

	MÉTODO ANALÍTICO DUREZA CÁLCICA: VOLUMÉTRICO CON EDTA, SM 3500 Ca B.	
	Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá	
	Código: D.7.2-16	Versión: 08
	Revisó: Subdirector de Planeación y O.T.	Aprobó: Director General (E).
	Fecha: 09 de Julio de 2025	Fecha: 09 de Julio de 2025
	Resolución: 100-03-10-23-1338-2025	Páginas: 1 de 5

1. DESCRIPCIÓN

Las sales de calcio contribuyen a la dureza total del agua. Los tratamientos químicos de ablandamiento del agua o intercambio iónico reducen la concentración del calcio y la dureza. El contenido de calcio en el agua potable puede ir de cero a varios cientos de miligramos por litro dependiendo de la fuente y tratamiento.

2. ALCANCE

Este método aplica para el análisis mediante técnica titulométrica para la determinación de la dureza debida a las sales de calcio en aguas: subterráneas, superficiales, recreacional y residuales; con un rango de trabajo comprendido entre 6 - 250 mg/L CaCO_3 .

3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

3.1. Principio

Cuando el EDTA (ácido entilen diamino tetraacético o sus sales) se añade al agua que contiene calcio y magnesio, éste se combina primeramente con el calcio. El calcio puede determinarse directamente, usando EDTA, cuando el pH es suficientemente alto para que el magnesio precipite como hidróxido, y se usa un indicador que reaccione únicamente con el calcio. Varios indicadores cambian de color cuando todo el calcio ha formado complejo con el EDTA a un pH entre 12 y 13.

3.2. Interferencias

Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales débiles o provocando consumo de EDTA. Las materias orgánicas coloidales también pueden interferir en el punto final, se eliminan mediante evaporación de la muestra por secado al baño de vapor y calentamiento. La alcalinidad también puede interferir en la determinación de la dureza, se recomienda que para alcalinidades mayores o iguales a 300 mg/L se realicen una digestión previa durante un (1) minuto a la muestra o alícuota antes de la titulación.

4. TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO

Se almacena en recipiente de vidrio o plástico, la cantidad mínima son 100 mL, si no se analiza inmediatamente se lleva a pH <2 con HNO_3 , refrigere a 4°C, puede almacenarse hasta por 6 meses.

5. MATERIALES Y EQUIPOS

- Titulador automático Metrohm.
- Vidriería volumétrica en general.
- Balanza analítica.
- Plancha de calentamiento.
- Transferpietas Brand (1-10 ml).
- Transferpietas Brand (0.1-1.0 ml).

6. REACTIVOS

- Solución titulante: (Na_2EDTA) = 0,01 mol/L. 3,723 g de EDTA se disuelven en agua destilada y se lleva a un litro.
- Carbonato de calcio (1000 mg/L): Pesar 1gr de polvo de CaCO_3 anhidro en un matraz de 500 mL. Colocar un embudo en el cuello del matraz y añadir poco a poco HCl 1:1 hasta la disolución total del CaCO_3 . Añadir 200 ml de agua destilada y hágase hervir durante unos minutos (3-5) para expeler el CO_2 . Enfriar y añadir unas gotas de indicador de rojo de metilo y ajustar a color naranja intermedio por adición de NH_4OH 3N o HCl 1:1, según se requiera. Transferir cuantitativamente a un balón y diluir hasta 1000 mL con agua destilada. 1 mL= 1,0 mg de CaCO_3 .
- Murexida: Pese 200 mg de murexida y mézclelos con 100 g de cloruro de sodio, moler en una cápsula de porcelana hasta obtener una mezcla homogénea.

7. PROCEDIMIENTO

7.1. Alistamiento del equipo

- Ingreso de la muestra al laboratorio, se agita vigorosamente, sino se va a realizar inmediatamente se fija la muestra.
- Verificar estado del titulador automático.
- Enjuagar la bureta, retirar burbujas del compartimiento de 20 mL si es necesario, todas las titulaciones se realizan con el titulador Metrohm de manera manual teniendo en cuenta sus respectivos indicadores.

7.2. Procesamiento de muestra

- Tomar una alícuota de 50 ml de muestra o una porción diluida a 50 ml, regularle el pH en un rango de 12 a 13 con NaOH 1N; agregar una pizca del

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-16	Versión: 08	Página: 2 de 5

indicador (murexida), titular con EDTA 0,01N hasta el viraje de rosa a morado. No demorar más de 5 minutos entre la adición de la murexida y el final de la titulación.

- Retirar bureta, lavarla con abundante agua destilada y llevarlos a su respectivo émbolo.
- Agregar los residuos al tanque de desechos.

