



TÍTULO: PSO DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD POR
POTENCIOMETRIA

CÓDIGO: TP0211

VERSIÓN: 01

FECHA ÚLTIMA REVISIÓN:

COPIA N°: _____

ELABORADO POR:

ROCIO DEL PILAR BOJACA
QUÍMICA U.N.

REVISADO POR:

ANA MARIA HERNÁNDEZ
OFICIAL DE CALIDAD

APROBADO POR:

MARTA ELENA DUQUE S.
Coordinadora PFQA

* Este documento debe ser revisado por lo menos cada dos años.



DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD EN AGUA POR POTENCIOMETRIA

1. Introducción

La alcalinidad del agua es su capacidad de neutralizar ácidos, y es la suma de todas las bases titulables; el valor medido puede variar significativamente con el pH de punto final empleado. La alcalinidad es una medida de una propiedad agregada del agua y se puede interpretar en términos de sustancias específicas solo cuando se conoce la composición química de la muestra.

Debido a que la alcalinidad de muchas aguas superficiales es primariamente una función del contenido de carbonato, bicarbonato e hidróxido, se toma como un indicador de la concentración de estos constituyentes. Los valores medidos también pueden incluir contribuciones de boratos, fosfatos, silicatos, u otras bases que estén presentes. La alcalinidad superior a las concentraciones de metales alcalinotérreos es significativa para determinar la aptitud de un agua para irrigación.

Las mediciones de alcalinidad se emplean en la interpretación y control de los procesos de tratamiento de aguas. Las aguas residuales domésticas tienen una alcalinidad menor, o ligeramente mayor, que la del agua de suministro. Los iones hidroxilo presentes en una muestra como resultado de disociación o hidrólisis de solutos reaccionan con adiciones de ácido estándar. En consecuencia la alcalinidad depende del pH de punto final empleado.

La alcalinidad de una muestra se determina mediante el volumen de un ácido estándar requerido para titular una porción a un pH seleccionado. La titulación se efectúa a temperatura ambiente con un pH metro o un titulador automático calibrados, o mediante indicadores coloreados. En este último caso, se debe preparar y titular un blanco del indicador.

La construcción de una curva de titulación permite la identificación de puntos de inflexión y capacidad tampón, si existe, y permite determinar la alcalinidad con respecto a cualquier pH de interés. En la titulación de especies básicas simples, como en la estandarización de reactivos, el punto final más exacto se obtiene del punto de inflexión de una curva de titulación. Debido a que la identificación exacta de puntos de inflexión puede ser difícil o imposible en mezclas tamponadas o complejas, la titulación en tales casos se lleva a cabo hasta un punto final de pH arbitrario basado en consideraciones prácticas. Para titulaciones de control rutinarias o estimaciones preliminares rápidas de la alcalinidad, se puede usar el cambio de color de un indicador como punto final.

Para muestras de baja alcalinidad (menor de 20 mg CaCO₃/L) se aplica una técnica de extrapolación basada en la proporcionalidad aproximada de la concentración de iones hidrógeno por el exceso de titulante más allá del punto de equivalencia. Se mide cuidadosamente la cantidad de ácido estándar requerido para reducir el pH exactamente en 0,30 unidades. Debido a que este cambio de



ALCALINIDAD POTENCIOMETRIA

pH corresponde al doble de la concentración de iones hidrógeno, se puede hacer una simple extrapolación del punto de equivalencia.

La alcalinidad está expresada como alcalinidad a la fenolftaleína (P), o como alcalinidad total (T). La primera corresponde al contenido total de hidróxido y carbonato presentes en la muestra, y la segunda, además de los anteriores, incluye el contenido de bicarbonato.

2. Definiciones:

mg CaCO₃/L = miligramos de carbonato de Calcio por litro.

LDM = Límite de Detección del Método

s = Desviación estándar

LSA = Límite superior de alarma

LSC = Límite superior de control

LIA = Límite inferior de alarma

LIC = Límite inferior de control

3. Aspectos de Salud y Seguridad Laboral

Ver Instructivo General de Seguridad y Salud ocupacional [AI0174](#), Manual de Higiene, Salud Ocupacional y Seguridad en el Laboratorio [TM0165](#) y las Hojas de Seguridad, que reposan en los AZ, en el mueble de la entrada en el Area de recepción de muestras. Estas hojas de seguridad también puede encontrarlas, en el PSO en el puesto de trabajo.

