



MÉTODO ANALÍTICO CÁLCIO: TITULOMÉTRICO CON EDTA, SM 3500 Ca B.

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá

Código: D-7.2-18

Versión: 07

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 4

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 calcio en aguas: superficiales, subterráneas y residuales; en un rango de trabajo comprendido entre 2 y 100 mg/L Ca.

3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

3.1 Principio

Cuando el EDTA (ácido etilen 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 MUESTRAS Y ALMACENAMIENTO

Se almacena en recipiente de vidrio o plástico, la cantidad mínima son 100 mL, si no se analiza inmediatamente se llevan a pH<2 con HNO₃, refrigerar a 4°C, puede almacenarse hasta por 6 meses.

5. MATERIALES Y EQUIPOS

- Titulador automático Metrohm.
- Vidriería volumétrica en general.
- Balanza analítica.
- Transferpipetas de 0,1-1,0 ml y de 1- 10ml.

6. REACTIVOS

- Solución titulante: $C_{(Na_2EDTA)} = 0,01 \text{ mol/L}$. 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

- 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.
- 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; agítese y añádase de 0.1 a 0.2 g del 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.
- 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 digestar 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

$$\text{mg Ca/L} = (\text{AxBx400.8}) / \text{ml de muestra}$$

Donde:

- A: ml de titulante gastados para la titulación.
 B: mg CaCO₃ equivalentes a 1,0 ml de EDTA.

Nota: 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 > a 1/2 al límite de cuantificación.
- Analizar un patrón equivalente al límite de cuantificación. % Error aceptado ≤ 30%.
 Analizar un patrón de 10,02 mg/L. % Error aceptado ≤ 15%.
- Analizar un patrón de 80,16 mg/L. % Error aceptado ≤ 15%.
- Analizar una muestra por duplicado. RPD ≤ 20%.
- Verificar la estandarización del EDTA con el CaCO₃, la diferencia no debe ser mayor del 10% del valor verdadero.
- Analizar una muestra enriquecida por duplicado. RPD ≤ 20%; % Recuperación aceptado ≤ 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. SM 3500 Ca B.

12. CONTROL DE CAMBIOS

| Fecha | Resolución | Versión | Detalle |
|------------|--------------------|---------|---|
| 11/08/2017 | 300-03-10-23-0990 | 01 | Aprobación inicial con código y nombre: D-5.4-19: MÉTODO ANALÍTICO CÁLCIO: TITULOMÉTRICO CON EDTA, SM 3500 Ca B. |
| 06/10/2017 | 300-03-10-23-01270 | 02 | Se modificaron los patrones de control de seguimiento interno del método. |
| 15/08/2018 | 300-03-10-23-1436 | 03 | De acuerdo al Standard Methods Ed.23 de 2017 se especifican los siguientes cambios: En la sección REACTIVOS se mencionó la lista de reactivos usados en el método. En la sección PREPARACIÓN DE REACTIVOS se especifica la preparación de la murexida. En la sección de seguimiento y control se modificó la periodicidad del seguimiento. Además, se modificó el criterio de aceptación del blanco, también se agregó la medición de un estándar del límite de cuantificación y se cambiaron las concentraciones de los estándares de seguimiento. |
| 19/11/2019 | 300-03-10-23-1429 | 04 | Se incluye en el documento la sección 2 – ALCANCE, así: "Este método aplica para el análisis mediante técnica titulométrica para la determinación de calcio en aguas: superficiales, subterráneas y residuales; en un rango de trabajo comprendido entre 2 y 100 mg/L Ca". Por otro lado, en la sección SEGUIMIENTO Y CONTROL se corrige criterio de aceptación del blanco. Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-19 a D-7.2-18 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017. |
| 16/11/2021 | 300-03-10-23-2356 | 05 | Corrección en la redacción para la acción correctiva del blanco del método. |
| 24/11/2023 | 300-03-10-23-2554 | 06 | Se actualiza el documento para la determinación de Calcio de acuerdo con la metodología normalizada de Standard Methods 3500 Ca B. de 2022, edición 24. |
| 09/07/2025 | 100-03-10-23-1338 | 07 | Se corrigió el año de publicación de la versión vigente de Standard Methods (2023). |

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