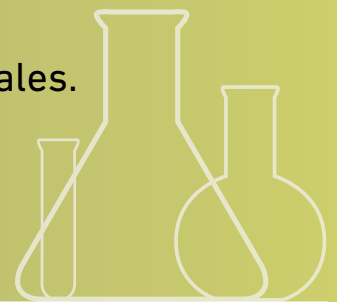


1003UY

Determinación de alcalinidad en aguas naturales.



Método titulométrico automatizado

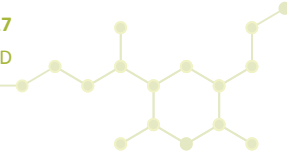
Elaborado - C. Grau

Modificado - No aplica

Revisado - S. Azambuya, Jefe Sección Físicoquímico

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de alcalinidad en aguas naturales. El límite de cuantificación es de 10 mg/L.

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, INE 94).
- 2.6. Instructivo de uso de titulador automático (INE 119).
- 2.7. Ruta de análisis (RFQ 37).
- 2.8. Planilla de cálculo electrónica.

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. La alcalinidad de un agua es su capacidad para neutralizar un ácido. La alcalinidad de aguas naturales 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.

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.

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. Titulador automático (Metrohm 848 Titrino plus o similar).
- 7.2. Agitador magnético (Metrohm 801 o similar) y barras agitadoras.
- 7.3. Electrodo de hidrógeno de vidrio (Metrohm Pt 1000/B/2/3M KCl o similar). Si el electrodo no tiene compensación automática de temperatura, titular a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 7.4. Erlenmeyer o vasos de Bohemia de 100 y 250 mL.
- 7.5. Matraces aforados de 500 y 1000 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 $2,5 \pm 0,2$ 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. 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. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 9.1. Valoración de la solución estándar de ácido sulfúrico 0,02 N: realizar una toma aproximada de 3,00 mL de Na_2CO_3 0,05 N y llevar a 60,00 mL con agua desionizada. Registrar ambos datos en la ruta de análisis. Valorar el ácido en el titulador automático según INE 119.

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

10. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

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

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Realizar una toma de muestra entre 50 y 100 mL en un vaso de Bohemia o Erlenmeyer de forma que el electrodo quede cubierto por la muestra. La toma debe ser realizada en peso en balanza de resolución 0,01g.
- 11.2. Calibrar el electrodo con las soluciones buffers de pH 4,00, 7,00 y 10,00 según INE 119.
- 11.3. Sumergir el electrodo dentro de la muestra y titular con la solución estándar de ácido sulfúrico 0,02 N según INE 119.
- 11.4. Registrar dato obtenido en RFQ 37 luego de la determinación.

12. ANÁLISIS DE DATOS

- 12.1. Se calcula la concentración de alcalinidad en la muestra mediante la siguiente fórmula:

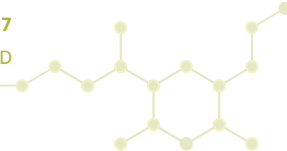
$$\text{Alcalinidad, mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{G \times N \times 50000}{T}$$

donde:

G: corresponde al gasto de ácido sulfúrico utilizado en la titulación.

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).



Cálculo de relaciones de alcalinidad

12.2. Si pH es mayor a 8,3, se puede establecer la relación estequiométrica entre las tres principales forma 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.

T: corresponde alcalinidad total correspondiente a pH 4,5.

1. La alcalinidad de carbonatos está presente cuando la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 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 es más de la mitad de la alcalinidad total.
3. Existe alcalinidad de bicarbonatos si la alcalinidad correspondiente a pH 8,3 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 CaCO_3 .

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de la precisión:** analizar por duplicado una de cada 3 muestras, mínimo 1 muestra por duplicado por cada batch de muestras. Obtener de la planilla de cálculo el valor de rango normalizado para el duplicado y verificar que el mismo se encuentre bajo control, siendo 10 % el máximo aceptado de dispersión hasta obtener datos suficientes para construir un gráfico de control. Si algún resultado se encuentra fuera de control, proceder de acuerdo a lo establecido por el Manual de Control de Calidad Analítico.
- 13.2. **Control de la exactitud:** analizar una solución control de concentración cercana a las muestras analizadas y otra a una concentración de 10 mg/L aproximadamente. Obtener los resultados de los porcentajes de recuperación en la planilla de cálculo y contrastarlos con los límites de aceptación correspondientes, siendo 90 - 110 % el rango de aceptación hasta obtener datos suficientes para construir un gráfico de control. Si el resultado obtenido está fuera de control proceder de acuerdo a lo establecido por el Manual de Control de Calidad Analítico.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. American Public Health Association (APHA) (2012) Standard method for examination of water and wastewater, 22nd edition. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 2320 A Introduction y 2320 B Titration Method pp 2-34 a 2-36

