



## 1. Objeto.

Determinar la acidez total en soluciones acuosas para relacionarla con su poder corrosivo, según la norma SM 2310 B. La metodología desarrollada comprende desde la calibración del equipo y preparación de la muestra, hasta la titulación con solución de hidróxido de sodio a pH 8.3 y posterior cuantificación del analito.

## 2. Alcance.

Este método se aplica para el análisis de aguas superficiales, aguas residuales domésticas, aguas residuales no domésticas y aguas subterráneas.

## 3. Referencias Normativas.

- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. STANDARD METHODS: For the Examination of Water and Wastewater, 23<sup>RD</sup> Edition, American Public Health Association 800 I Street, NW. Washington D.C., 2017. ISBN 978-087553-287-5.
- Instructivo para determinar acidez total en aguas. Gestión de Tecnología de Negocio. Centro de Innovación y Tecnología. Departamento de Servicio Técnico de Laboratorio de Transporte y Transversales. Laboratorio de Aguas y Suelos. Instituto Colombiano de Petróleo.

## 4. Definiciones.

- Analito:** Especie química que se analiza.
- Blanco:** Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.
- Blanco fortificado:** Es una herramienta estadística que garantiza la calidad de los resultados, y permite llevar un control sobre las pruebas y a su vez sobre los equipos.
- Calibración:** Proceso mediante el cual se establece la relación entre la indicación de un instrumento o sistema, y el valor establecido para un patrón de medición.
- Material de referencia certificado:** Material de referencia, acompañado de un certificado, en el que una o más de sus propiedades está certificada por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la que se expresa dicha propiedad, y para el que cada valor certificado está asociado a una incertidumbre con un nivel de confianza determinado.
- Muestra:** parte representativa de la materia objeto del análisis.
- mV:** milivoltios.
- NIST:** Instituto Nacional para Estándares y Tecnología.
- Patrón:** Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad, o uno o más valores de una magnitud para servir de referencia.
- pH:** -log [H<sup>+</sup>]
- pOH:** -log [OH<sup>-</sup>]
- SM:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Solución de referencia:** Solución preparada a partir de un reactivo grado analítico que contiene el analito a determinar. Solo deben ser empleadas para realizar calibraciones y blancos fortificados, ya que no se encuentran presentes los componentes de la matriz que acompañan al analito en las muestras.

## 5. Condiciones Generales.

Se define como acidez total del agua, a su capacidad cuantitativa para reaccionar con una base fuerte a un valor de pH determinado.

El valor medido de acidez puede variar significativamente con el pH del punto final utilizado en la determinación. La acidez es una medida de una propiedad agregada del agua y puede ser interpretada en términos de sustancias específicas solamente cuando la composición química de la muestra se conoce.

Los ácidos minerales fuertes, los ácidos débiles como el ácido carbónico y el acético, y ciertas sales hidrolizables como los sulfatos de hierro y aluminio, pueden contribuir al valor de la acidez medido de acuerdo al método de determinación.

 <b>UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS</b>	<b>PROCESO DE GESTION DE APOYO A LA ACADEMIA</b> <b>INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR ACIDEZ TOTAL EN AGUAS</b>			
	<b>Código:</b> IN-GAA-103	<b>Versión:</b> 05	<b>Fecha de aprobación:</b> 10/10/2022	<b>Página:</b> 2 de 6

Los ácidos contribuyen a la corrosividad e influyen en las tasas de reacción química, especiación química y procesos biológicos. La medición de la acidez también refleja un cambio en la calidad de las fuentes de agua.

El dióxido de carbono disuelto ( $\text{CO}_2$ ) suele ser el principal componente ácido de las aguas superficiales no contaminadas; manipule las muestras de dichas fuentes con cuidado para minimizar la pérdida de gases disueltos.

Idealmente, el punto final de la valoración de la acidez debe corresponder al punto de equivalencia estequiométrica para la neutralización de los ácidos presentes. En una muestra que contiene solo dióxido de carbono, bicarbonatos y carbonatos, la titulación a pH 8.3 a 25°C corresponde a la neutralización estequiométrica del ácido carbónico a bicarbonato. Debido a que el cambio de color del indicador de fenolftaleína está cerca del pH 8.3, este valor generalmente se acepta como un punto final estándar para la valoración de la acidez total, incluido el  $\text{CO}_2$  y la mayoría de los ácidos débiles.

En consecuencia, el método recomienda utilizar puntos finales fijos de pH 3.7 y pH 8.3 para las determinaciones de acidez estándar mediante una titulación potenciométrica en aguas residuales y aguas naturales donde no se puede asumir el equilibrio de carbonato simple.

### 5.1 Principio del método

Los iones hidrógeno presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos, reaccionan con adiciones de álcali estándar. La acidez depende del pH utilizado como punto final, y se determina a partir del volumen de álcali estándar requerido para valorar una porción a un pH de 8.3 o pH 3.7 (en aguas residuales y aguas muy contaminadas).

