinación, y aunque la reacción es de cinética lenta, la magnitud de la misma hace inviable la determinación de dióxido en presencia de cloro.

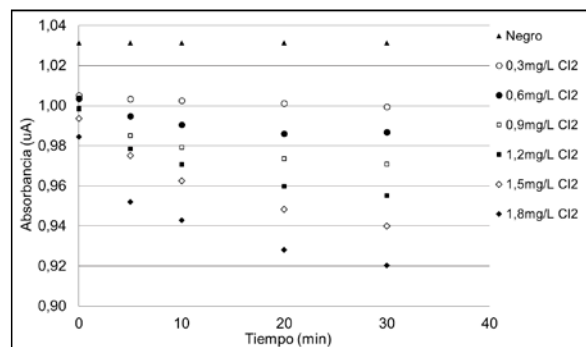


Figura 3. Respuesta del CPR frente al cloro

Para evitar esta interferencia ha sido propuesto en la bibliografía para varios colorantes el uso de glicina. El mecanismo de actuación de este aminoácido es la

reacción con el cloro para formar ácido cloraminoacético, que no reacciona con el CPR.

Se ha repetido la experiencia anterior a diferentes niveles de cloro con la adición de glicina. Los resultados obtenidos (figura 4) cabe considerarlos satisfactorios dado que la interferencia se ha reducido enormemente. No obstante, los patrones con cloro presentan lecturas ligeramente inferiores a la disolución de referencia, indicando un ligero efecto interferente. Esta disminución se sitúa entre -0.002 y -0.013 unidades de A. La evaluación de la magnitud de esta interferencia en muestras reales se indica posteriormente.

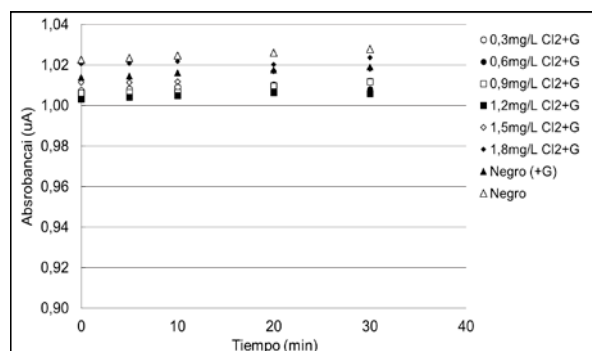


Figura 4. Respuesta del CPR frente al cloro en presencia de glicina.

Por otra parte se ha comprobado que la glicina no ejerce efecto alguno sobre la respuesta del dióxido de cloro. Para ello se prepararon rectas de calibrado "con" y "sin" glicina, y mediante la aplicación del test de student ($\alpha=0,05$) se dedujo que no existían diferencias significativas entre ellas. Este hecho está en contradicción con lo indicado en el trabajo de Fletcher y Hemmings¹⁴, que sugieren el uso en su lugar de ciclamato sódico o tioacetamida.

Estudio con patrones mixtos

La siguiente fase del estudio fue con patrones mixtos de cloro y dióxido de cloro en agua desionizada. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3. A la vista de los mismos se concluye que las desviaciones obtenidas (entre el 2 y el -20%) son razonables. Por otra parte, los errores cuando coexisten los dos desinfectantes son siempre por defecto. A la vista de los resultados previos con disoluciones contenido solamente cloro (figura 3) podría presuponerse que los errores hubieran sido por exceso. Este hecho se atribuye a una interacción a tres bandas, cloro-dióxido-CPR, cuyo mecanismo no se conoce. Ello no debe causar sorpresa dado que, por una parte, la interacción entre cloro y dióxido es químicamente muy compleja. De hecho, en el sector de la desinfección se aconseja no mezclar desinfectantes por la difícil gobernabilidad del sistema que se genera. Y por otra, la degradación de los colorantes por agentes oxidantes tiene lugar también a través de un complejo mecanismo de reacciones sucesivas.

Tabla 3. Método del CPR. Valores de exactitud sobre patrones en agua desionizada.

