

MEDICIÓN DE pH Y DUREZA

Isabel Romero Terán

MEDICIÓN DE pH

CAMPO DE APLICACIÓN

Este procedimiento complementario es útil para todos los ensayos de toxicidad que requieran medir el pH en muestras de agua o soluciones acuosas.

DEFINICIONES

Potencial de hidrógeno (pH): es el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno en una solución acuosa o el logaritmo del recíproco de la concentración de iones hidrógeno. El valor del pH es la acidez o alcalinidad de una sustancia expresada en términos de la relación entre la fuerza electromotriz (E) expresada en volts, entre un electrodo de vidrio y uno de referencia cuando se sumergen en el agua, y la fuerza electromotriz (Es)

expresada en volts, entre los mismos electrodos cuando se sumergen en una solución reguladora de referencia.

$\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$

Acidez: es la capacidad cuantitativa del agua para reaccionar con los iones hidroxilos.

Alcalinidad: es la capacidad cuantitativa del agua para reaccionar con los iones de hidrógeno.

MATERIAL

Vasos de precipitados 250 mL; pizetas de 500 mL; cepillo pequeño de cerdas suaves y barras de agitación magnéticas.

EQUIPO

Medidor de pH capaz de medir el pH en el intervalo de 0 a 14 por medio del empleo de un electrodo de vidrio y otro de referencia o un electrodo combinado, de preferencia con compensación de temperatura; electrodo de bajo error en sodio y parrilla de agitación.

REACTIVOS

Todos los productos químicos usados en este procedimiento deben ser grado analítico, a menos que se indique otra cosa. El agua utilizada debe ser deionizada; ácido clorhídrico; detergente líquido neutro libre de fosfatos; solución interna para electrodo de referencia de cloruro de potasio (KCl) 3.33M.

MATERIALES DE REFERENCIA

Se usarán soluciones amortiguadoras, con trazabilidad a un organismo autorizado. Las soluciones amortiguadoras utilizadas deben cubrir el intervalo de medición en el que se trabaja. Estas soluciones se pueden deteriorar por el crecimiento de hongos o por contaminación, por lo cual se recomienda que se conserven bien tapadas y en refrigeración.

PROCEDIMIENTO

CALIBRACIÓN

Para calibrar el equipo se deben elegir dos soluciones amortiguadoras a temperatura ambiente que cubran el intervalo de trabajo. Para el primer punto de calibración, se coloca la punta del electrodo en la primera solución amortiguadora y se procede de acuerdo al manual del equipo para calibrar. Luego se enjuaga el electrodo con agua, se seca y se procede a la calibración con la segunda solución amortiguadora, siguiendo el mismo procedimiento. Siempre se debe calibrar con soluciones amortiguadoras frescas.

MEDICIÓN DEL pH

Antes de leer las muestras, éstas se deben poner a temperatura ambiente. No deben diferir por más de 2 °C con respecto a la solución amortiguadora. En caso de que esta condición no se cumpla, el potenciómetro cuenta con compensador de temperatura, pero se debe tomar la temperatura con un termómetro calibrado.

En un vaso de precipitado se vacía un volumen de 50 mL de cada muestra, se agrega una barra de agitación y se pone en una parrilla de agitación. Se introduce el electrodo en la muestra de manera que no toque el fondo para permitir la agitación. Esta medición se repite con otro volumen igual de muestra. Las lecturas no deben diferir por más de 0.1 unidades de pH. Finalmente, se registran y anotan los valores del pH junto con la temperatura de las muestras.

CONTROL DE CALIDAD

Para una adecuada medición del pH se recomienda la siguiente secuencia de análisis:

- 1) Calibrar el equipo en el intervalo de medición adecuado
- 2) Leer el lote de muestras
- 3) Leer una muestra por duplicado por cada 10 muestras
- 4) Leer una solución amortiguadora de pH conocido por cada 10 muestras, para verificar la calibración del potenciómetro
- 5) Terminar el análisis leyendo una solución amortiguadora de pH conocido

PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

Para evitar la contaminación cruzada de muestras, se debe enjuagar muy bien el electrodo con agua y secar. Las soluciones amortiguadoras deben mantenerse en refrigeración para evitar el crecimiento biológico.

