QUÍMICA ANALITICA APLICADA INORGÁNICA
QMC-613

Determinación de Alcalinidad en aguas naturales y residuales

Procedimiento Operativo Estándar

Lic. Luis Fernando Cáceres Choque

29/09/2013

QMC-613

Método Titulométrico

Determinación de Alcalinidad en Aguas Naturales y Residuales

Tabla de contenido

1. APLICACIÓN 3
2. REFERENCIAS 3
3. RESUMEN MÉTODO 3
4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD 4
5. INTERFERENCIAS 4
6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN 4
7. INSTRUMENTOS Y MATERIAL 4
8. REACTIVOS 4
9. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO 5
10. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN 6
11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA 6
12. ANÁLISIS DE DATOS 7
13. CONTROL DE CALIDAD 9
14. BIBLIOGRAFÍA 9

QMC-613

1. APLICACIÓN

1.1. Este Procedimiento Operativo Estándar (1500DI), se emplea para la determinación de alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas y aguas de lluvia, así como en efluentes mineros, artesanales, efluentes municipales y otros que impliquen descargas líquidas.

2. REFERENCIAS

2.1. Noma Boliviana NB 512

2.2. Fichas de Seguridad de Reactivos Químicos

3. RESUMEN MÉTODO

3.1. La alcalinidad de un 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).

CMC-613

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

4.1. Emplear guardapolvo en laboratorio u overol en campo, guantes de nitrilo y lentes para la manipulación de muestras y reactivos.

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

6.1. Colectar las muestras en botellas plásticas o de vidrio y almacenar a baja temperatura (<4°C). Llenar las botellas completamente. Debido a que las muestras pueden ser sujeto de acción microbiológica y perder o ganar CO2, analizar las muestras preferentemente antes de las 24 h. Si se sospecha de actividad microbiológica, analizar antes de 6 h. Evitar la agitación excesiva de la muestra, así como una prolongada exposición al aire.

7. INSTRUMENTOS Y MATERIAL

7.1. Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.

7.2. pH-metro.

7.3. Buretas 10,0 y 25,0 mL con apreciación de 0.05 mL.

7.4. Agitador magnético y barras agitadoras.

7.5. Erlenmeyer o vasos de precipitados de 100 y 250 mL.

8. REACTIVOS

8.1. Agua Destilada grado reactivo.

8.2. Solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.05 N: secar 3 a 5 g de estándar

primario Na_2CO_3 a 250ºC durante 4 horas y enfriar en desecador. Pesar 2.5 ± 0.2 g con una precisión de 1 mg, transferir a matraz aforado de 1 L y enrasar con agua destilada. Preparar en forma semanal.

8.3. Solución estándar de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1N: disolver 2.8 mL de ácido sulfúrico concentrado en 1 L de agua destilada. Estandarizar con Carbonato de Sodio 0.05N

8.4. Solución estándar de ácido sulfúrico 0.02 N: diluir 5 veces el ácido sulfúrico 0.1 N con agua grado reactivo. Estandarizar con Carbonato de Sodio 0.05 N.

8.5. Indicador de fenolftaleína 5g/L: disolver 0.5 g de fenolftaleína en 50 mL de etanol al 95% y añadir 50 mL de agua.

8.6. Indicador verde de bromocresol: Disolver 100 mg de sal sódica de verde de bromocresol en 100mL de agua destilada.

8.7. Soluciones comerciales Buffers estándar de pH 4.00, 7.00 y 10.00 ± 0.02.

9. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

9.1. Valoración de la solución estándar de ácido sulfúrico 0.1N: 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 proximo 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 10,0 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.

9.2. Valoración de la solución estándar de ácido sulfúrico 0.02N: 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:

OVC-613

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

C = g/L de la solución estándar de Na_2CO_3

T = mL de solución de carbonato de sodio tomados para la valoración del ácido

G = 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. 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: 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 0.01g. 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: Para muestras de alcalinidad menor a 20 mg $CaCO_3$/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.

OVC-613

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 precipitados. 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: Valores de alcalinidad menores a 20 mg $CaCO_3$/L no pueden ser determinados por titulación con reactivo indicador.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Si la alcalinidad es mayor a 20 mg $CaCO_3$/L:

$$Alcalinidad, \frac{mg\ CaCO_3}{L} = \frac{G \times N \times 50000}{T}$$

G = gasto de ácido sulfúrico utilizado en la titulación ya sea a pH 4.5 o al viraje de verde de bromocresol.

N = normalidad del ácido sulfúrico utilizado para la determinación

T = mL de muestra valorada (Asumiendo densidad 1g/L para muestras de aguas y determinada en los casos que corresponda)

12.2. Si la alcalinidad es menor a 20 mg $CaCO_3$/ L:

$$Alcalinidad, \frac{mg\ CaCO_3}{L} = \frac{(2 \times G_1 - G_2) \times N \times 50000}{T}$$

G1 = gasto de ácido sulfúrico a pH 4.5 G2 = gasto de ácido sulfúrico a pH 4.2

N = normalidad del ácido sulfúrico utilizado para la determinación.

T = mL de muestra valorada

Informar el pH del punto final como se indica:

QMC-613

"Alcalinidad a pH =___=____mg $CaCO_3$ /L"

Cálculo de relaciones de alcalinidad

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 $CaCO_3$
$\boldsymbol{P = 0}$	0	0	T
$\boldsymbol{P < \frac{1}{2}T}$	0	$2P$	$T - 2P$
$\boldsymbol{P = \frac{1}{2}T}$	0	$2P$	0
$\boldsymbol{P > \frac{1}{2}T}$	$2P - T$	$2(T - P)$	0
$\boldsymbol{P = T}$	T	0	0

P : Corresponde a la alcalinidad correspondiente a pH 8.3 o determinada por viraje de fenolftaleína.

T: corresponde 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 $CaCO_3$.

13. CONTROL DE CALIDAD

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. Manual de instrucciones del pH-metro.

14.2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. Washington, APHA, 2012. 2320 Alkalinity pp 2-34 al 2-36.

QMC-613