

<b>MÉTODO ANALÍTICO ALCALINIDAD TOTAL: VOLUMÉTRICO, SM 2320 B.</b>	
	Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá
Código: D-7.2-02	Versión: 12
Revisó: Sub. Planeación y O.T.	Aprobó: Sub. Planeación y O.T.
Fecha: 24 de Noviembre de 2023	Fecha: 24 de Noviembre de 2023
Resolución: 300-03-10-23-2554-2023	Páginas: 1 de 9

## 1. DESCRIPCIÓN

La alcalinidad de un agua se debe a la presencia de aniones como bicarbonatos, carbonatos, hidroxilos provenientes de la disociación de sales de ácidos débiles y bases fuertes, también contribuye a ella los fosfatos, boratos y silicatos, aunque muchas veces los últimos, silicatos, están presentes en forma coloidal y no contribuyen significativamente al balance de los aniones; estos compuestos constituyen el sistema amortiguador del agua que impide los cambios bruscos de pH por la adición de vertimientos ácidos y alcalinos.

Analíticamente, la alcalinidad de un agua se define como la capacidad que tiene de neutralizar un ácido fuerte hasta determinado pH.

## 2. ALCANCE

De acuerdo a lo experimentado y establecido en la verificación y posterior actualización del método en cuestión, se define que la determinación titulométrica de la alcalinidad en aguas es aplicable para las matrices: Subterránea, Potable, Superficial y Residual. Esto con un rango de trabajo comprendido entre 5 mg/L (MRL) y 500 mg/L.

## 3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

### 3.1 Principio

En el método titulométrico, los iones hidroxilos presentes en una muestra de agua son neutralizados por reacción cuantitativa con un ácido de concentración conocida, cuando el método es potenciométrico como en este caso, la medida de la alcalinidad varía de acuerdo con el pH final seleccionado. Este método aplica para aguas potables, subterráneas, superficiales, lluvias y lavado de fruta.

*Tabla 1. pH de punto final.*

Alcalinidad mg CaCO <sub>3</sub> /L	Alcalinidad total	Alcalinidad fenol
30	4.9	8.3
150	4.6	8.3

500	4.3	8.3
Silicatos, fosfatos conocidos o supuestos	4.5	8.3
Análisis rutinarios o automáticos	4.5	8.3
Aguas industriales o sistemas complejos	4.5	8.3

### 3.2 Interferencias

Los jabones, las materias oleosas y los sólidos suspendidos o precipitados pueden recubrir el electrodo de vidrio y causar respuesta errónea o tardía. No se debe filtrar, diluir, concentrar o alterar la muestra.

## 4. TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO

Siempre que sea posible, debe efectuarse la titulación en el sitio de muestreo. Debe llenarse completamente en recipiente de vidrio o plástico, conservar a baja temperatura, debe determinarse dentro de las 24 horas siguientes a la toma, evitando la agitación y la exposición prolongada en el aire.

## 5. MATERIALES Y EQUIPOS

- Titulador potenciométrico.
- Vidriería volumétrica en general.
- Balanza analítica.
- Electrodo de vidrio combinado.

## 6. REACTIVOS

- Agua Destilada o de ósmosis inversa.
- KCl reactivo analítico.
- Soluciones buffer 10.00; 7.00 y 4.01.
- Solución de carbonato de sodio (0.02M): Se secan 3 g de carbonato de sodio anhidro entre 270-300°C durante dos horas, se toman 2.12 g y se diluyen en 500 mL de agua destilada, se completa hasta 1000 mL en balón aforado.
- Solución de carbonato de sodio (0.05N): Secar entre 3 y 5 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 250°C durante 4 horas y enfriese en el desecador. Se pesan 2.5 ± 0.2

(gramos) y se transfieren a un matraz volumétrico de 1L, llenando hasta la marca con agua destilada y mezclando el reactivo. No debe conservarse hasta más de una semana.

- Solución de ácido sulfúrico (0.02N): Adicionar 2.7 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado diluidos en un litro de agua para una normalidad de 0.1; para obtener una normalidad de 0.02 se diluyen 200 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N en 1 litro de agua destilada.
- NaOH (0.02N): Disolver 0.8 g de NaOH en 500 mL de agua destilada y llevar a 1000 mL en balón aforado.
- KCl 3M: Disolver 22.32 g de KCl en 60 mL de agua destilada y llevar a 100 mL en balón aforado.