Ejecute de manera obligatoria el desarrollo de todo el análisis con los siguientes implementos de seguridad: bata, guantes, respirador para ácidos, gafas protectoras.

4. Limitaciones e Interferencias:

Durante el muestreo, el almacenamiento o la titulación de la muestra se pueden ganar o perder gases disueltos, tales como CO₂, H₂S o NH₃, que contribuyen a la acidez o alcalinidad. Tales efectos se pueden minimizar por titulación inmediata después de abrir el recipiente de la muestra, evitando agitación o mezcla vigorosa, protegiendo la muestra de la atmósfera durante la titulación y no dejando que la muestra se caliente más allá de la temperatura en el momento de recolección.

Los jabones, materia grasa, sólidos suspendidos o los precipitados pueden cubrir el electrodo de vidrio y causar una respuesta lenta. Dejar pasar un tiempo adicional entre adiciones de titulante para permitir que el electrodo llegue al equilibrio o limpiar los electrodos ocasionalmente.

No filtrar, diluir, concentrar o alterar la muestra.



ALCALINIDAD POTENCIOMETRIA

5. Resultados de la validación del método:

Intervalo de respuesta lineal (mgCaCO ₃ /L)	Incertidumbre mg CaCO ₃ /L	LDM mg CaCO ₃ /L	CV% CaCO ₃ /L	CV% CaCO ₃ /L	CV% CaCO ₃ /L
5,0 – 400	0,86 – 1,34	5,0	1,8	0,8	0,5

6. Toma y preservación de la muestra:

Recolecte las muestras en botellas polietileno o de vidrio boro silicato y guárdelas a baja temperatura; llene las botellas completamente y tápelas herméticamente. Analice las muestras sin demora, antes de un día, si los pH de las muestras son superiores a 8,3, estas muestras son especialmente sensibles a los cambios, debido a que las aguas residuales pueden estar sujetas a acción microbiana y a pérdida o ganancia de CO₂ u otros gases cuando se exponen al aire. Evite la agitación de la muestra y una prolongada exposición al aire. Para muestras con pH entre 6 – 8 analice antes de 48 horas.

7. Equipos, reactivos y materiales

7.1 Equipos

Potenciómetro. Emplee cualquier pH metro comercial o titulador eléctrico que use electrodo de vidrio y que pueda tomar lecturas de 0,05 unidades de pH. Estandarícelo y calíbrelo de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Preste especial atención a la compensación de temperatura y el cuidado del electrodo. Si no se dispone de compensación automática de temperatura, titule a $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

Vaso de titulación. Su tamaño y forma dependen de los electrodos y el tamaño de muestra. Mantenga el espacio sobre la muestra tan pequeño como se pueda, pero dejando espacio para el titulante e inmersión completa de la porción sensible de los electrodos. Para electrodos de tamaño corriente, use un vaso de 100 ó 250 mL dependiendo del tamaño de la muestra. Tape el vaso con un tapón de tres huecos, para acomodar los dos electrodos y la bureta.

Agitador magnético.

7.2 Reactivos

- **Solución de carbonato de sodio, aproximadamente 0,05 N.** Secar de 1 a 1,5 g de Na₂CO₃ estándar primario a 250 °C durante 4 h y enfriar en un desecador. El carbonato seco tiene a adquirir carga estática por lo que se aconseja pesar 0,6250 g o una cantidad cercana, exactamente medida, en un vaso de 50 mL y llevar a 250 mL (tener en cuenta este peso para el cálculo de la normalidad del ácido) No conservar por más de una semana.



ALCALINIDAD POTENCIOMETRIA

- *Ácido sulfúrico estándar, 0,1 N*: Coloque un vaso de 600 mL con unos 300 mL de agua desionizada, Agregue muy lentamente 2,8 mL de ácido sulfúrico concentrado del 98%, cuando este a temperatura ambiente complete a 1 Litro en un balón aforado.
- *Ácido sulfúrico 0,02 N*. Coloque un vaso de 600 mL con unos 300 mL de agua desionizada, adicione 200 mL de ácido sulfúrico 0,1 N y en un balón aforado y complete a 1000 mL.

