

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA
UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

Contenido

1.	OBJETIVO	2
2.	ALCANCE	2
3.	RESPONSABLES	2
4.	TÉRMINOS Y DEFINICIONES	2
5.	REFERENCIA NORMATIVA	2
6.	CONDICIONES GENERALES	2
6.2.1	MATERIALES	3
6.2.2	EQUIPOS	3
6.2.3	REACTIVOS	3
6.2.4	PREPARACIÓN DE REACTIVOS	3
6.3	PATRÓN DE REFERENCIA	4
6.4	CONDICIONES AMBIENTALES REQUERIDAS	4
6.5	LIMITACIONES E INTERFERENCIAS	4
6.6	CONTROLES Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD	4
6.7	ESTANDARIZACIÓN	5
6.8	FUNDAMENTO TÉCNICO	6
6.9	RANGO DE DETERMINACIÓN	6
7	DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA	7
7.1	TOMA, PRESERVACIÓN, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRA	7
7.2	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ANÁLISIS	7
7.2.1	TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA	7
7.2.2	TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA A PH 3,7 o 8,3	7
8	CÁLCULOS	7
9	CONTROLES DE CALIDAD, CRITERIOS DE ACEPTACIÓN Y RECHAZO	8
10	FORMATOS PARA REGISTRO DEL PROCESO ANALITICO Y DE LOS RESULTADOS	9

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

1. OBJETIVO

Determinar por el método titulométrico la cantidad de CO_2 Bicarbonatos y carbonatos en la muestra de agua para reaccionar con una base fuerte hasta un pH de 8,3.

2. ALCANCE

Este método de análisis aplica a muestras de aguas superficiales, residuales e industriales, lluvias y subterráneas.

3. RESPONSABLES

La ejecución del presente procedimiento es responsabilidad en orden decreciente de la dirección técnica, los analistas de laboratorio y los auxiliares técnicos.

4. TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Acidez: La acidez de un agua es su capacidad cuantitativa de reaccionar con una base fuerte a un pH designado.

Material De Referencia Certificado: Basado en el documento Criterios Específicos de Acreditación (CEA) del Organismo Nacional de Acreditación de Colombia (ONAC), un material de referencia debe presentar características homogéneas y estables con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para el uso en una medición de propiedades cualitativas. En lo posible se utiliza material de referencia certificado acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos, con el fin de involucrar esta información dentro de la estimación de la incertidumbre del ensayo.

LCM: Limite de cuantificación

5. REFERENCIA NORMATIVA

Determinación de Acidez. Método de titulación SM2310B. Métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales. - APHA-AWWA-WEF. Edición 23 (2012). p 2-33 a p 2-36.

NTC-ISO/IEC 17025:2005, Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

6. CONDICIONES GENERALES

6.1. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL

Antes de iniciar el análisis revisar instructivo para el aseguramiento de la calidad de los ensayos en el laboratorio de aguas de la Universidad del Quindío M.EDS-04.LA.INT.14. Utilizar como protección personal

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

delantal de laboratorio, guantes de nitrilo, monogafas, guantes resistentes al calor. Adicionalmente conocer las Hojas de seguridad de los productos químicos manejados, y mantenerlas al alcance de todo el personal del laboratorio de Aguas.

6.2. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

6.2.1 Materiales

El material volumétrico para medición utilizado en este método debe ser de clase A con certificado de calibración o verificado de acuerdo con el procedimiento de verificación de material volumétrico.

- Pipetas Aforadas tipo A (Vol. 15 y 20 mL)
- Transferpipeta (100 – 1000 µL)
- Transferpipeta (1 – 10 mL)
- Balones Aforados Tipo A
- Vasos de precipitados 250 mL
- Frasco lavador
- Espátula
- Macropipeteador

6.2.2 Equipos

- Tituladores automáticos
- Nevera
- Balanza Analítica
- Agitador
- Equipo Desionizador
- Estufa
- Potenciómetro

6.2.3 Reactivos

- Agua libre de dióxido de carbono
- Solución de ftalato ácido de potasio aproximadamente 0,05 N. Material de referencia certificado (MRC).
- Hidróxido de Sodio NaOH de Sodio NaOH 0,1N
- Hidróxido de Sodio NaOH 0,02N
- Tiosulfato Sódico 0,1 M (Cuando hay sospecha de que la muestra tiene cloro)