## 7. PROCEDIMIENTO

### 7.1 Verificación del Titulador automático:

- El electrodo de pH (electrodo de vidrio combinado) debe mantenerse limpio y con suficiente solución de KCl 3M en el interior del electrodo, lavar el electrodo en un beaker de 100 mL con agua destilada y mantener en agitación durante 5 minutos.
- Verificar el electrodo con las soluciones buffer de 4.01; 7.00 y 10.00. Tener en cuenta que para que la verificación sea válida se debe obtener una pendiente  $\leq 0.9666$ .
- Revisar el programa de trabajo del equipo con el que se realizará el procedimiento 2320 B, Standard Methods.

**7.2 Estandarización H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N:** Tomar 5 mL de la solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.05N y completar hasta 50 mL con agua destilada, luego titular potenciométricamente hasta un pH aproximado de 5. Elevar los electrodos y enjuagar, concluir la titulación hasta el punto de inflexión de pH, la verificación de la molaridad de la solución titulante se debe realizar mediante 3 ensayos determinando y promediando los puntos finales en términos de concentración, dejando la evidencia en la captura de datos en el apartado “Valoración del titulante”.

**7.3 Procesamiento de la muestra:** Ya ingresada la muestra al laboratorio, se procede a analizar dentro de las próximas 24 horas sin agitar.

- Tomar una alícuota de 50 mL en un beaker de 100 mL, agregar un magneto, y colocarlo en agitación, introducir el electrodo en la muestra y esperar por lo

menos 15 segundos a que se establece el pH, si el pH es superior a 8.3 se encontrarán dos EPs (Carbonatos y Bicarbonatos), si está entre 8.3-4.3 sólo será uno (Bicarbonatos) ; Sin embargo, si es menor a 4.3 se debe suspender la valoración.

Valorar potenciométricamente con la solución titulante hasta los pHs de punto final que corresponde según lo descrito en la tabla 1, sin registrar valores de pH intermedios teniendo en cuenta lo siguiente:

- Para muestras con alcalinidades bajas <20 mg/L titúlense 100 mL de muestra con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N, detener la titulación a pH de 4.7 y registrar el pH y volumen exacto. Añadir más reactivo hasta reducir el pH exactamente a 0.30 unidades, registrando el nuevo volumen.
- Para alcalinidades menores de 30 (excepto las menores de 20) es necesario cambiar el punto final EP pH del SET2 a 4.9; de la misma forma se cambiará el punto final EP pH del SET2 a 4.6 cuando las alcalinidades se encuentren entre 30 y 150. Para alcalinidades comprendidas entre 200 y 500 se debe cambiar las velocidades de titulación, tanto la velocidad máxima a 20 mL/min como la velocidad mínima a 50 uL/min.

**Nota:** Si es necesario hacer una valoración previa para determinar el punto final de titulación.

- Para muestras con alcalinidad mayor de 500 mg/L se debe tomar un menor volumen.
- Retirar el electrodo y bureta, lavarlos con abundante agua destilada y llevarlos a su respectivo émbolo.

Programa de trabajo del equipo con el que se realizará el procedimiento de ensayo indicado en la sección 2310 B del Standard Methods:

**Parámetros de titración:**

V incremento	0.10 mL
Veloc.titr.	max. mL/min
Deriva v.med.	50 mV/min
Tiempo espera	26 s
V inicial:	rel
Factor	0.7
Pausa	15 s
Entrada de med:	1
Temperatura	34.7 °C

**Condiciones de parada:**

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-02	Versión: 12	Página: 4 de 9

<i>V parada:</i>	<i>abs</i>
<i>V parada</i>	<i>50 mL</i>
<i>Parada pH</i>	<i>no</i>
<i>EP parada</i>	<i>1</i>
<i>Veloc.rell.</i>	<i>max. ml/min</i>
<b><i>Estadística:</i></b>	
<i>Status:</i>	<i>si</i>
<i>Media</i>	<i>n = 3</i>
<i>Tab.res:</i>	<i>original</i>
<b><i>Evaluación:</i></b>	
<i>Criterio de EP</i>	<i>2</i>
<i>Reconoc.EP:</i>	<i>todo</i>
<i>EP fijado 1 pH</i>	<i>no</i>
<i>pK/HNP:</i>	<i>no</i>
<b><i>Preselecciones:</i></b>	
<i>Llamada ident:</i>	<i>id1</i>
<i>Llamada peso:</i>	<i>todo</i>
<i>Puls.activación:</i>	<i>no</i>

