



MÉTODO ANALÍTICO DUREZA TOTAL: VOLUMÉTRICO CON EDTA, SM 2340 C.

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá

Código: D-7.2-23

Versión: 15

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 7

1. DESCRIPCIÓN

La dureza es una propiedad de las aguas, que se manifiesta por su capacidad para precipitar el jabón. El jabón es precipitado principalmente por los iones de calcio y magnesio presentes en la muestra. Químicamente, la dureza del agua es una propiedad causada por la presencia de cationes metálicos polivalentes y se manifiesta por su reacción con el jabón para formar precipitados y con ciertos aniones para formar incrustaciones; la dureza de las aguas naturales se debe principalmente a los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} . Otros cationes polivalentes pueden estar presentes en pequeñas cantidades, usualmente insignificantes.

La dureza se expresa en mg/L como CaCO_3 y la clasificación del agua en términos de dureza es la siguiente:

Tabla 1. Clasificación del agua.

mg/L	Tipo
0-75	Agua suave
75-150	Aqua poco dura
150-300	Aqua dura
Más de 300	Aqua muy dura

Los iones Al^{+3} y Fe^{+3} a veces se consideran como dureza, pero su solubilidad es tan limitada a los valores de pH naturales que sus concentraciones son despreciables. La dureza varía de un lugar a otro, se origina por contacto con el suelo de formación rocosa y en áreas donde la capa del suelo es gruesa y hay calizas presentes, por lo que refleja la naturaleza de las formaciones geológicas con las que ha tenido contacto.

2. ALCANCE

Este método aplica para el análisis mediante técnica titulométrica para la determinación de la dureza total debida a las sales de calcio y magnesio en aguas: subterráneas, superficiales, potables y residuales; con un rango de trabajo comprendido entre 8 - 250 mg/L CaCO_3 .

3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

3.1. Principio

Complexometría en Titrino: El ácido etilen-diamino.tetra-acético y sus sales disódicas, EDTA, forman quelatos solubles, poco disociados, cuando se adicionan a una solución que contiene cationes divalentes como Ca^{+2} y Mg^{+2} . Si a una solución acuosa que contenga iones calcio y magnesio a un pH de $10 \pm 0,1$ se añade una pequeña cantidad de colorante, como negro de eriocromo, la solución toma un color rojo vino; si se añade EDTA como titulante, los iones calcio y magnesio forman un complejo y cuando todos estos iones están incluidos en dicho complejo, la solución cambiará a azul, señalando el punto final de la titulación. Este método aplica para aguas potables, subterráneas, superficiales, lluvias, y lavado de fruta. La nitidez del punto final aumenta con los incrementos del pH, sin embargo, el pH no puede aumentar indefinidamente debido al peligro de la precipitación de carbonato de calcio o hidróxido de magnesio y porque la tinción cambia de color a pH alto. Se fija un límite de 5 minutos de duración para la titulación con el fin de reducir al mínimo la tendencia a la precipitación de CaCO_3 .

3.2. Interferencias

Algunos iones metálicos interfieren produciendo puntos finales débiles o provocando consumo de EDTA, se reduce añadiendo algunos inhibidores antes de la titulación. 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. En caso que el agua tenga iones de interferencia, se debería añadir un complejante adecuado para lograr un resultado neto y exacto del color en el punto final. Son satisfactorios los siguientes:

INHIBIDOR I: Ajústense las muestras ácidas a pH 6 O más con tampón de NaOH 0,1N. Añádanse 250mg de cianuro sódico (NaCN) en polvo. A continuación añádase buffer suficiente para ajustar el pH a $10 \pm 0,1$ Las soluciones que contengan este inhibidor deben drenarse con un chorro de agua en cantidad suficiente para asegurar que no quede ácido capaz de liberar ácido cianhídrico (HCN) tóxico volátil.

PRECAUCIÓN: El **NaCN** es extremadamente tóxico. Su empleo requiere la adopción de precauciones extraordinarias.

INHIBIDOR II: Disuélvanse 5,0 g de sulfuro sódico no anhidro ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o 3,0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada. La entrada de aire se evita con un tampón de goma fijado fuertemente. Este inhibidor se deteriora por oxidación del

aire y produce un precipitado sulfuro que oscurece el punto final cuando existen concentraciones apreciables de metales pesados.