6.2.4 Preparación de Reactivos

- **Agua libre de Dióxido de Carbono (CO₂):** preparar todas las soluciones e incluyendo los estándares, con agua desionizada previamente hervida durante 15 min y enfriada a temperatura ambiente. El pH final del agua debe estar en $\geq 6,0$ y su conductividad $< 2 \mu\text{mhos/cm}$.
- **Hidróxido de Sodio (NaOH) 0,1 N:** en un vaso de precipitado de 200 mL, tome 100 mL de agua desionizada y diluya 4 g de Hidróxido de Sodio (NaOH) concentrado (manipule con precaución) y transfíralo cuantitativamente a un balón aforado de 1000 mL (asegúrese de la temperatura de la solución antes de transferirla al balón; para no ocasionar dilatación del balón) y complete a volumen.

Nota: Cuando la solución de la base es 0,1 N, 1 mL de base = 5 mg de CaCO₃.

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

- **Hidróxido de Sodio (NaOH) 0,02 N:** Diluir 200 mL de hidróxido de Sodio 0,1 N a un balón aforado de 1000mL y complete con agua desionizada, conservar en una botella protegida del CO₂ atmosférico.

1 mL de base = 1 mg de CaCO₃.

- **Tiosulfato Sódico, 0,1 M:** disolver 25 g de tiosulfato sódico pentahidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O), sal sódica en 1000 mL de agua desionizada.

6.3 PATRÓN DE REFERENCIA

- **Patrón de referencia solución de ftalato ácido de potasio aproximadamente 0,05 N (2500mg/L):** triturar cerca de 15 a 20 g de estándar primario de ftalato ácido de potasio KHC₈H₄O₄, secar a 120°C durante 2 horas en horno de secado, y dejar enfriar en desecador. Pesar 10,0 g ± 0,5 g (lo más exacto posible). Transferirlo a un balón volumétrico de 1000 mL y aforar con agua desionizada. Esta solución no es estable por más de una semana.
- **Estándar de ftalato ácido de potasio 50 mg/L (2500 mg/L):** Medir 2 mL de la solución de estándar primario de ftalato ácido de potasio KHC₈H₄O₄, 0,05 N y aforar a 100 mL con agua desionizada.

Todo lo anterior se registra en el formato M.EDS-04. LA.F.03 Preparación de reactivos.

6.4 CONDICIONES AMBIENTALES REQUERIDAS

Evite la agitación de la muestra y prolongada exposición al aire.

6.5 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Los gases disueltos que contribuyen a la acidez, como el CO₂, el sulfuro de hidrógeno o el amoníaco, pueden perderse o adquirirse durante la toma de muestras, el almacenamiento o la titulación. Minimice estos efectos mediante la titulación al punto final inmediatamente después de abrir el recipiente de la muestra, evitando agitar o mezclar vigorosamente, protegiendo la muestra de la atmósfera durante la titulación, y dejando que la muestra no se caliente más de lo que estaba en la recogida.

En la titulación potenciométrica, la materia aceitosa, los sólidos en suspensión, los precipitados u otros residuos pueden recubrir el electrodo de vidrio y causar una respuesta lenta. Deje tiempo adicional entre adiciones de titulante para permitir que el electrodo llegue al equilibrio o limpie los electrodos ocasionalmente.

Por último, evite la agitación de la muestra y prolongada exposición al aire.

6.6 CONTROLES Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

Las prácticas de control de calidad se consideran parte integrante de cada método, para este método se incluye la siguiente Tabla 1.

Tabla 1. Control de calidad necesarios para la técnica Acidez Total

Calibración o estandarización	Muestra Control (QCS)	Blanco del Método (MB)	Blanco Fortificado (LFB)	Duplicado	LFM
X	X	X	X	X	-

Tomados del SM Tabla 2020: II (-Control de calidad no es obligatorio para el método)

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

Lave toda la vidriería con jabón neutro, lavar con abundante agua de grifo y enjuague muy bien con agua desionizada.

Verificación de calibración - estandarización: Se realiza una estandarización del reactivo titulante (Hidróxido de Sodio 0,1 N) con el material de referencia certificado (ftalato ácido de potasio) mensualmente o, cuando sea requerido (Nueva disolución, posible contaminación, entre otros).

