



Asociación
Española del
Agua Urbana

**DETERMINACIÓN DE CARBONO
ORGÁNICO TOTAL (COT) EN
MUESTRAS DE AGUAS DE CONSUMO
HUMANO.**

DAQUAS-GTL-01-0

Junio de 2025

ÍNDICE:

1.	INTRODUCCIÓN.....	2
2.	OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN.....	2
3.	NORMAS DE REFERENCIA.....	2
4.	TÉRMINOS Y DEFINICIONES.....	2
5.	FUNDAMENTO.....	3
6.	INTERFERENCIAS.....	3
7.	REACTIVOS, SOLUCIONES PATRÓN Y DE CONTROL.....	3
	7.1. Reactivos.....	3
	7.2. Soluciones patrón y de control.....	4
8.	APARATOS.....	5
9.	REQUISITOS DE CALIDAD DEL SISTEMA ANALÍTICO.....	5
10.	TOMA DE MUESTRA Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	5
11.	PROCEDIMIENTO.....	6
	11.1. Generalidades.....	6
	11.2. Calibración.....	6
	11.3. Verificación de la validez de la función de calibración.....	6
	11.4. Determinación.....	6
12.	EXPRESIÓN DE RESULTADOS.....	7

1. INTRODUCCIÓN

DAQUAS (Asociación Española del Agua Urbana), asociación empresarial mayoritaria y de referencia en el sector del agua urbana en España, desarrolla este documento a través del Grupo de Trabajo de Laboratorios con el objeto de facilitar el proceso de evaluación por tercera parte para la aplicación del Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro, en lo relativo a la determinación de Carbono Orgánico Total en muestras de aguas de consumo humano.

El carbono orgánico total (COT) es una medida del contenido de carbono de la materia orgánica tanto disuelta como no disuelta presente en el agua. No aporta información sobre la naturaleza de las sustancias orgánicas.

2. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este documento especifica directrices para la determinación de carbono orgánico total (COT) en aguas destinadas al consumo humano y aguas envasadas para consumo humano.

Los laboratorios deben establecer un rango de trabajo en función de las condiciones instrumentales específicas, aplicación de condiciones de calibración adecuadas y recomendaciones de los fabricantes. Es necesario tener en cuenta los requerimientos legales en vigor en cada momento.

3. NORMAS DE REFERENCIA

- UNE-EN ISO 20236:2025 Calidad del Agua. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT), Carbono Orgánico Disuelto (COD), Nitrógeno Enlazado Total (TNb) y Nitrógeno Enlazado Disuelto (DNb) tras combustión oxidativa catalítica a alta temperatura.
- Total Organic Carbon SM 5310 approved by Standard Methods Committee, 2022
- UNE-EN 1484:1998 Análisis del Agua. Directrices para la determinación del Carbono Orgánico Total (COT) y del Carbono Orgánico Disuelto (COD).
- DAQUAS. [Guía para el Funcionamiento de los Laboratorio de Ensayo de Aguas. Parte II. Criterios para la Verificación y Validación de los Métodos de Ensayos Físico-Químicos.](#)

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Para los fines de este documento, se aplican los términos y definiciones siguientes.

- Carbono orgánico total (COT): Suma del carbono orgánico presente en el agua, enlazado a las materias disueltas o en suspensión del agua, incluyendo los cianatos, tiocianatos y el carbono elemental medidos bajo las condiciones de este método.
- Carbono orgánico disuelto (DOC): Suma del carbono orgánico presente en el agua proveniente de los compuestos que pasan a través de un filtro de membrana de 0,45 µm, incluyendo cianato y tiocianato medido bajo las condiciones de este método.

5. FUNDAMENTO

La determinación del carbono orgánico total se realiza mediante la oxidación del carbono presente en la muestra, y posterior detección del CO₂ formado.

Antes del proceso de oxidación se elimina el carbono inorgánico por acidificación y purga con un gas portador.

6. INTERFERENCIAS

Pueden presentarse interferencias en la determinación del COT debido a efectos memoria. Son necesarias inyecciones replicadas según se indica más adelante.

El carbono inorgánico (por ejemplo, CO₂ o los iones del ácido carbónico) presente en la muestra interfieren en la determinación de COT. Se elimina por acidificación y purgado con un gas exento de CO₂ y de compuestos orgánicos, previamente a la determinación del COT.

7. REACTIVOS, SOLUCIONES PATRÓN Y DE CONTROL

Se emplean reactivos de calidad para análisis, si están disponibles. Se secan todos los reactivos sólidos durante al menos una hora a (105 ±5) °C. El sólido seco se conserva en un desecador antes de la pesada. Se preparan concentraciones y volúmenes de soluciones alternativas, tal y como se describe a continuación, en caso necesario.

Alternativamente a las soluciones patrón indicadas, se emplean soluciones patrón madre disponibles comercialmente de la concentración requerida.

