

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR ALCALINIDAD, CARBONATOS, BICARBONATOS E HIDROXIDOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-104	Versión: 04	Fecha de aprobación: 10/10/2022	Página: 1 de 6

1. Objeto

Determinar la alcalinidad total, carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de una muestra de agua según la norma SM 2320 B. Este procedimiento aplica para la determinación de la alcalinidad total, carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos en soluciones acuosas, de acuerdo a lo establecido en el laboratorio. La metodología desarrollada comprende desde la calibración del equipo y preparación de la muestra, hasta la titulación con ácido clorhídrico a un pH de interés particular (4.5 o 4.7), 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, 23RD Edition, American Public Health Association 800 I Street, NW. Washington D.C., 2017. ISBN 978-087553-287-5.
- Instructivo para determinar alcalinidad total, carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos 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.
- 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.
- Blanco fortificado:** trazos gráficos de los resultados de las pruebas con relación al tiempo o secuencia de las mediciones, en donde se establecen límites estadísticos, que pueden ser preventivos, de peligro o de acción.
- 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.
- 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:** $-\log [H^+]$
- 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 blanco fortificado, ya que no se encuentran presentes los componentes de la matriz que acompañan al analito en las muestras.

5. Condiciones Generales

Se define como alcalinidad total del agua, a su capacidad para neutralizar ácidos, y comprende todas las bases titulables. Los valores medidos de alcalinidad total, pueden variar significativamente con el pH utilizado como punto final.

La alcalinidad es una medida de una propiedad agregada del agua y puede ser interpretada en términos de sustancias específicas únicamente cuando la composición química de la muestra es conocida.

Como la alcalinidad de las aguas superficiales es una función de su contenido de carbonatos, bicarbonatos e

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR ALCALINIDAD, CARBONATOS, BICARBONATOS E HIDROXIDOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-104	Versión: 04	Fecha de aprobación: 10/10/2022	Página: 2 de 6

hidróxidos, ésta se toma como un indicativo de la concentración de estos constituyentes. Los valores medidos de la alcalinidad pueden incluir la contribución de boratos, fosfatos, silicatos y otras bases, si están presentes.

El análisis de alcalinidad es usado en la interpretación y control de procesos de tratamiento de aguas y aguas residuales.

5.1 Principio del método

Los iones hidroxilo presentes en una muestra como resultado de la disociación o hidrólisis de solutos, reaccionan con adiciones de ácido estándar. La alcalinidad depende del pH utilizado como punto final.

5.2 Interferencias

- La determinación de alcalinidad en aguas se afecta por la presencia de sustancias tales como jabón, materia aceitosa, sólidos suspendidos o precipitados, las cuales pueden recubrir el electrodo de vidrio originando una respuesta lenta. Se recomienda durante la titulación, dejar un tiempo entre las adiciones de titulante, para permitir que el electrodo llegue al equilibrio, o limpiar ocasionalmente el electrodo de vidrio o el combinado, especialmente con muestras que tengan grasas y aceites.
- La muestra no se debe filtrar, diluir, concentrar ni alterar de ninguna forma.

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 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 o ganancia de CO₂ u 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

- Vasos de Precipitados de 50 mL, 100 mL y 150 mL
- Agitador Magnético con Barra recubierta en Teflón
- Balones Aforados de 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL y 200 mL
- Desecador

5.4.2 Equipos

- Medidor de pH o potenciómetro (ver manual de instrucciones del equipo)
- Electrodo de pH
- Bureta digital o Dosimat
- Estufa de calentamiento
- Balanza analítica

5.4.3 Reactivos

- Solución estándar de ácido clorhídrico 0.1 N: preparar a partir de Titrisol de HCl 0.1N.

Estandarización de la solución de ácido clorhídrico 0.1 N: secar 1 g de carbonato de sodio (Na₂CO₃) durante 4 horas a 250°C. Pesar 0.025 g ± 0.002 g seco y registrar el peso. Disolver y aforar a 50 mL con agua destilada y/o tipo II libre de CO₂, agitar y titular la solución con HCl hasta pH 4.7 utilizando un electrodo de pH. Calcular la

Al imprimir este documento se convierte en copia no controlada del SIG y su uso es responsabilidad directa del usuario