Estandarice por titulación potenciométrica, tome 4 mL de solución de Na_2CO_3 0,05 N y adiciónelos en un vaso con aproximadamente 50 mL de agua, titule hasta un pH de 4,5.

Calcule la normalidad como:

$$\text{Normalidad } , N = \frac{A \times B}{53,00 \times C}$$

donde:

A = g Na_2CO_3 pesados en el balón de 1000 mL,

B = mL de solución de Na_2CO_3 tomados para la titulación, y

C = mL de ácido empleados.

7.1 Materiales

Pipetas, volumétricas de 5, 10, 25, 50 y 100 mL.

Balones aforados, de 1000, 200 y 100 mL.

Bureta, de vidrio borosilicato, de 10 mL y/o bureta automática digital.

Probeta de 50 y 100 ml

Vasos de precipitados de 250 y 50 mL

8. Procedimiento de limpieza de vidriería

Lave toda la vidriería con jabón neutro y enjuague muy bien con agua destilada. Reserve esta vidriería únicamente para las determinaciones de alcalinidad y utilice únicamente a la que se le haya efectuado control de calidad, seguir el procedimiento estándar de operación de lavado de material **TP0125**

9. Procedimiento de preparación de estándares:

Secar de 3 a 5 g de Na_2CO_3 estándar primario a 250 °C durante 4 h y enfriar en un desecador. Pesar 5 mg , 20 mg, 100 mg (con exactitud a la décima de miligramo), y transferir cada uno de estas cantidades a un balón aforado de 1000 mL. Mantener refrigerado y no conservar por más de una semana.



ALCALINIDAD POTENCIOMETRIA

Estándares de control: Cada vez que pase un lote de muestras (5) incluya estándares de control de las concentraciones preparadas en el numeral anterior y en un rango similar al de las muestras.

10. Procedimiento de análisis:

- Para alcalinidad menor a 50 mg/L (aguas superficiales limpias) tome una alícuota de 100 mL , con pipeta aforada y descargue el contenido manteniendo la pipeta cerca al fondo del vaso.
- Para Alcalinidades entre 50 y 100mg/L (aguas superficiales limpias o ligeramente contaminadas) tome una alícuota de 50 mL, con pipeta aforada y descargue el contenido manteniendo la pipeta cerca del fondo del vaso.

10.1 Titule hasta pH 8,3 si el pH de la muestra es superior a este valor a medida que se acerque al punto final, hacer adiciones de ácido mas pequeñas con el botón del Dosimat en el mínimo, que proporciona volúmenes de 0.002 mL y verificar que se alcance el equilibrio de pH antes de adicionar mas titulante.

10.2 Registre el valor obtenido en la planilla de volumetría como el volumen de ácido gastado a pH 8,3 para el calculo posterior de carbonatos e hidróxidos según el caso.

10.3 Continúe la titulación hasta pH 4,5, a medida que se acerque al punto final, hacer adiciones de ácido mas pequeñas con el botón del Dosimat en el mínimo, que proporciona volúmenes de 0.002 mL y verificar que se alcance el equilibrio de pH antes de adicionar mas titulante.

- Para alcalinidades mayores a 100 mg/L (aguas superficiales contaminadas o aguas residuales) tome una alícuota de 50 o 25 mL con probeta, ya que la cantidad de sólidos suspendidos obstruye la pipeta y dificulta la medición de la alícuota. La alícuota de 25 mL debe tomarse en un vaso de 100 mL o menor, para que el sensor del electrodo de vidrio quede sumergido en la muestra.

10.4 Inmediatamente antes de realizar la titulación, titule hasta pH 8,3 si el pH de la muestra es superior a este valor a medida que se acerque al punto final, hacer adiciones de ácido mas pequeñas con el botón del Dosimat en el mínimo, que proporciona volúmenes de 0.002 mL y verificar que se alcance el equilibrio de pH antes de adicionar mas titulante. NOTA: No deje la muestra expuesta al aire y no la someta a agitación mientras no esté adicionando el titulante (H_2SO_4 0.02 N), no sirva varias muestras simultáneamente.