7.1. Reactivos

7.1.1. Agua

El contenido de carbono enlazado en el agua utilizado para la preparación de muestras y soluciones debe ser lo suficientemente baja como para ser despreciable con las concentraciones mínimas de COT.

Los valores de COT deben ser acordes al límite de cuantificación definido por el laboratorio.

7.1.2. Ácido Clorhídrico (HCl ω = 30% a 32%)

7.1.3. Ácido sulfúrico, (H₂SO₄ ρ= 1,84 g/ml)

7.1.4. Ácido fosfórico (H₃PO₄ ρ= 1,88 g/ml)

7.1.5. Solución de Ácido Clorhídrico para la eliminación del carbono inorgánico, por ejemplo, c(HCl)= 3 mol/l.

Se prepara a partir del ácido clorhídrico 7.1.2.

7.1.6. Gases

Aire, nitrógeno, oxígeno, libres de dióxido de carbono y de impurezas orgánicas. Se pueden utilizar otros gases según las especificaciones del fabricante del instrumento.

7.2. Soluciones patrón y de control

7.2.1. Hidrogenofteralato de potasio $C_5H_5KO_4$ (1000 mg/L)

Se introducen 2,125 g de hidrogenofteralato de potasio en un matraz aforado de 1000 ml. Se disuelve y se enrasa con agua. La solución es estable durante seis meses si se conserva a (3 ± 2) °C.

7.2.2. Hidrogenofteralato de potasio $C_5H_5KO_4$ (100 mg/L)

Se pipetea 100 ml de la solución patrón madre de hidrogenofteralato de potasio (7.2.1) en un matraz aforado de 1.000 ml y se enrasa con agua. La solución es estable durante un mes si se conserva a (3 ± 2) °C

7.2.3. Soluciones de calibración del COT

En función de la concentración de COT esperada en la muestra, se emplea la solución patrón 7.2.2 para preparar de 5 a 10 soluciones de calibración distribuidas lo más uniformemente posible dentro del rango de análisis esperado.

Se procede, por ejemplo, de la manera siguiente para concentraciones comprendidas entre 1,0 mg/l y 10,0 mg/l de C.

Se transfieren con pipeta los volúmenes siguientes en una serie matraces aforados de 100 ml: 1,0 ml; 2,0 ml, 3,0 ml, 4,0 ml 5,0 ml, 6,0 ml, 7,0ml, 8,0ml, 9,0 ml,10,0 ml de la solución patrón madre 7.2.2 y se enrasa con agua 7.1.1.

Las concentraciones de carbono son las siguientes; 1,2,3,4,5,6,7,8,9 y 10 mg>/l respectivamente.

Se preparan las soluciones de calibración el mismo día de su empleo.

7.2.4. Ácido Nicotínico ($C_6H_5NO_2$)>99.5%

7.2.5. Solución Patrón Madre de COT, para verificación del sistema y control de calidad de rutina.

Se añaden 8,793 g de ácido nicotínico en un matraz aforado de 1000L. Se disuelve y se enrasa con agua. La solución contiene 5147 mg/l de Carbono. La solución es estable durante seis meses si se conserva a (3 ± 2) °C.

7.2.6. Soluciones de control

Las soluciones de control se preparan a partir de la solución 7.2.5, de la solución 7.2.2 o de soluciones comerciales, diferentes de las utilizadas en la preparación de las soluciones de calibración.

7.2.7. Solución de control de eliminación del carbono inorgánico.

Disolver 0,702 g de $NaHCO_3$ en agua 7.1.1 y llevar a un volumen final de 1 litro. La solución preparada tiene una concentración de carbono inorgánico aproximada de 100 mg/l. Esta solución es estable para su uso previsto durante 3 meses si se conserva a (3 ± 2) °C. Esta solución se utiliza asimismo como blanco analítico en la determinación.

8. APARATOS

La instrumentación asociada incluye:

1. Sistema de acidificación y purga
2. Sistema de inyección
3. Sistema de oxidación: puede realizarse por combustión térmica catalítica, adición de un oxidante apropiado, radiación UV o mediante otro tipo de radiación de alta energía
4. Sistema de detección del CO₂ producido: puede llevarse a cabo mediante distintos procedimientos, por ejemplo: espectrometría infrarroja, valoración (preferiblemente en solución no acuosa), conductividad térmica, conductimetría, coulombimetría, electrodos específicos de CO₂, y, tras la reducción del CO₂, entre otros, a metano, por ejemplo, detección por ionización de llama.
5. Sistema de registro de resultados y datos