### ***Titulación Alcalinidad***

#### ***SET1:***

<i>Punto final EP pH</i>	<i>8.3</i>
<i>Gama regulación</i>	<i>3</i>
<i>Veloc.max</i>	<i>5 mL/min</i>
<i>Veloc.min</i>	<i>25.0 uL/min</i>
<i>Crit.parada</i>	<i>tiempo</i>
<i>t(espera)</i>	<i>5 s</i>

#### ***SET2:***

<i>Punto final EP pH</i>	<i>4,3</i>
<i>Gama regulación</i>	<i>3</i>
<i>Veloc.max</i>	<i>3 mL/min</i>
<i>Veloc.min</i>	<i>25.0 uL/min</i>
<i>Crit.parada</i>	<i>tiempo</i>
<i>t(espera)</i>	<i>5 s</i>

#### ***Parámetros de titración:***

<i>Sentido de titración</i>	<i>-</i>
<i>V inicial</i>	<i>no</i>
<i>Pausa</i>	<i>60 s</i>
<i>Entrada de med</i>	<i>1</i>

Temperatura 31.4 °C

**Condiciones de parada:**

V parada: abs  
V parada 50 mL  
Veloc.rell. max. ml/min

**Estadística:**

Status: no

**Preselecciones:**

Llamada ident: id1  
Llamada peso: todo  
Puls.activación: no

**Titulación Alcalinidad < 20 mg/L**

**SET1:**

Punto final EP pH 8.3  
Gama regulación 3  
Veloc.max 5 mL/min  
Veloc.min 25.0 uL/min  
Crit.parada tiempo  
t(espera) 5 s

**SET2:**

Punto final EP pH ----  
Gama regulación 5  
Veloc.max 1 mL/min  
Veloc.min 25.0 ul/min  
Crit.parada tiempo  
t(espera) 5 s

**Parámetros de titración:**

Sentido de titración -  
V inicial no  
Pausa 60 s  
Entrada de med 1  
Temperatura 31.4 °C

**Condiciones de parada:**

V parada: abs  
V parada 50 mL  
Veloc.rell. max. mL/min

**Estadística:**

Status: no

**Preselecciones:**

Llamada ident: id1

Llamada peso: todo

Puls.activación: no

## 8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

### Cálculo de la normalidad del titulante:

$$\text{Normalidad del titulante} = (A \cdot B) / (53 \cdot C)$$

Donde:

A: gr de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pesados para preparar la solución de carbonato de sodio (0.05N).

B: mL de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tomados para la titulación.

C: mL de ácido empleados.

### Calculo de la alcalinidad de la muestra:

Despues de que la muestra es titulada potenciométricamente hasta dos puntos finales (como se muestra en la Tabla 1: pH de punto final), correspondientes a la alcalinidad a la fenoltaleína y alcalinidad a la naranja. Los volúmenes obtenidos del titulante serán los EP, y los cálculos se realizan de la siguiente forma:

#### Alcalinidad muestras

$$ALC \text{ pH} = V_1 \cdot N_t \cdot 50000 / V_m$$

$$ALC \text{ Mt} = (V_2 - V_1) \cdot N_t \cdot 50000 / V_m$$

$$ALC \text{ Total} = ALC \text{ pH} + ALC \text{ Mt};$$

donde:

$V_1$ : volumen necesario de titulante para llevar la muestra a un pH 8,3.

$V_2$ : volumen necesario de titulante para llevar la muestra a un pH 4,3.

$N_t$ : normalidad del titulante.

$V_m$ : volumen de la muestra titulada.

Para determinar la concentración de los patrones es necesario restar el blanco, los cálculos se realizarán de la siguiente manera:

**ALC Total Patrones = (ALC pH + ALC Mt)-Bk;** donde:

ALC pH: alcalinidad fenol.

ALC Mt: alcalinidad metil.

B<sub>k</sub>: concentración del blanco.

Para alcalinidades bajas < 20 la alcalinidad se determina de la siguiente manera:

**Alcalinidad total:** mg CaCO<sub>3</sub>/L = ((2B-C)\*N\*50000)/ml de muestra

Donde:

B= ml de titulante para primer pH registrado.

C= total ml de titulante para alcanzar un pH inferior en 0.3 unidades.