Blanco: cada vez que se corre un lote de muestras se analiza un blanco de reactivos con el fin de corregir posibles interferencias introducidas por éstos al ser adicionados a las muestras y/o reactivos. Normalmente se prepara midiendo un volumen de agua destilada igual al volumen de muestra analizado y sometiéndolo al procedimiento descrito para el ensayo.

Estándares: Se usa para evaluar el desempeño del laboratorio y la recuperación del analito en una matriz en blanco. Preparar un estándar de concentración de al menos 10 veces el LCM, el punto medio de la curva de calibración u otra concentración especificada en el método.

Se debe calcular el porcentaje de error, mediante la siguiente ecuación:

$$\%Error = \frac{\text{Concentración calculada} - \text{Concentración teórica}}{\text{Concentración teórica}} * 100\%$$

El porcentaje de error debe ser $\leq 10,0\%$. En caso de que se encuentre por fuera del límite de control, se debe preparar y analizar nuevamente el estándar y tomar las medidas correctivas que sean necesarias (preparar nuevas soluciones, verificar la limpieza del material).

La concentración de los estándares de control del método se especifica en cada método. Los resultados se deben graficar y se debe verificar que cumplan con los criterios de aceptación, que se indican a continuación.

Análisis de duplicados en el laboratorio de aguas: De manera aleatoria seleccionar muestras de rutina para ser analizadas por duplicado, si el duplicado se le hace a una muestra adicionada, se puede hacer sobre una muestra preparada preservada con anterioridad; incluir un mínimo de un duplicado para cada tipo de matriz con cada lote de 20 muestras o menos.

Determinar el Índice de Correlación entre los duplicados de la siguiente manera:

$$IC = \frac{\text{Concentración menor}}{\text{Concentración mayor}} * 100\%$$

El IC debe ser $> 95 \%$. Si los resultados de los duplicados están por fuera de los límites de control, se debe preparar y analizar nuevamente la muestra y tomar las medidas correctivas que sean necesarias (por ejemplo, un nuevo análisis de las muestras) y se procede a documentar como un trabajo no conforme.

6.7 ESTANDARIZACIÓN

- **Solución Hidróxido de Sodio 0,1 N:** Tomar 40 mL de la solución de ftalato ácido de potasio $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, 0,05 N y pasar a un beaker de 250 mL que contiene cerca de 60 mL de agua purificada. Titular potenciométricamente con Hidróxido de sodio NaOH 0,1 N hasta el punto de inflexión del pH, que debe

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

estar cerca del pH 8,7 unidades. NOTA: Cuando la concentración del hidróxido es exactamente 0,1 N 1 mL de hidróxido = 5 mg/ L de CaCO_3 .

- **Solución Hidróxido de Sodio 0,02 N:** Tomar 15,0 mL de la solución de ftalato ácido de potasio $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 0,05 N y pasar a un beaker de 250 mL y proceder como en el paso anterior.

Nota: Cuando la concentración del ácido exactamente 0,0200 N. 1mL de ácido = 1mg/L de CaCO_3 .

- **Cálculo de estandarización**

$$\text{Normalidad, } N = \frac{A \times B}{204,2 \times C}$$

Dónde:

N = es la normalidad del ácido usado, equivalentes/L.

A = gramos de ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) pesados y disueltos en matraz de 1 L ($10 \pm 0,5$ g).

B = mL de solución de ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) tomados para la titulación (40 mL o, 15 mL)

C = mL de NaOH gastado en la titulación.

204,2 = son los gramos por equivalente de ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).