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR ALCALINIDAD, CARBONATOS, BICARBONATOS E HIDROXIDOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-104	Versión: 04	Fecha de aprobación: 10/10/2022	Página: 3 de 6

concentración de la solución de HCl 0.1 N así:

$$N_{(HCl)} = \frac{Na_2CO_3(g)}{0.053 * V_{HCl}(mL)}$$

- Solución estándar de ácido clorhídrico 0.01 N: diluir 100 mL de la solución estándar de ácido clorhídrico 0.1N con agua destilada y/o tipo II, hasta completar 1000 mL.
- Solución Buffer de pH = 4.0
- Solución Buffer de pH = 5.0
- Solución Buffer de pH = 7.0
- Solución Buffer de pH = 8.0
- Solución Buffer de pH = 10.0
- Carbonato de sodio (Na₂CO₃)
- Soluciones de referencia para el blanco fortificado:
 - Solución de referencia de 102 mg CaCO₃/L: pesar 54.06 mg de carbonato de sodio (Na₂CO₃) previamente seco a 250°C durante 4 horas. Disolver en agua destilada y/o tipo II y aforar a 500 mL.
 - Solución de referencia de 11.2 mg CaCO₃/L: pesar 5.96 mg de carbonato de sodio (Na₂CO₃) previamente seco a 250°C durante 4 horas. Disolver en agua destilada y/o tipo II y aforar a 500 mL.
- Agua tipo II (libre de CO₂) y/o destilada: preparar todas las soluciones de referencia y agua de dilución con agua tipo II y/o destilada.

Nota 1: para la preparación de las soluciones de referencia y reactivos, colocar el agua a ebullición para eliminar la posible presencia de CO₂, que pueda causar interferencia en el análisis.

Nota 2: La estandarización se realiza por triplicado.

6. Contenido

A continuación, se presentan las actividades para desarrollar el análisis de alcalinidad total, carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos en matrices acuosas.

6.1 Procedimiento

- 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 entre 10 mL y 50 mL de muestra, y colocarlos en un vaso de precipitado de 100 mL.
- Agitar la muestra con un agitador magnético.
- Sumergir el electrodo de pH o los dos electrodos apropiados.
- Registrar el valor de pH/T °C inicial de la muestra, cuando la lectura se estabilice.
- Si el pH inicial es mayor a 8.3, adicionar solución de ácido clorhídrico 0.1 N lentamente, hasta obtener un valor de pH igual a 8.3 y continuar adicionando ácido hasta llegar a pH igual a 4.5.
- Registrar los volúmenes de ácido adicionado requeridos para llegar a pH 8.3 como V₁, y a pH 4.5 como V_T.
- Desechar la muestra y lavar el electrodo.
- Para muestras que contengan baja alcalinidad (<20 mg CaCO₃/L), utilizar mayor volumen de muestra (entre 100 mL y 200 mL) y titular con una solución de ácido clorhídrico de menor concentración (0.01 N); seguir el procedimiento descrito anteriormente. Cuando el pH esté en el rango de 4.3 a 4.7 (pH=4.5), detener la titulación y registrar el volumen y el valor del pH, continuar adicionando cuidadosamente el titulante hasta reducir el pH en 0.3 unidades de pH (pH=4.2), y registrar el volumen.

Nota 3: evitar la agitación de la muestra y su prolongada exposición al aire (el contacto con el CO₂ del ambiente desplaza el equilibrio químico).

6.2 Cálculos

6.2.1 Cálculo para la alcalinidad total

Al imprimir este documento se convierte en copia no controlada del SIG y su uso es responsabilidad directa del usuario

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR ALCALINIDAD, CARBONATOS, BICARBONATOS E HIDROXIDOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-104	Versión: 04	Fecha de aprobación: 10/10/2022	Página: 4 de 6

- Calcular la alcalinidad total usando la siguiente fórmula:

$$A = \frac{V_T \times N \times 50.000}{V_m}$$

Dónde:

A = Alcalinidad total, en mg CaCO₃/L

N = Normalidad de la solución de ácido clorhídrico

V_T = Volumen total de ácido clorhídrico adicionado hasta obtener un pH de 4.5, en mL

50.000 = 50 mg CaCO₃/meq x 1000 mL/L

V_m = Volumen de muestra en mL.

- Calcular la alcalinidad total para muestras con valores bajos de alcalinidad, usando la siguiente fórmula:

$$A = \frac{(2B - C) \times N \times 50.000}{V_m}$$

Dónde:

A = Alcalinidad total, en mg CaCO₃/L

B = Volumen de ácido clorhídrico adicionado hasta el primer cambio de pH, en mL

C = Volumen total del titulante para bajar el pH en 0.3 unidades, en mL

N = Normalidad de la solución de ácido clorhídrico

50.000 = 50 mg CaCO₃/meq x 1000 mL/L

V_m = Volumen de muestra en mL

6.2.2 Cálculo de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.

Calcular el contenido de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos en la muestra según el volumen de titulante gastado, como sigue:

Nota 3: en la siguiente clasificación se atribuye la alcalinidad a los bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, y se asume la ausencia de ácidos orgánicos e inorgánicos débiles como el ácido silícico, fosfórico y bórico.