Conc. ClO ₂ (mg/L)	Conc. Cl ₂ (mg/L)	Medición/ resultado (mg/L ClO ₂)	Diferencia (mg/L ClO ₂)	Error (%)
0,25	0,00	0,27	0,02	8
0,50	0,00	0,51	0,01	2
1,00	0,00	0,99	-0,02	-1
0,00	0,50	0,02	0,02	
0,00	1,00	0,02	0,02	
0,00	2,00	-0,04	-0,04	
0,50	0,50	0,48	-0,02	-4
0,50	1,00	0,45	-0,05	-10
0,50	2,00	0,41	-0,09	-19
1,00	0,50	0,94	-0,06	-6
1,00	1,00	0,85	-0,15	-15
1,00	2,00	0,80	-0,20	-20

Esta experiencia se realizó por duplicado partiendo de distintas disoluciones madre de dióxido de cloro en sesiones de trabajo distintas. Los resultados de la segunda son totalmente concordantes y de nuevo, cuando coexisten los dos desinfectantes, los errores son siempre de signo negativo entre el -3 y el -18 %.

Exactitud en muestras reales

La fase final del estudio consistió en la estimación de la exactitud del método en muestras reales de agua. Para ello se repitió la experiencia anterior pero trabajando con un agua mineral de residuo seco de 400 mg/L. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4. Se concluye que el método proporciona unos resultados satisfactorios (errores entre el -1 y el -20%) en el análisis de dióxido de cloro siempre que la concentración de cloro – el agente interferente- no sea muy elevada, del orden de 1 mg/L como máximo.

Tabla 4. Método del CPR. Valores de exactitud sobre muestras de agua real.

Conc. ClO ₂ (mg/L)	Conc. Cl ₂ (mg/L)	Medición/resultado (mg/L ClO ₂)	Diferencia (mg/L ClO ₂)	Error (%)
0,25	0,00	0,23	-0,02	-9
0,50	0,00	0,47	-0,03	-5
1,00	0,00	0,99	-0,01	-1
0,00	0,50	-0,04	-0,02	
0,00	1,00	-0,02	-0,02	
0,00	2,00	-0,02	-0,02	
0,50	0,50	0,44	-0,06	-11
0,50	1,00	0,41	-0,09	-19
0,50	2,00	0,40	-0,10	-20
1,00	0,50	0,89	-0,11	-11
1,00	1,00	0,89	-0,11	-11
1,00	2,00	0,91	-0,09	-9

Esta experiencia se realizó por duplicado partiendo de distintas disoluciones madre de dióxido de cloro en sesiones de trabajo distintas. Los resultados de la segunda fueron totalmente concordantes, obteniéndose errores siempre de signo negativo entre el -13 y el -17%.

CONCLUSIONES

El método más habitual para la determinación de dióxido de cloro, el DPD (de formación de color), ha sido puesto en entredicho y ha sido retirado del Standard

Methods⁸. En el presente estudio se han evaluado dos métodos alternativos de degradación de color, amaranto y rojo de clorofenol (CPR), de los cuales no se dispone de información suficiente sobre la calidad de los resultados que proporcionan.

Se ha comprobado que el método del Amaranto no precisa la adición de glicina para eliminar la interferencia del cloro. De acuerdo con la información bibliográfica ello se debe a que se trabaja con un tampón que contiene amoníaco y la consiguiente formación de ácido cloroaminoacético; en cambio, en el método del CPR sí es imperativo su uso dado que se usa un tampón de fosfato.

Ambos colorantes proporcionan muy buenas rectas de calibrado entre 0 y 1 mg/L de dióxido de cloro, pero la pendiente es poco reproducible. Por tanto, es imperativo construir una recta en cada sesión de trabajo, o al menos, preparar uno o dos patrones para el reajuste de la pendiente.

Los dos métodos son aplicables en ausencia de cloro o cuando la concentración de este interferente es moderada. Ambos métodos se consideran aplicables con restricciones. El amaranto proporciona errores de exactitud del 25 % como máximo para concentraciones de cloro que no superen 0.8 mg/L. EL CPR presenta un comportamiento mejor con errores por debajo del 20 % en concentraciones de hasta 1 mg/L. Estos parámetros de calidad se consideran aceptables dado que las concentraciones de cloro en las redes de distribución están casi siempre por debajo de 0.8 mg/L.

Los errores de exactitud es muestras conteniendo ambos desinfectantes son por defecto, lo cual se atribuye a una interacción a tres bandas dióxido-cloro-colorante.