### 5.2 Interferencias del método.

La presencia de gases disueltos contribuye a la acidez o a la alcalinidad, como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) o el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que pueden aumentar o disminuir su contenido durante los procesos de muestreo, almacenamiento o titulación. Este efecto se minimiza titulando rápidamente después de abrir el recipiente que contiene la muestra, evitando la agitación vigorosa, protegiendo la muestra de la atmósfera durante la titulación y no dejando que la muestra llegue a calentarse más que cuando se recolectó.

También interfieren las sustancias aceitosas, los sólidos suspendidos, los precipitados y otros materiales que puedan recubrir el electrodo de vidrio y causar respuestas lentas.

Se recomienda no remover interferencias de la muestra porque estas pueden contribuir con su acidez. Hacer una pausa entre la adición del álcali y la lectura del pH para permitir que el electrodo llegue al equilibrio, o limpiar el electrodo ocasionalmente.

En muestras que contienen iones oxidables o hidrolizables, como iones férrico, ferroso, aluminio y manganeso, la reacción a temperatura ambiente puede ser lo suficientemente lenta para causar desviación del punto final. Para eliminar interferencias en muestras contaminadas con iones metálicos hidrolizables o formas reducidas de catión polivalente, como licores de decapado de hierro, drenaje ácido de minas y otros desechos industriales, realizar el pretratamiento con peróxido de oxígeno al 30% en caliente en aquellas muestras que se sospeche o se tiene conocimiento de la presencia de estos compuestos.

### 5.3 Muestreo, preservación y almacenamiento.

- Tomar muestras representativas siguiendo las instrucciones dadas en el SM 1060. Las muestras pueden ser recolectadas en recipiente de vidrio de borosilicato o plástico, y deben ser muestras puntuales.
- Las botellas se deben llenar completamente, sellar herméticamente y almacenar a bajas temperaturas.
- Las muestras de aguas residuales pueden estar sujetas a la acción microbiana y a la pérdida de  $\text{CO}_2$  y otros gases cuando se exponen al aire, por tanto, analizar inmediatamente o preferiblemente dentro de 24 horas después de su recolección.



- Si se sospecha la presencia de actividad biológica, analizar las muestras antes de 6 horas desde su recolección. Evitar la agitación de la muestra y la prolongada exposición al aire.
- Se recomienda analizar después de refrigerada a los 14 días siguientes.

## 5.4 Materiales, equipos y reactivos.

### 5.4.1 Materiales.

- Balones aforados de 50, 100, 500, 1000 mL
- Pipetas aforadas de 10, 20, 50 mL
- Agitador magnético con barra recubierta en teflón
- Vasos de precipitados de 50 mL o 100 mL

### 5.4.2 Equipos.

- Medidor de pH (ver especificaciones técnicas de operación del equipo)
- Electrodos de pH
- Bureta graduada, bureta digital o dosimat
- Plancha de calentamiento
- Estufa de calentamiento
- Balanza analítica

### 5.4.3 Reactivos.

- Aqua tipo II (libre de CO<sub>2</sub>) y/o destilada: preparar todas las soluciones de referencia y agua de dilución con agua tipo II y/o destilada que haya sido recientemente llevada a ebullición durante 15 minutos y enfriada a temperatura ambiente, el recipiente debe taparse para asegurar esta condición. El agua de dilución debe tener una conductividad menor a 2 µmhos/cm y pH ≥ 6.0 unidades de pH.
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %).
- Titrisol de NaOH 0.1 N.
- Solución estándar de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N: pesar rápidamente 4g de hidróxido de sodio, disolver en agua tipo II y/o destilada libre de CO<sub>2</sub>, y aforar a 1 litro.
- Solución estándar de hidróxido de sodio (NaOH) 0.01 N: diluir 100 mL de la solución estándar de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N, con agua tipo II y/o destilada exenta de CO<sub>2</sub>, hasta completar 1000 mL.

**Estandarización del hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N y 0.01 N:** pesar 0.1 g (para el NaOH 0.1N) o 0.01 g (para el NaOH 0.01N) de estándar primario de ftalato ácido de potasio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>), que con anterioridad haya sido secado a 120°C durante dos horas y enfriado en desecador. Disolver en agua tipo II y/o destilada y aforar a 50 mL. Titular la solución hasta pH 8.7 con solución de NaOH correspondiente.

Calcular la normalidad del NaOH como se indica en la siguiente fórmula:

$$N_{(NaOH)} = \frac{W_{KHC_8H_4O_4}(g)}{0.20423 * V_{NaOH}(mL)}$$

Dónde:

N NaOH = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

W KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> = Peso del ftalato ácido de potasio, en g

V NaOH = Volumen de solución de NaOH gastado en la titulación, en mL

0.20423 = Equivalentes del ftalato ácido de potasio

- Titrisol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N.
- Solución estándar de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.02 N: preparar por dilución del Titrisol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N. Medir 100 mL de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N y aforar a 500 mL con agua tipo II y/o destilada exenta de CO<sub>2</sub>.