Si V₁=0, el contenido de hidróxidos y carbonatos es 0 mg/L; calcular los bicarbonatos con la siguiente ecuación:

$$\text{Bicarbonatos (mg HCO}_3^- \text{ /L)} = \frac{V_T * N * 61000}{V_m}$$

Si V₁ < (V_T /2), el contenido de hidróxidos es 0 mg/L; calcular la concentración de carbonatos y bicarbonatos con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Carbonatos (mg CO}_3^{2-} \text{ /L)} = \frac{2V_1 * N * 60000}{V_m}$$

$$\text{Bicarbonatos (mg HCO}_3^- \text{ /L)} = \frac{(V_T - 2V_1) * N * 61000}{V_m}$$

Si V₁ = (V_T /2), el contenido de hidróxidos y bicarbonatos es 0 mg/L; calcular los carbonatos con la siguiente ecuación:

$$\text{Carbonatos (mg CO}_3^{2-} \text{ /L)} = \frac{2V_1 * N * 60000}{V_m}$$

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR ALCALINIDAD, CARBONATOS, BICARBONATOS E HIDROXIDOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-104	Versión: 04	Fecha de aprobación: 10/10/2022	Página: 5 de 6

Si $V_1 > (V_T / 2)$, la concentración de bicarbonatos es 0 mg/L; calcular los hidróxidos y carbonatos con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Hidróxidos (mg OH}^-/\text{L)} = \frac{(2V_1 - V_T) * N * 17000}{V_m}$$

$$\text{Carbonatos (mg CO}_3^{2-}/\text{L)} = \frac{2 * (V_T - V_1) * N * 60000}{V_m}$$

Si $V_1 = V_T$, la concentración de carbonatos y bicarbonatos es 0 mg/L; calcular el contenido de hidróxidos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Hidróxidos (mg OH}^-/\text{L)} = \frac{V_T * N * 17000}{V_m}$$

Dónde:

V_1 = Volumen de ácido clorhídrico gastado a pH igual a 8.3, en mL

V_m = Volumen de muestra, en mL

V_T = Volumen total de ácido clorhídrico adicionado hasta obtener un pH de 4.5, en mL

N = Normalidad de la solución de ácido clorhídrico

60000 = 60 mg $\text{CO}_3^{2-}/\text{meq} \times 1000 \text{ mL/L}$

61000 = 61 mg $\text{HCO}_3^-/\text{meq} \times 1000 \text{ mL/L}$

17000 = 17 mg $\text{OH}^-/\text{meq} \times 1000 \text{ mL/L}$

En caso de requerir expresar los resultados como mg CaCO_3/L , se debe multiplicar por un factor equivalente de CaCO_3 (50000).

Como los cálculos son hechos con una base estequiometria, las concentraciones de los iones en el sentido estricto no se representan en los resultados, los cuales pueden variar significativamente de la concentración actual, especialmente cuando se tienen pH >10, De acuerdo a esto se dice:

Alcalinidad a los carbonatos (CO_3^{2-}) cuando la alcalinidad a la fenolftaleína no es cero (pH < 8.3), pero es menor que la alcalinidad total.

Alcalinidad a los bicarbonatos (HCO_3^-) si la alcalinidad a la fenolftaleína (pH < 8.3), es menor que la mitad de la alcalinidad total.

Hay alcalinidad debida a los hidróxidos (OH^-) si la alcalinidad a la fenolftaleína (pH < 8.3), es mayor que la mitad de la alcalinidad total.

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 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.

Al imprimir este documento se convierte en copia no controlada del SIG y su uso es responsabilidad directa del usuario

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS	PROCESO DE GESTIÓN DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR ALCALINIDAD, CARBONATOS, BICARBONATOS E HIDROXIDOS EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-104	Versión: 04	Fecha de aprobación: 10/10/2022	Página: 6 de 6

- **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 el análisis de alcalinidad, determinación de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos en aguas, fue desarrollada de acuerdo al instructivo 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 en el sistema y en la bitácora de análisis.

7. Flujograma

No aplica

8. Documentos de Referencia

- Bitácora del análisis
- Bitácora del equipo
- Carta de control

9. Historial de Cambios

Versión	Fecha	Cambios	Elaboró / Modificó	Revisó	Aprobó
01	22/02/2019	Documento Nuevo	Elkin Mateo Flórez <i>Analista de lab.</i>		Marco A. Torres <i>Director ICAOC</i>
02	13/03/2019	Correcciones estructurales y de redacción.	Darlyn Ortiz Rojas. <i>Analista de lab.</i>	Alexander Montes <i>Responsable unidad</i>	Mario Gutiérrez <i>Prof. de Calidad</i>
03	03/08/2022	Ajuste en la nomenclatura del blanco fortificado y del alcance	Juan Arévalo <i>Analista de lab</i>	Karen Mendoza Profesional de Calidad	Juan Trujillo Director CCA
04	10/10/2022	Ajuste en la nomenclatura del blanco fortificado y del alcance	Juan Arévalo <i>Analista de lab</i>	Karen Mendoza Profesional de Calidad	Juan Trujillo Director CCA