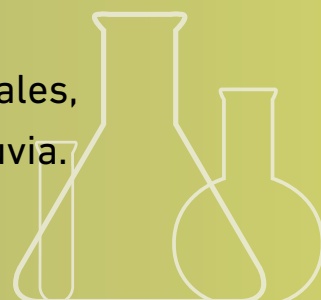


1002UY

Determinación de alcalinidad en aguas naturales, residuales, residuales tratadas y aguas de lluvia.



Método titulométrico

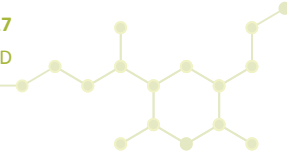
Elaborado - M. Menéndez

Modificado - C. Grau

Revisado - S. Azambuya, Jefe Sección Físcoquímico

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas y aguas de lluvia. El límite de cuantificación es de 11 mg/L. Esta técnica se aplicará siempre y cuando no se cuente con titulador automático.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos– Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Instructivo de uso de balanzas (INE 15, INE 16A, INE 16B)
- 2.6. Instructivo de uso de analizador de iones (INE 98, INE 118)
- 2.7. Ruta de análisis (RFQ 02)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. La alcalinidad del agua es su capacidad para neutralizar un ácido. La alcalinidad de aguas naturales, residuales y residuales tratadas se debe principalmente a los aniones bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos. Los valores medidos incluyen también la contribución de los iones boratos, fosfatos, silicatos y otras bases que puedan estar presentes.
- 3.2. La alcalinidad en el punto de pH 8,3 es la correspondiente a los iones hidróxido más la mitad de la concentración de los iones carbonatos. Alcalinidad total es la atribuible a los iones hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos.
- 3.3. La alcalinidad se determina por titulación potenciométrica con una solución estándar de un ácido mineral fuerte a los puntos sucesivos de equivalencia del bicarbonato y el ácido carbónico. El punto de equivalencia del bicarbonato es a pH 8,3 y el del ácido carbónico a pH 4,5. Como indicador de estos puntos se utiliza un electrodo de pH.
- 3.4. Si la muestra tiene un pH mayor de 8,3 debe realizarse el análisis correspondiente a la alcalinidad de los dos puntos anteriormente mencionados.
- 3.5. En caso de tener algún inconveniente con el electrodo de pH pueden utilizarse reactivos indicadores para determinar los puntos de equivalencia a pH 8,3 (fenoftaleína) y a pH 4,5 (verde de bromocresol).

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar túnica, lentes de seguridad y guantes.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Los jabones, materia grasa, sólidos suspendidos o precipitados pueden cubrir el electrodo de vidrio y causar una respuesta lenta del electrodo. Se requiere limpiar el electrodo ocasionalmente y tener la precaución de permitir que el electrodo alcance el equilibrio luego de cada agregado del ácido.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar 250 mL de muestra en recipientes de plástico (polietileno o equivalente) o botellas de vidrio de borosilicato de buen cierre, sin cámara de aire. Mantener la muestra refrigerada $\leq 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Realizar la determinación dentro de las 24 horas de realizado el muestreo.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Analizador de iones.
- 7.2. Electrodo de hidrógeno de vidrio que lea 0,05 unidades de pH. Si no tiene compensación automática de temperatura, titular a $25\text{ }^{\circ}\text{C} + 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. El mismo se detalla a continuación:
Electrodo Orión 8102BNUWP con su solución de relleno Orión 810007.
Solución de almacenamiento para electrodo Orión 810001.

- 7.3. Buretas 10,0 mL y 25,0 mL con apreciación de 0,05 mL.
- 7.4. Agitador magnético y barras agitadoras.
- 7.5. Erlenmeyer o vasos de Bohemia de 100 y 250 mL.
- 7.6. Balanza de resolución 0,01 g
- 7.7. Balanza de resolución 0,0001 g