**Estandarización de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N y 0.02 N:** Secar 1.00 g de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) durante 4 horas a 250 °C. Pesar 0.025 g ± 0.002 (para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N) o 0.005 g ± 0.002 (para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N); registrar el peso. Disolver en 50 mL de agua destilada y/o tipo II libre de CO<sub>2</sub>. Agitar y titular con la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta pH 4.7, utilizando un electrodo de pH.

Calcular la concentración de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N, así:

- Agua destilada o tipo II fresca libre de Amoniaco.
- Solución Buffer de Boratos. Adicionar 88 mL de Solución de NaOH 0.1N a 500 mL de una solución 0.025 M de Tetraborato de sodio (9.5 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O/L) y diluir a 1L.
- Hidróxido de Sodio 6N. Disolver en agua destilada, 240 g de NaOH y diluir a 1L.
- Agente declorinate; Disolver 3.5 g de Tiosulfato de Sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) en agua y diluir a 1L. Preparar semanalmente. Usar 1 mL para remover 1 mgCl<sub>2</sub>/L en 500 mL.
- Solución absorbente de Ácido Bórico al 2%. Disolver 20 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y diluir a 1L.
- Ácido Sulfúrico 0.1 N y 0.01N estandarizados.
- Estandarización de Solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Secar 1 g de carbonato de Sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) durante 4 horas a 250 °C. Pesar 0.025 g +\_ 0.002 seco o su equivalente y registrar el peso. Disolver en 50 mL de agua destilada libre de CO<sub>2</sub>. Agitar y titular la solución con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta pH 4.7, utilizando un electrodo de pH. Calcular la concentración de la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N, así:

$$N \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (g)}}{0.053 * V \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ (mL)}}$$

Dónde:

N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Normalidad de la solución de ácido sulfúrico

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Peso de carbonato de sodio, en g

V H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Volumen de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gastado en la titulación, en mL

0.053 = Equivalentes - gramo de carbonato

- **Solución para blanco fortificado de 20.0 mg CaCO<sub>3</sub>/L:** medir 2 mL de la solución estándar de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N y aforar con agua destilada y/o tipo II libre de CO<sub>2</sub> a 500 mL.

**Nota 1:** los volúmenes de las soluciones pueden cambiar, en este caso la cantidad de reactivo usado para prepararlos debe ser proporcional al volumen.

## 6. Contenido.

A continuación, se presentan las actividades para desarrollar el análisis de acidez total en matrices acuosas.

### 6.1 Análisis de muestras.

- Dejar que la muestra alcance la temperatura ambiente.
- Calibrar el equipo medidor de pH como se indica en el instructivo para determinación de pH en aguas, y chequear con soluciones buffer de pH 5.0 y 8.0
- Medir 50 mL de muestra y agitar lentamente.
- Medir el pH y la temperatura inicial. Si el pH inicial es mayor a 4.0, adicionar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02 N hasta obtener un pH de 4 o menos. Registrar el volumen en la bitácora del análisis (V<sub>2</sub>).
- Agregar 5 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, calentar a ebullición de 2 a 5 minutos. Enfriar a temperatura ambiente. Tapar el recipiente.
- Introducir el electrodo limpio en la muestra y titular hasta pH 8.3 con la solución estándar de hidróxido de sodio 0.01N. Agitar permanentemente la muestra y registrar el volumen gastado en la bitácora del análisis (V<sub>1</sub>).
- Limpiar el electrodo o los electrodos como se indica en el instructivo para determinación de pH.



- Realizar los cálculos según el numeral 6.2, y reportar los resultados obtenidos en la base de datos del laboratorio.

➤ **Nota 2:**

- Seleccione la normalidad de las soluciones titulantes ( $\text{NaOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de acuerdo la concentración de las muestras.
- Si se sospecha que la muestra contiene iones metálicos hidrolizables y formas reducidas de cationes polivalentes, realice el tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%, como se describió anteriormente.
- Si la muestra está libre de iones metálicos hidrolizables y de cationes polivalentes en sus formas reducidas ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y/o  $\text{Mn}^{2+}$ ), seguir el siguiente procedimiento:
  - Titular con solución de  $\text{NaOH}$  0.01 N, adicionando incrementos de 0.5 mL o menos, de tal forma que ocurra un cambio en el valor del pH de menos de 0.2 unidades en cada adición. Agitar continuamente la muestra y registrar los volúmenes adicionados hasta pH 8.3.
- Si el cloro residual está presente, adicionar 0.05 mL (1 gota) de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Tiosulfato de Sodio) 0.1 M.