6.8 FUNDAMENTO TÉCNICO

La acidez de un agua es su capacidad cuantitativa para reaccionar con una base fuerte hasta un pH designado. Por tanto, su valor puede variar significativamente con el pH final utilizado en la valoración. Se puede deber a la presencia entre otros, de dióxido de carbono no combinado, de ácidos minerales o de sales de ácidos fuertes y bases débiles. En muchas aguas naturales, que se usan para propósitos potables, existe un equilibrio entre carbonato, bicarbonato y dióxido de carbono. Los contaminantes ácidos que entran a los abastecimientos de aguas en cantidad suficiente, pueden alterar el equilibrio carbonato - bicarbonato - dióxido de carbono y se pueden estimar por titulación con un álcali valorado a los virajes de pH de 3.7 y 8.3. Los iones hidrogeniones presentes en una muestra de agua como resultado de la disociación o hidrólisis de los solutos reaccionan a la adición de un álcali estándar. Idealmente, el punto final es el punto de equivalencia estequiometría para la neutralización de todos los ácidos presentes. En la titulación de una especie ácida el punto final más exacto se obtiene a partir del punto de inflexión de una curva de titulación, aunque para las titulaciones rutinarias de acidez, se puede utilizar como punto final el cambio de color de un indicador. La titulación se efectúa a temperatura ambiente con un potenciómetro y un titulador automático calibrado, o mediante indicadores coloreados.

Las muestras de aguas residuales industriales, drenajes de ácidos minerales u otras soluciones que contienen cantidades apreciables de iones metálicos hidrolizables como hierro, aluminio y manganeso se tratan con peróxido de hidrogeno para garantizar la oxidación de cualquier forma reducida de cationes polivalentes y se hierven para hidrólisis acelerada.

6.9 RANGO DE DETERMINACIÓN

Este método es aplicable a aguas potables, superficiales, contaminadas y aguas residuales, en un rango entre 5 mg/L CaCO_3 a 500 mg/L CaCO_3 , usando 100 mL, sin embargo se puede usar menos cantidad de muestra para analizar acidez mayor

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

7 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

7.1 TOMA, PRESERVACIÓN, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRA

Tomar 100 mL de las muestras en frascos de vidrio de polietileno o borosilicato y guardarlas a baja temperatura. Llene las botellas completamente y tape herméticamente. Debido a que las muestras de agua pueden estar sujetas a la acción microbiana y perder o ganar CO₂ u otros gases cuando se expone al aire, analice las muestras lo más pronto posible, preferiblemente dentro de un día. Evitar agitación y exposición prolongada al aire. Si se sospecha una actividad microbiana analice dentro de 6 horas. Las muestras serán marcadas en el “M.EDS-04. LA.F.05 Rótulo de Muestras”, mediante un código único el cual será su identificación durante su permanencia en el laboratorio de acuerdo a la información registrada en el “M.EDS-04. LA.F.06 Registro de Ingreso de muestras”

7.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ANÁLISIS

Pretratamiento de la muestra:

En caso de detectarse la presencia de cloro residual añadir 1 gota de tiosulfato de sodio 0,1 M, y proceder a valorar esta solución.

7.2.1 Titulación potenciométrica

Lavar los electrodos y vasija de titulación con agua desionizada, escoger el tamaño de la muestra y la normalidad del titulante. Ajustar la muestra a temperatura ambiente. Con una pipeta verter la muestra en el fondo del beaker y medir el pH de la muestra, adicionar álcali estándar (NaOH 0,02N) en incrementos de 0,5 mL o menos de modo que haya un cambio en el pH de menos de 0,2 unidades. Después de cada adición, mezclar bien pero suavemente con un agitador magnético evitando salpicaduras. Registrar el pH cuando la lectura sea constante, continuar adicionando el hidróxido de sodio hasta llegar al pH 9. Construir la curva de titulación graficando el pH observado vs mL acumulados de titulante añadidos. Debe obtenerse una curva con inflexión suave. Una curva errática o desviada puede indicar que no se alcanzó el equilibrio entre adiciones sucesivas de álcali. Determinar la acidez relativa a un pH particular de la curva.

7.2.2 Titulación potenciométrica a pH 3,7 o 8,3

Ajustar la muestra a temperatura ambiente, tomar 50 a 100 mL de la muestra en un beaker, medir el pH de la muestra, titular hasta el punto final (pH 8,3) sin tener en cuenta los pH intermedios. Al acercarse al punto final hacer pequeñas adiciones de álcali asegurándose de alcanzar el equilibrio entre una adición y otra.

8 CÁLCULOS

$$Acidez\ CaCO_3 \frac{mg}{L} = \frac{[(A \times B) * 50000]}{V}$$

Dónde:

A= Volumen de hidróxido de sodio (NaOH) estándar usados

B =Normalidad de la solución del Hidróxido de Sodio (NaOH). (eq-g/L)

50: peso equivalente (mg/eq-g) de CaCO₃ mg/L *1000 conversión de g a mg.