N= normalidad del ácido.

## 9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Por cada lote de máximo 20 muestras analizadas, ejecute los siguientes controles de calidad:

- Analizar un blanco, realizar una corrección del mismo si su resultado es  $\geq \frac{1}{2}$  MRL.
- Analizar un patrón de 50 mg/L. % Error aceptado  $\leq 10\%$ .
- Analizar un patrón de 200 mg/L. % Error aceptado  $\leq 10\%$ .
- Analizar una muestra por duplicado. RPD  $\leq 20\%$ .
- Verificar la estandarización del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de manera mensual. La diferencia no debe ser mayor del 10%.

**Nota:** Para estandarizar el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se realiza los patrones de carbonato de sodio teniendo en cuenta que 2.12 g/L de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es aproximadamente 2000 mg/L. El pHmetro se calibra cada vez que se realiza una prueba.

## 10. MANTENIMIENTO

El electrodo de pH se debe mantener con una solución interna de KCl fresca, de la misma manera dentro del émbolo de almacenamiento mientras no esté en uso.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. Ed. 24 de 2023. Alcalinidad Total: Volumétrico, SM 2320 B.

## 12. CONTROL DE CAMBIOS

Fecha	Resolución	Versión	Detalle
-------	------------	---------	---------

12/10/2010	300-03-10-23-1426	01	Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-02: MÉTODO ANALÍTICO TITULOMÉTRICO AUTOMÁTICO PARA LA ALCALINIDAD TOTAL.
25/06/2011	300-03-10-23-0686	02	Se cambió el nombre del documento y en el ítem de bibliografía se modificó el dato del "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., New York, 1999" por la de "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. 21 ed. 2005". Alcalinidad Total: Volumétrico, SM 2320 B.
10/04/2014	300-03-10-23-0523	03	Se especifica que los 2.12 g de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> para el control y seguimiento van diluidos en 1 litro; se elimina el desarrollo de porcentajes de recuperación ajustándose así al criterio de control de calidad 2020B del Standard Methods ed 22; se actualiza la versión del Standard Methods.
20/06/2014	300-03-10-23-0842	04	Se precisa la fórmula para el cálculo de los patrones de alcalinidad.
04/05/2016	300-03-10-23-0486	05	Se modifica la estandarización del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Se especifica el pH final de titulación para alcalinidades entre distintos rangos y se especifica el procedimiento para alcalinidades menores de 20mg/L. Se incluyen fórmulas para diferentes intervalos.
09/06/2016	300-03-10-23-0649	06	Se reforma todo el método ajustándolo completamente al Standard Methods Ed 22 sección 2320 B.
05/10/2016	300-03-10-23-1303	07	Se actualiza el logo corporativo. Se especifica el control de calidad por cada lote. Se cambia el uso del coeficiente de variación por el RPD.
11/08/2017	300-03-10-23-0990	08	Se cambia la periodicidad de la verificación del titulante.
15/08/2018	300-03-10-23-1436	09	De acuerdo al Standard Methods Ed.23 de 2017 se especifican los siguientes cambios: En la sección PROCEDIMIENTO se adiciona el ítem: verificar el electrodo con las soluciones buffer de 4,01; 7,00 y 10,00. En la sección SEGUIMIENTO Y CONTROL se cambia la frecuencia para la realización de los controles indicados para el ensayo, especificando lotes ≤ a 20 muestras, y cambia el criterio de aceptación del blanco, definiendo que su resultado debe ser ≤ ½ MRL.
19/11/2019	300-03-10-23-1429	10	Se adiciona dentro de la estructura del método la sección 2 – alcance, así: "De acuerdo a lo experimentado y establecido en la verificación y posterior actualización del método en cuestión, se define que la determinación titulométrica de la alcalinidad en aguas es aplicable para las matrices: Subterránea, Potable, Superficial y Residual. Esto con un rango de trabajo comprendido entre 5 mg/L (MRL) y 500 mg/L". Se elimina la 3.2 – Definición, pasando la información allí consignada para la DESCRPCIÓN. Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-02 a D-7.2-02 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017.
16/11/2021	300-03-10-23-2356	11	Corrección en la redacción para la acción correctiva del blanco del método.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	12	Se actualiza el documento para la determinación de Alcalinidad Total de acuerdo con la metodología normalizada de Standard Methods 2320 B de 2022, edición 24.

**Última línea-----última línea-----última línea**