**6.2 Cálculos.**

- Cuando no se agrega  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , calcular la acidez según la siguiente fórmula:

$$A_t = \frac{V_1 \times N_1 \times 50.000}{V_m}$$

- Cuando se agrega  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , calcular la acidez según la siguiente fórmula:

$$A_t = \frac{(V_1 \times N_1 - V_2 \times N_2) \times 50.000}{V_m}$$

Dónde:

$A_t$  = Acidez total a pH 8.3 expresada como mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$

$V_1$  = Volumen de la solución estándar de  $\text{NaOH}$  adicionado hasta obtener un pH 8.3, en mL

$N_1$  = Normalidad de la solución estándar de  $\text{NaOH}$ .

$V_m$  = Volumen de la muestra, en mL

50.000 = 50mg  $\text{CaCO}_3/\text{meq} \times 1000\text{mL/L}$

$V_2$  = Volumen de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gastado para llevar la muestra a pH<4.0, en mL

$N_2$  = Normalidad del ácido sulfúrico

**Nota 3:**

- Si el valor determinado de acidez es negativo, reportar el dato como negativo. El valor absoluto de este resultado negativo debe ser equivalente al valor de la alcalinidad neta.

**6.3 Controles de calidad.**

Para garantizar la calidad de los resultados emitidos, los controles de calidad establecidos para el método de ensayo son los siguientes:

- **Verificación de la concentración estándar de las soluciones titulantes:** estandarice las soluciones de titulación al menos una vez al mes o con menor frecuencia, toda vez que las condiciones de almacenamiento alteren la estabilidad de las soluciones.

- Verificación de la calibración del pHmetro:** verifique la pendiente del equipo ajustando la respuesta del electrodo contra soluciones tampón estándar de pH conocido, acorde a los criterios del fabricante. Cuando solo se realizan mediciones de pH ocasionales, estandarizar el instrumento antes de cada medición; cuando las mediciones son frecuentes y el instrumento es estable, se estandariza al menos una vez por turno de trabajo.
- Blanco del método:** Analice un método en blanco (MB) por lote de 20 muestras para cada método, El análisis en blanco incluye todos los pasos y procedimientos de preparación.
- Blanco fortificado:** analizar una solución de referencia de concentración conocida, por cada set de 20 muestras o menos, y procesarla con todos los pasos de preparación y análisis de las muestras.
- Duplicados:** seleccione aleatoriamente muestras de rutina para ser analizadas por duplicado. Analizar en cada set de 20 muestras o menos.

Registrar los datos obtenidos en la bitácora del análisis. Evaluar estos controles según lo estipulado en el instructivo “Aseguramiento de la validez de los resultados”.

#### 6.4 Incertidumbre.

La estimación de la incertidumbre para la determinación de acidez total en aguas, se desarrolla de acuerdo al instructivo técnico general “Estimación de incertidumbre”.

#### 6.5 Reporte de resultados

Una vez realizados los cálculos y la revisión, para asegurar la calidad y confiabilidad de los mismos, el valor obtenido debe ser reportado, teniendo en cuenta el instructivo general “Manejo de cifras significativas”.

Si durante la ejecución del análisis se presenta una situación anómala y/o se tiene información relevante que facilite la interpretación del resultado, se debe realizar la nota aclaratoria.

#### 7. Flujograma.

- No aplica.

#### 8. Documentos de Referencia.

- Bitácora del análisis
- Formatos del equipo
- Carta de control
- Certificados de referencia

#### 9. Historial de Cambios:

Versión	Fecha	Cambios	Elaboró / Modificó	Revisó	Aprobó
01	22/02/2019	Documento Nuevo	<i>Daissy J. Sierra B. Analista de lab.</i>		<i>Marco A. Torres Director ICAOC</i>
02	13/03/2019	Correcciones estructurales y de redacción.	<i>Darlyn Ortiz Rojas. Analista de lab.</i>	<i>Alexander Montes Responsable unidad</i>	<i>Mario Gutiérrez Prof. de Calidad</i>
03	13/08/2021	Ajuste de fórmula	<i>Joan Patiño Responsable Unidad</i>	<i>Jose Rojas Profesional de Apoyo</i>	<i>Juan Trujillo Director CCA</i>
04	03/08/2022	Se ajustó el alcance, tipográficos y nomenclatura del blanco fortificado	<i>Juan Arévalo Analista de lab.</i>	<i>Karen Mendoza Profesional de Calidad</i>	<i>Juan Trujillo Director CCA</i>
05	10/10/2022	Se ajustó el alcance, tipográficos y nomenclatura del blanco fortificado	<i>Juan Arévalo Analista de lab.</i>	<i>Karen Mendoza Profesional de Calidad</i>	<i>Juan Trujillo Director CCA</i>