Dados los buenos resultados obtenidos por espectrofotometría con los dos compuestos ensayados, se cree conveniente continuar este estudio con otros colorantes citados en la bibliografía⁹. En este momento tienen lugar trabajos en curso con violeta K y amaranto.

AGRADECIMIENTOS

Desearíamos agradecer a Raquel Cardeñoso y Xavier Prat, del Área de Química del Laboratorio de Aguas de Barcelona, su inestimable colaboración en el presente estudio. Y a Sergio Montes y Marta Ganzer, del laboratorio de la planta de tratamiento de Sant Joan Despí, el suministro de las aguas de dióxido de cloro.

REFERENCIAS

1. Guidelines for drinking water quality. Fourth edition. World Health Organisation. **2011**. Geneva, Switzerland.
2. Directiva 98/83 CE del Consejo de 3 noviembre de 1998 *relativa a la calidad de las aguas destinadas a consumo humano*.
3. Real Decreto 140/2003 del Ministerio de Presidencia de 7 de febrero, *por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*.

4. Orden SAS/9/5/2009 *sobre sustancias para el tratamiento de agua destinada a la producción de agua de consumo humano*.
5. Teillet, E.; Urbano, C.; Cordelle S.; Schlich, P. Consumer perception and preference of bottled and tap water. *Journal of Sensory Studies* **2010**, *25*, 463-480.
6. Platikanov, S.; Garcia, V.; Fonseca, I.; Rullán, E.; Devesa, R.; Tauler, R. Influence of minerals on the taste of bottled and tap water: A chemometric approach. *Water Res.* **2013**, *47*, 693-704.
7. Piriou, P.; Devesa, R.; Puget, S.; Thomas-Danguin, T.; Zraick, F. Evidences of regional differences in chlorine perception by consumers: sensitivity differences or habituation? *Journal of Water Supply: Research and Technology. AQUA.* **2015**, *64*, 7, 783-792.
8. American Public Health Association (APHA), AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22st ed. Washington DC, USA, **2012**.
9. Devesa, R.; Fabrellas, C.; Cardeñoso, R.; Matía, L.; Ventura, F.; Salvatella, N. The panel of Aigües de Barcelona: 15 years of history. *Water Sci. Technol.* **2004**, *49*, 9, 145-151.
10. Tzanavaras, P.D.; Themelis, D.G.; Kika, F.S. Review of analytical methods for the determination of chlorine dioxide. *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, *5*, 1, 1-12.
11. Méthodes analytiques applicables au controle du dioxyde de chlore. *Tribune de l'Eau.* **2001**, *Chapitre 6*, 613-614. CEBEDEAU - Centre Belge d'Étude et de Documentation de l'Eau. Liège, Belgique.
12. Toxicological profile for chlorine dioxide and chlorite. Analytical methods. Agency for toxic substances and disease registry. Atlanta, GA, USA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp> (acceso 25-11-15).
13. Masschelein, W. Spectrophotometric determination of chlorine dioxide with acid chrome violet K. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 13, 1839-1841.
14. Fletcher, I.J.; Hemmings, P. Determination of chlorine dioxide in potable waters using chlorophenol red. *Analyst* **1985**, *10*, 695-699.
15. Sweetin, D.L.; Sullivan, E.; Gordon, G. The use of chlorophenol red for the selective determination of chlorine dioxide in drinking water. *Talanta* **1996**, *43*, 103-108.
16. Emmert, G.L.; Coutant, D.E.; Sweewtin, D.L.; Gordon, G.; Bubnis, B. Studies of selectivity in the amaranth method for chlorine dioxide. *Talanta* **2000**, *51*, 879-888.
17. Chiswell, B.; O'Halloran, K.R. Use of lissamine green B as a spectrophotometric reagent for the determination of low residuals of chlorine dioxide. *Analyst* **1991**, *116*, 657-661.
18. Pepich, B.V.; Dattilio, T.A.; Fair, P.S.; Much, D.J.; Gordon, G.; Körtvélyesi, Z. An improved colorimetric method for chlorine dioxide and chlorite ion in drinking water using lissamine green B and horseradish peroxidase. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *596*, 37-45.