10.5 Registre el valor obtenido en la planilla de volumetría como el volumen de ácido gastado a pH 8,3 para el calculo posterior de carbonatos e hidróxidos según el caso. Formato de volumetría **TF0024**

10.6 Continúe la titulación hasta pH 4,5, a medida que se acerque al punto final, hacer adiciones de ácido mas pequeñas con el botón del Dosimat en el



ALCALINIDAD POTENCIOMETRIA

mínimo, que proporciona volúmenes de 0.002 mL y verificar que se alcance el equilibrio de pH antes de adicionar más titulante.

10.7 Titule hasta pH 4,5, a medida que se acerque al punto final, hacer adiciones de ácido más pequeñas y verificar que se alcance el equilibrio de pH antes de adicionar más titulante.

10.8 Una vez se establezca la lectura en el pH metro, de nuevo oprima el botón de lectura del pH metro para asegurarse que el pH no ha cambiado, debido a que la materia orgánica y la grasa hacen que la respuesta del pH metro *sea lenta*.

11. Procesamiento de datos y cálculo de resultados

Titulación potenciométrica a punto final de pH.

$$\text{Alcalinidad, mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{A \times N \times 50\,000}{\text{mL de muestra}}$$

donde:

A = mL de ácido estándar gastados, y

N = normalidad del ácido estándar.

Cálculo de las relaciones de alcalinidad.

Los resultados obtenidos a partir de las determinaciones a pH 8,3 y alcalinidad total (pH 4,5) ofrecen un medio de clasificación estequiométrica de las tres formas principales de alcalinidad presentes en muchas aguas.

1-. La alcalinidad de carbonato (CO_3^{2-}) se presenta cuando el volumen a pH 8.3 no es 0, sino menor que la total.

2-. La alcalinidad de hidróxido (OH^-) se presenta si el volumen a pH 8.3 supera la mitad de la total.

3-. La alcalinidad de bicarbonato se presenta si el volumen a pH 8.3 es menor de la mitad de la total. Estas relaciones pueden calcularse mediante el siguiente esquema, donde P es el volumen gastado a pH 8,3 y T es el volumen gastado a pH 4,5.

RESULTADO DE LA TITULACION	Alcalinidad de hidróxidos como CaCO_3	Alcalinidad de Carbonatos como CaCO_3	Alcalinidad de Bicarbonatos como CaCO_3
P = 0	0	0	T
P < $\frac{1}{2}$ T	0	2P	T - 2P
P = $\frac{1}{2}$ T	0	2P	0
P > $\frac{1}{2}$ T	2P - T	2 (T - P)	0
P = T	T	0	0

Clave P = alcalinidad de fenolftaleína o a pH 8,3, T = alcalinidad al metil naranja o a pH 4,5.



12. Sección de control de calidad (CC) y Aseguramiento de la calidad

Los blancos se analizan para determinar si la calidad del agua y de los reactivos es óptima y deben ser restados de los patrones, teniendo en cuenta el blanco del día en que se preparó el patrón.

Verifique los estándares de control, si el resultado analítico cae fuera de los límites de control normales, deben revisarse los estándares de calibración, los reactivos y los blancos, el análisis solo se puede reanudar cuando se corrija el problema.

Las replicas se utilizan para ver diferencias en el muestreo, se aceptas replicas con una diferencia no mayor al 10%.

Los duplicados evalúan la limpieza del material de vidrio, la replicabilidad del método. Analice por duplicado el 10% o por lo menos 1 de las muestras. El porcentaje de la diferencia entre los duplicados no debe ser mayor al 10%, si la variación excede este límite, debe repetirse el análisis.

Dos veces al año se analizan muestras ciegas, de muestras certificadas internacionalmente que permiten evaluar la reproducibilidad, precisión y exactitud interlaboratorios.

Lleve los registros de los estándares de control. Registre las iniciales del analista y la fecha de análisis en las celdas correspondientes y grafique el valor diario de la concentración real del analito.

Cuando los resultados se encuentren entre el límite de alarma y control, revise todo el procedimiento para determinar que ocurre. Si cualquier dato cae fuera de los límites de control debe ser reexaminado y si es necesario, se debe repetir el análisis de todo el grupo de muestras, no realice más análisis hasta verificar que sucede; comuníquelo la anomalía al oficial de calidad y revise, inicie nuevamente la marcha analítica cuando el oficial de calidad lo ordene.

13. Referencias

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., 1998 New York.

ROMERO ROJAS J. A. Calidad del Agua. Escuela Colombiana de Ingeniería 1^a. Edición 2002