8. REACTIVOS

- 8.1. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3 Nro. CAS 497-19-8) 0,05 N: secar 3 a 5 g de estándar primario Na_2CO_3 a 250 °C durante 4 horas y enfriar en desecador. Pesar $2,5 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$ con una precisión de 1 mg, transferir a matraz aforado de 1 L y enrasar con agua desionizada. Preparar en forma semanal.
- 8.3. Solución estándar de ácido sulfúrico (H_2SO_4 Nro. CAS 7664-93-9) 0,1 N: disolver 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado en 1 L de agua desionizada. Estandarizar con carbonato de sodio 0,05 N
- 8.4. Solución estándar de ácido sulfúrico 0,02 N: diluir 5 veces el ácido sulfúrico 0,1 N con agua desionizada. Estandarizar con carbonato de sodio 0,05 N.
- 8.5. Indicador de fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Nro. CAS 77-09-8) 5 g/L: disolver 0,5 g de fenolftaleína en 50 mL de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Nro. CAS 64-17-5) al 95 % y añadir 50 mL de agua desionizada.
- 8.6. Indicador verde de bromocresol ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ Nro. CAS 76-60-8): disolver 100 mg de sal sódica de verde de bromocresol en 100 mL de agua destilada.
- 8.7. Soluciones comerciales buffers estándar de pH $4,00 \pm 0,01$, $7,00 \pm 0,01$ y $10,00 \pm 0,02$.

Nota 1: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Evitar el derrame de ácido tanto sobre zonas expuestas del analista como de las mesadas o el material a emplear.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Valoración de la solución estándar de ácido sulfúrico 0,1 N: Preparar la solución ácida de normalidad aproximada. Estandarizar contra 40,00 mL de solución de Na_2CO_3 0,05 N adicionando alrededor de 60 mL de agua en un Erlenmeyer titulando hasta pH aproximado de 5. El gasto se puede medir en bureta de 25,00 mL. En forma alternativa, tomar 10,00 mL de solución de Na_2CO_3 0,05 N en un Erlenmeyer y adicionar 40 mL de agua destilada. Titular con el ácido sulfúrico correspondiente en bureta de 10,00 mL hasta aproximadamente pH 5. En ambos casos, retirar el electrodo, enjuagar dentro del mismo recipiente y llevar a ebullición la solución contenida en el Erlenmeyer, cubierto con un vidrio de reloj entre 3 y 5 minutos. Dejar que llegue a temperatura ambiente, y finalizar la titulación llegando a pH 4,5. Obtener concordancia de dos valoraciones.
- 10.2. Valoración de la solución estándar de ácido sulfúrico 0,02 N: Seguir el procedimiento del punto anterior tomando 5,00 mL de Na_2CO_3 0,05 N llevando a 50 con agua destilada. Valorar el ácido en bureta de 25,0 mL. La normalidad del ácido sulfúrico estándar es:

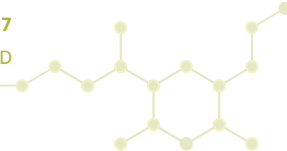
$$N = \frac{C \times T}{53 \times G}$$

donde:

C: corresponde a g/L de la solución estándar de Na_2CO_3

T: corresponde a mL de solución de carbonato de sodio tomados para la valoración del ácido

G: corresponde a mL de ácido utilizados en su valoración



11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

11.1. Tomar alrededor de 100 mL de muestra en un vaso de Bohemia o Erlenmeyer de forma que el electrodo quede cubierto por la muestra.

Nota 2: La toma de la muestra debe ser tal que el gasto generado esté entre el 20 % y el 90 % del volumen total de la bureta. Realizar la toma en peso en balanza de precisión 0,01 g. Si el volumen de muestra no alcanza para que el electrodo quede sumergido, completar con agua destilada. En este caso, realizar un blanco de agua destilada.

Titulación potenciométrica:

11.2. Calibrar el electrodo con las soluciones buffers de pH 4,00, 7,00 y 10,00 según las instrucciones del analizador de iones.

11.3. Sumergir el electrodo dentro de la muestra hasta la punta inferior (del serpentín) inclusive. Titular con la solución estándar de ácido sulfúrico que corresponda según el gasto esperado (según antecedentes u origen de la muestra). Agitar la muestra con agitador magnético durante la valoración. Si el pH original de la muestra es mayor que 8,3 registrar el gasto de ácido consumido hasta ese valor de pH y seguir valorando.

11.4. Valorar hasta que la medida de pH sea 4,5; registrar el gasto de ácido.

Nota 3: Para muestras de alcalinidad menor a 20 mg CaCO₃/L valorar con el ácido sulfúrico 0,02 N hasta pH 4,5 registrar el gasto de ácido a ese pH y continuar la valoración hasta pH 4,2 y registrar también este gasto de ácido.