INTERFERENCIAS

Los errores debidos al sodio a niveles de pH mayores de 10 pueden ser reducidos o eliminados utilizando un electrodo para bajo error en sodio, el cual puede funcionar a temperaturas elevadas y medir valores de pH superiores a 10.

Las variaciones de la temperatura pueden causar errores en la medición por lo que siempre se debe indicar la temperatura a la cual se ha medido el pH.

Puede haber errores de lectura si el electrodo se recubre con algún material grasoso que no se remueva fácilmente con los enjuagues, por lo que el electrodo se puede limpiar con detergente y enjuagar varias veces con agua. También se recomienda dejarlo remojar en una solución 1:10 HCl, de tal forma que la tercera parte baja del electrodo esté sumergido, y después enjuagar con agua en abundancia.

DETERMINACIÓN DE DUREZA

CAMPO DE APLICACIÓN

Este procedimiento complementario es útil para todos los ensayos de toxicidad que requieran medir la dureza en muestras de agua naturales, residuales y residuales tratadas.

DEFINICIONES

Dureza: concentración total de iones de calcio y magnesio expresada como su equivalente en carbonato de calcio (CaCO_3).

MATERIAL

Matraces Erlenmeyer de 250 mL, pipetas volumétricas de diferentes capacidades clase A, bureta de 25 o 50 mL clase A, vasos de precipitado y matraces aforados de diferentes volúmenes.

EQUIPO

Balanza analítica con precisión de 0.1 mg.

REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados deben ser grado reactivo analítico. El agua utilizada debe ser deionizada; cloruro de amonio (NH_4Cl); hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH); EDTA de magnesio; EDTA de sodio; indicador negro de eriocromo T (sal sódica del ácido 1-(1-hidroxy-2-naftilazo)-5 nitro-2 naftol- 4 sulfónico) (mezcla seca pulverizada); clorhidrato de hidroxilamina (NH_2OHHCl); cloruro de sodio (NaCl); carbonato de calcio (CaCO_3); ácido clorhídrico (HCl); rojo de metilo.

SOLUCIÓN AMORTIGUADORA

Puede prepararse por cualquiera de los procedimientos siguientes:

- 1) Disolver 16.9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 143 mL de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH), agregar 1.25 g de sal de EDTA de magnesio y diluir a 250 mL con agua
- 2) En ausencia de la sal de magnesio de EDTA, disolver 1,79 g de la sal disódica de EDTA y 0,78 g de $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ o 0,644 g de $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de agua destilada. Disolver 16.9 g de NH_4Cl en 143 mL de NH_4OH concentrado. Mezclar ambas soluciones y aforar a 250 mL con agua. Esta solución debe guardarse en un recipiente de plástico o de vidrio resistente, herméticamente cerrada para evitar pérdida de NH_3 o entrada de CO_2 . Debe renovarse mensualmente o cuando al añadir 1 o 2 mL a la muestra el pH sea menor de 10.0 ± 0.1 .

SOLUCIÓN VALORADA DE EDTA

Pesar 3.723 g de EDTA de sodio, disolver en agua destilada y aforar a 1 L.

INDICADOR DE ROJO DE METILO

Disolver 0.1 g de sal de sodio de rojo de metilo y diluir a 100 mL con agua

SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO 1:1

Mezclar un volumen de ácido clorhídrico concentrado con un volumen igual de agua.

SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE AMONIO 3N

Diluir a 1 L de agua 240 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH).

SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE CALCIO

Secar el carbonato de calcio anhidro (CaCO_3) en polvo (bajo en metales pesados, álcalis y magnesio) a 200 °C durante toda la noche. Pesar 1.0 g de carbonato de calcio en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y agregar poco a poco, solución de ácido clorhídrico 1:1 hasta que todo el carbonato se disuelva. Agregar 200 mL de agua y hervir por unos minutos para eliminar el CO_2 . Enfriar y agregar unas cuantas gotas del indicador rojo de metilo. Ajustar a un color intermedio anaranjado, por adición de hidróxido de amonio 3N o ácido clorhídrico 1:1. Aforar a un litro en un matraz aforado. Esta solución es equivalente a 1.0 mg de CaCO_3 por 1.0 mL.

PROCEDIMIENTO

VALORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE EDTA

Para valorar la solución de EDTA se deben tomar 10 mL de la solución estándar de carbonato de calcio y diluirlos a 50 mL con agua en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente, se agregan de 1 a 2 mL de la solución amortiguadora para llevar la solución a un pH de 10 ± 0.1 . Luego se adicionan de 1 a 2 gotas o una cantidad adecuada del indicador en polvo de negro de eriocromo T y se titula lentamente con la solución de EDTA, empleando agitación continua hasta observar un vire a color azul. La titulación se debe repetir al menos tres veces para calcular el factor F.

CÁLCULO DEL FACTOR F

Para calcular el factor F se utiliza la siguiente fórmula:

$$F = \frac{\text{CaCO}_3 \text{ (mg) en la solución titulada}}{\text{Volumen de la solución de EDTA empleada en la titulación}}$$

DETERMINACIÓN DE DUREZA

Primero se deben tomar 50 mL de muestra o una alícuota de la muestra llevada a 50 mL con agua deionizada. Se ajusta el pH a 10 ± 0.1 de la muestra, adicionando el volumen necesario de solución amortiguadora (generalmente de 1 a 2 mL) y luego se agregar una cantidad adecuada de negro eriocromo T (0.2g). Se titula con la solución de EDTA valorada 0.01 M, agitando constantemente hasta que desaparezcan los últimos matices rojizos. Al final se añaden las últimas gotas a intervalos de 3 a 5 segundos hasta observar el color azul.

EXPRESIÓN DE RESULTADOS

El cálculo de la dureza total se determina utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Dureza total de CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = \frac{(A-B) * 1,000 * C}{d}$$

donde:

A = mL de solución de EDTA gastados en la titulación.

B = mL de solución de EDTA gastados en la titulación del blanco.

C = factor obtenido en la valoración de la solución de EDTA.

D = mL de muestra utilizados.

CONTROL DE CALIDAD

Las muestras deben ser analizadas por duplicado.

INTERFERENCIAS

El EDTA forma complejos con hierro, manganeso, cobre, zinc, plomo, cobalto, níquel, bario, estroncio y algunos otros metales. En la titulación de calcio y magnesio, los estados altos de oxidación del manganeso reaccionan rápidamente con el indicador para formar productos de oxidación incoloros.

En presencia de aluminio en concentraciones mayores a 10 mg/L, el color azul que indica el punto final de la titulación puede aparecer y en poco tiempo después puede regresar a rojizo.

La materia orgánica coloidal o en suspensión también puede interferir en el punto final.

MEDIDAS DE SEGURIDAD

Cuando se trabaje con cualquiera de los compuestos químicos descritos en este procedimiento, se debe usar equipo de seguridad como bata, guantes de látex y lentes de seguridad

BIBLIOGRAFÍA

NMX-AA-008-SCFI-2000 Determinación de pH en Agua.

NOM-AA-072-SCFI-2001. Determinación de Dureza Total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

American Public Health Association (APHA). 1998. Standard Methods for the Examination of water. Vigésima edición. American Public Health Association, EE.UU.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2002. Método 9040 C. Medición electrométrica de pH Revisión 3, Agosto 2002.