V= Volumen de la muestra en mL.

Nota: El volumen del base gastado en el blanco se resta del volumen total del álcali solo en caso de los estándares. En caso de que no se haya realizado pretratamiento con peróxido de hidrógeno

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

Toda la información referente a la prueba se registra en el M.EDS-04. LA.F.01 Registro datos primarios ensayos fisicoquímicos

9 CONTROLES DE CALIDAD, CRITERIOS DE ACEPTACIÓN Y RECHAZO

Antes de proceder a la titulación se deben tener en cuenta las siguientes observaciones:

- Solicitar al proveedor el certificado de calidad de la solución estándar de ftalato ácido de potasio.
- Preparar todas las soluciones e incluyendo los estándares, con agua desionizada libre de CO₂.
- El pH final del agua debe estar en $\geq 6,0$ y su conductividad $< 2 \mu\text{mhos/cm}$ (Agua libre de Dióxido de Carbono).
- Verificación de condiciones ambientales (termohigrómetro).
- La muestra debe estar a temperatura ambiente para su posterior análisis.
- Si es necesario haga una valoración preliminar para determinar el tamaño de la muestra y la normalidad de la base óptima.

Para aquellos valores que sean inferiores al Límite de cuantificación de método se informara “<LCM mg/L” (valor a definir después de haber realizado análisis estadístico).

Por cada lote de 20 muestras o menos se deben realizar los siguientes controles:

- Funcionamiento del electrodo
- Calibrar electrodo con dos (2) soluciones de pH a 4 y 7.
- Revisar los valores de la pendiente (entre 50 a 65 mV/pH), asimetría (± 40 mV) y sensibilidad de la curva (entre 86% a 110%) , diligenciar en el registro datos primarios ensayos fisicoquímicos (M.EDS-04. LA.F.01)

Antes de iniciar el análisis:

- Blanco con agua desionizada
- Cartas de control, con estándar de material certificado:
- Estándar de Ftalato ácido de potasio 50 mg/L (Para acidez inferior o igual a 200 mg/L).
- Estándar de Ftalato ácido de potasio 500 mg/L (Para acidez superior a 200 mg/L).

Estos estándares se grafican en las cartas de control del método (M.EDS-04. LA.F.02)

Junto con el lote de muestras:

Analizar un duplicado de una muestra escogida aleatoriamente para evaluar el Índice de Correlación (IC) el cual debe ser superior al 95%.

Al finalizar el análisis

Estándar de Ftalato ácido de potasio preparado de segunda fuente (diferentes del material de referencia certificado con el que se estandariza el hidróxido de sodio) de 110 mg/L el cual debe presentar un error relativo inferior al $\pm 10\%$

Los analistas evaluarán los resultados y tendencias de las cartas de control, patrones, duplicados y blancos y documentará , cuando se encuentre alguna situación que lo amerite, se indicara a la dirección

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

técnica quien tomara medidas tal como se establece en el instructivo de Aseguramiento de la calidad (M.EDS-04.LA.INT.14).

10 FORMATOS PARA REGISTRO DEL PROCESO ANALITICO Y DE LOS RESULTADOS

M.EDS-04.LA.F.01 Registro datos primarios ensayos fisicoquímicos
M.EDS-04.LA.F.02 Carta de control del método
M.EDS-04.LA.F.03 Preparación de reactivos
M.EDS-04.LA.F.04 Estandarización de reactivos
M.EDS-04.LA.F.05 Rótulo de Muestras
M.EDS-04.LA.F.06 Registro de Ingreso de muestras
M.EDS-04.LA.F.11 Curva de estandarización potenciométrica

Elaboró: Andrea Gómez Mejía- Auxiliar Laboratorio de Aguas	Revisó: Lina Marcela León Gallón – Contratista Dirección técnica laboratorio aguas Diana Milena Cardona Lindo – Profesional Apoyo Acreditación de Laboratorios	Aprobó: Luis Fernando Polanía Obando – Vicerrector de Extensión y desarrollo Social
Fecha: 2019/12/18	Fecha: 2020/02/12	Fecha: 2020/02/20