7.3. Pretratamiento para muestras residuales y/o contaminadas

- Para muestras residuales y/o contaminadas se debe hacer una digestión con ácido nítrico de la siguiente manera: Tomar 50 ml de muestra o una porción diluida a 50ml, adicionar 5 ml de HNO_3 y evaporar hasta un volumen de 10 a 20 ml, si la muestra no se ha tornado transparente y ligeramente coloreada, adicionar más HNO_3 y volver a digerir con la precaución de no dejar secar la muestra. La digestión se hace perceptible cuando la solución se torna transparente y ligeramente coloreada.
- Posteriormente dejar enfriar la muestra y si se requiere determinar calcio disuelto filtrar esta. Adicionar el filtrado a un balón aforado de 100 ml y diluir, de esta manera la muestra estará lista para analizarla aplicando el método completo de análisis.

8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

$$\text{mg Dureza Ca/L} = (\text{A} \times \text{B} \times 1000) / \text{ml de muestra}$$

Donde;

A: ml de titulante gastados para la titulación.

B: mg CaCO_3 equivalentes a 1,0 ml de EDTA.

A los patrones se les debe restar el blanco.

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 $> 1/2$ del límite de cuantificación.
- Analizar un patrón equivalente al límite de cuantificación. % Error aceptado $\leq 30\%$.

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-16	Versión: 08	Página: 3 de 5

- Analizar un patrón de 25 mg/L. % Error aceptado $\leq 15\%$.
- Analizar un patrón de 200 mg/L. % Error aceptado $\leq 15\%$.
- Analizar una muestra por duplicado. RPD $\leq 20\%$.
- Verificar la estandarización del EDTA con el CaCO_3 , la diferencia no debe ser mayor del 10% del valor verdadero.
- Analizar una muestra enriquecida por duplicado. RPD $\leq 20\%$; % Recuperación aceptado $\leq 70-130\%$.

En la casilla de pH de la captura de datos se debe anotar el pH medido luego de adicionarle la solución de NaOH y la pizca de murexida, esto se hace cada vez que se analice una muestra.

10. MANTENIMIENTO

En general se trata de la limpieza de la bureta y de la buena maceración al realizar el murexida.

11. BIBLIOGRAFÍA

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. In: Lipps Wc, Braunt-Howland Eb, Baxter Te. Eds. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 24th Ed. Washington Dc: APHA PRESS;2023. Sección, SM 3500 Ca B.

12. CONTROL DE CAMBIOS

Fecha	Resolución	Versión	Detalle
09/06/2016	300-03-10-23-0649	01	Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-16: MÉTODO ANALÍTICO DUREZA CÁLCICA: VOLUMÉTRICO CON EDTA, SM 2340 C.
05/10/2016	300-03-10-23-1303	02	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	03	Se cambia la periodicidad de la verificación del titulante y la periodicidad del análisis de muestras adicionadas. Se corrige nombre del método a D-5.4-16: MÉTODO ANALÍTICO DUREZA CÁLCICA: TITUMÉTRICO CON EDTA, SM 3500 Ca B. Se modifica el lugar de la captura del pH inicial en el formato de registro del método.
15/08/2018	300-03-10-23-1436	04	De acuerdo al Standard Methods Ed.23 de 2017 se especifican los siguientes cambios: Se hace ajuste en la sección INSTRUMENTAL Y EQUIPOS, donde se mencionan otros elementos usados. Se agrega en la sección de REACTIVOS el listado de reactivos usados en el ensayo. Se agrega en la sección PREPARACIÓN DE REACTIVOS la elaboración del preparado de murexida. En la sección PROCEDIMIENTO se especifica que para muestras contaminadas y/o residuales se debe hacer un pretratamiento de la muestra el cual se incluye.

			En la sección SEGUIMIENTO Y CONTROL, se cambió la periodicidad del seguimiento, se ajustó los criterios de aceptación del blanco. Además, se adicionó un estándar de seguimiento correspondiente al límite de cuantificación, así mismo, se cambió la concentración del estándar alto de 100 mg/L a 200 mg/L.
19/11/2019	300-03-10-23-1429	05	Se incluye en el documento la sección 2 - ALCANCE, así: "Este método aplica para el análisis mediante técnica titulométrica para la determinación de la dureza debida a las sales de calcio en aguas: subterráneas, superficiales, recreacional y residuales; con un rango de trabajo comprendido entre 6 - 250 mg/L CaCO ₃ ". Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-16 a D-7.2-16 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017.
16/11/2021	300-03-10-23-2356	06	Corrección en la redacción para la acción correctiva del blanco del método.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	07	Se actualiza el documento para la determinación de Dureza Cálcica de acuerdo con la metodología normalizada de Standard Methods 3500 Ca B de 2022, edición 24.
09/07/2025	100-03-10-23-1338	08	Se corrigió el año de publicación de la versión vigente de Standard Methods (2023).

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