Titulación con reactivos indicadores:

11.5. Alcalinidad total: agregar 0,1 mL de indicador verde de bromocresol a la muestra contenida en el vaso de Bohemia. Titular con solución estándar de ácido sulfúrico que corresponda según el gasto esperado. Agitar la muestra durante la valoración, se recomienda utilizar agitador magnético. Valorar hasta el viraje de color azul a verde según el reactivo indicador utilizado; registrar el gasto de ácido.

11.6. Alcalinidad correspondiente a pH 8,3 determinada por viraje de fenolftaleína: agregar dos gotas del indicador de fenolftaleína a la muestra contenida en el Erlenmeyer. Titular con solución de ácido sulfúrico valorado 0,02 N hasta viraje de color rosado a incoloro, registrar el gasto de ácido. Agitar la muestra durante la valoración, se recomienda utilizar agitador magnético.

Nota 4: Valores de alcalinidad menores a 20 mg CaCO₃/L no pueden ser determinados por titulación con reactivo indicador.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Si la alcalinidad es mayor a 20 mg CaCO₃/L:

$$\text{Alcalinidad, mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{G \times N \times 50000}{T}$$

donde:

G: corresponde al gasto de ácido sulfúrico utilizado en la titulación ya sea a pH 4,5 o al viraje de verde de bromocresol.

N: corresponde a la normalidad del ácido sulfúrico utilizado para la determinación.

T: corresponde a mL de muestra valorada (asumiendo densidad 1 g/L para muestras de aguas y determinada en los casos que corresponda).

12.2. Si la alcalinidad es menor a 20 mg CaCO₃/L:

$$\text{Alcalinidad, mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{(2 \times G1 - G2) \times N \times 50000}{T}$$

donde:

G1: corresponde al gasto de ácido sulfúrico a pH 4,5

G2: corresponde al gasto de ácido sulfúrico a pH 4,2

N: corresponde al normalidad del ácido sulfúrico utilizado para la determinación.

T: corresponde al mL de muestra valorada

Informar el pH del punto final como se indica: "Alcalinidad a pH = _____ = _____ mg CaCO₃ /L"

Cálculo de relaciones de alcalinidad:

12.3. Si pH es mayor a 8,3, se puede establecer la relación estequiométrica entre las tres principales formas de alcalinidad presente en muchas aguas según:

Tabla de relaciones de alcalinidad

Resultado de la titulación	Hidróxido Alcalinidad como CaCO ₃	Carbonato Alcalinidad como CaCO ₃	Concentración de Bicarbonatos como CaCO ₃
P = 0	0	0	T
P < 1/2T	0	2P	T - 2P
P = 1/2T	0	2P	0
P > 1/2T	2P - T	2 (T-P)	0
P = T	T	0	0

P corresponde a la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 o determinada por viraje de fenolftaleína.

T corresponde a la alcalinidad total correspondiente a pH 4,5 o determinada por viraje de verde de bromocresol.

1. La alcalinidad de carbonatos está presente cuando la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 o determinada por viraje de fenolftaleína no es cero pero es menor a la alcalinidad total.
2. La alcalinidad de hidróxidos está presente si la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 o determinada por viraje de fenolftaleína es más de la mitad de la alcalinidad total.
3. Existe alcalinidad de bicarbonatos si la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 o determinada por viraje de fenolftaleína es menor a la mitad de la alcalinidad total. Esta relación puede ser calculada por la tabla anteriormente expuesta. Seleccionar el menor valor de P o (T-P). Allí la alcalinidad de carbonatos es dos veces el menor valor. Cuando el menor valor es P, el balance (T-2P) es bicarbonato. Cuando el menor valor es (T-P), el balance (2P-T) es hidróxido. Todos los resultados son expresados como CaCO₃.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. Control de la precisión: se realiza un duplicado cada tres muestras, y como mínimo un duplicado por serie.
- 13.2. Control de exactitud: valorar una solución control de similar concentración que la usada para estandarizar el ácido por serie.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. American Public Health Association (APHA) (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd edition, APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 2320 A Alcalinidad Introducción y 2320 B Titration Method pp 2-34 a 2-36.