9. REQUISITOS DE CALIDAD DEL SISTEMA ANALÍTICO

- a. La verificación del sistema sirve para identificar las desviaciones significativas de las tasas de recuperación calculadas para concentraciones conocidas de soluciones patrón medidas, así como los coeficientes de variación elevados que resultan inaceptables. Por ejemplo, las propiedades de catalizador pueden agotarse debido a modificaciones en la estructura superficial (por ejemplo, por aparición de precipitados), lo que conduce a una disminución de las tasas de recuperación o un aumento de los coeficientes de variación.
- b. Las determinaciones de verificación del sistema deben llevarse a cabo utilizando una solución distinta de las utilizadas en la elaboración de la recta de calibración. La verificación del sistema se efectúa utilizando al menos dos diluciones de soluciones patrón de ácido nicotínico o de hidrogenoftalato de potasio (ver apartado 7.2) que cubran el rango de trabajo apropiado, para identificar cualquier desviación de los valores de respuesta obtenidos durante la etapa de combustión. Pueden tolerarse desviaciones del valor teórico de hasta un $\pm 10\%$ o de ± 1 mg/l, tomándose el mayor de estos dos valores. El laboratorio podría fijar tolerancias más restrictivas en función de su sistemática de aseguramiento de la calidad.
- c. Deben realizarse al menos dos inyecciones procedentes del mismo vial como mínimo. La desviación calculada respecto de la media o el coeficiente de variación de repetibilidad no debe ser superior a un $\pm 5\%$ o a ± 1 mg/l, tomándose el mayor de estos dos valores. Para concentraciones inferiores a 10 mg/l, los valores individuales no pueden diferir más de 1 mg/l. El laboratorio podría fijar tolerancias más restrictivas en función de su sistemática de aseguramiento de la calidad.
- d. Para la comprobación de la eliminación de carbono inorgánico, se analiza la solución 7.2.7, comprobando que el resultado es inferior a $\frac{1}{2}$ del límite de cuantificación declarado.

10. TOMA DE MUESTRA Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Durante la toma de muestra, hay que asegurarse de que las muestras de agua son representativas y tomar las precauciones adecuadas para evitar cualquier contaminación de las muestras por sustancias orgánicas.

Para la toma de muestra se utilizan recipientes limpios de polietileno o de vidrio.

La muestra se conserva a $(3\pm 2)^{\circ}\text{C}$ en la oscuridad y se analiza dentro de las 48 h siguientes. Alternativamente, se estabiliza la muestra por adición de ácido sulfúrico o de ácido clorhídrico hasta alcanzar un valor de $\text{pH}\leq 2$, se conserva a $(3\pm 2)^{\circ}\text{C}$ en la oscuridad y se analiza dentro de los 8 días siguientes. Si la oxidación se realiza mediante adición de persulfato como oxidante químico, se debe evitar el uso de ácido clorhídrico para la conservación de las muestras.

Es posible la conservación durante tres meses, por congelación de la muestra acidificada en recipientes de polietileno y conservada a $(-18\pm 3)^{\circ}\text{C}$.

La preparación de las muestras de control debe ser la misma que la aplicada a las muestras de rutina.

11. PROCEDIMIENTO

11.1. Generalidades

El análisis debe iniciarse una vez que el sistema de medida esté estable.

Se realiza la calibración conforme a lo descrito en el apartado 11.2. Se emplea la función de calibración para determinar la concentración de COT en la muestra.

Se prepara y se mide la solución de control de eliminación del carbono inorgánico (6.7) como blanco.

11.2. Calibración

Cuando se arranca por primera vez el sistema analítico y, posteriormente de forma periódica, se establece una función de calibración para la medición, de la siguiente manera:

- a) Se preparan las soluciones de calibración tal y como se describe en el punto 7.2.3.
- b) Se analizan las soluciones de calibración conforme a lo indicado en el punto 11.4

11.3. Verificación de la validez de la función de calibración

Una vez obtenida la función de calibración se confirma su validez, atendiendo a los resultados obtenidos siguiendo lo indicado, por ejemplo, en el apartado 4.2.2.1 de la Parte II de la Guía de Laboratorios de DAQUAS y lo indicado en el apartado b del punto 9.

Si es necesario, se procede a recalibrar.

11.4. Determinación

Antes del análisis, se lleva la muestra a temperatura ambiente.

Se acidifica la muestra homogeneizada hasta un valor de $\text{pH}\leq 2$ con ácido clorhídrico (7.1.5). Si la oxidación se realiza mediante adición de persulfato como oxidante químico, se utiliza ácido sulfúrico (7.1.3) o fosfórico (7.1.4). El reactivo ácido utilizado depende del sistema de análisis.

Se purga la muestra para eliminar el carbono inorgánico.

Se inyecta la muestra en el analizador.

Se analiza una solución de control (7.2.6) según la periodicidad establecida por el laboratorio. La tasa de recuperación de la concentración analizada debe encontrarse dentro del intervalo de $\pm 10\%$ o ± 1 mg/l, tomando el valor mayor de los dos valores.

Se mide la solución de blanco (7.2.7) de la misma manera. El resultado debe ser inferior a $\frac{1}{2}$ del límite de cuantificación declarado.

Se calculan los resultados de COT a partir de al menos dos lecturas conforme a lo indicado del punto 9.c, aplicando la función de calibración.

Si la concentración calculada del analito en la muestra excede el rango de calibración, se diluye la muestra y se vuelve a analizar.

12. EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de COT deben expresarse en mg/l con dos cifras significativas.