TABLA 2. Concentraciones máximas de interferencias permitidas con diversos inhibidores*

Sustancia que interfiere	Concentración Max de interferencia mg/L	
	Inhibidor I	Inhibidor II
Aluminio	20	20
Bario	+	+
Cadmio	+	20
Cobalto	más de 20	0,3
Cobre	más de 30	20
Hierro	más de 30	5
Plomo	+	20
Manganoso (Mn ⁺²)	+	1
Níquel	más de 20	0,3
Estroncio	+	+
Zinc	+	200
Polifosfato	+	10

* Basado en una muestra de 25 ml diluida a 50 ml.

+ Titular como dureza.

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 llevan a pH<2 con HNO₃ o H₂SO₄, puede almacenarse hasta por 6 meses.

5. MATERIALES Y EQUIPOS

- Titulador automático Metrohm.
- Vidriería volumétrica en general.
- Balanza analítica.

6. REACTIVOS

- Solución titulante: C_(Na₂EDTA) = 0,01 mol/L. 3,723 g de EDTA se disuelven en agua destilada y se lleva a un litro.
- Solución reguladora (buffer): Consta de dos soluciones base.

- Solución 1: 644 mg de cloruro de magnesio o 780 mg de sulfato de magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) y 1,179 g de EDTA se disuelven en 50 ml de agua destilada.
- Solución 2: 16,9 g de cloruro de amonio se disuelven en 143 ml de hidróxido de amonio concentrado.

Se mezclan las soluciones 1 y 2, se diluyen a 250 ml y se almacena en frasco hermético para evitar vapores de amonio, estable por más de un mes.

- Indicador negro de eriocromo T: 0,5 g de colorante eriocromo negro, se mezcla en un mortero con 100 g de NaCl previamente secado a 100°C, se guarda en un lugar seco en un recipiente de vidrio.
- 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 $CaCO_3$.

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 teniendo en cuenta sus respectivos indicadores.
- Tomar un volumen de muestra, de tal manera que se requiera menos de 15 ml de EDTA en su titulación, diluir a 50 ml y luego agregar de 1 a 2 ml de solución buffer. Usualmente 1 ml será suficiente para obtener un pH entre 10 y 10,1.
- Titular manualmente con EDTA 0,01M hasta viraje a azul. La adición del titulante debe ser lenta y la muestra debe estar en continua agitación.
- Si no ocurre el viraje de rosa a azul probablemente se necesite la adición de un inhibidor o el cambio del indicador porque este se ha deteriorado.
- Retirar bureta, lavarla con abundante agua destilada y llevarlos a su respectivo émbolo.
- Agregar los residuos al tanque de desechos.

8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Dureza total [mg CaCO₃/L] = (A*B*1000)/ml de muestra

Dónde:

A: volumen (ml) gastados del Titulante.
B: mg CaCO₃ equivalente a 1 ml del titulante 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 patrón equivalente al límite de cuantificación. % Error aceptado ≤ 30%.
- Analizar un blanco, realizar una corrección del mismo si su resultado es > 1/2 al límite de cuantificación.
- Analizar un patrón de 50 mg/L. % Error aceptado ≤ 15% si es estándar de segunda fuente o ≤ 10% si es estándar primario.
- Analizar un patrón de 200 mg/L. % Error aceptado ≤ 15% si es estándar de segunda fuente o ≤ 10% si es estándar primario.
- Analizar una muestra por duplicado. RPD ≤ 20%.
- Verificar la estandarización del EDTA con el CaCO₃, la diferencia no debe ser mayor del 15%.
- Estandarizar el EDTA cada mes. En la casilla de observaciones de la captura de datos se debe anotar el pH medido luego de adicionarle la solución buffer y la pizca de eriocromo, 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 eriocromo.

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 2340 C.

12. CONTROL DE CAMBIOS

Fecha	Resolución	Versión	Detalle
12/10/2010	300-03-10-23-1426	01	Aprobación inicial con código y nombre D-5.4-28: MÉTODO ANALÍTICO TITULOMÉTRICO AUTOMÁTICO PARA DUREZA TOTAL.
25/06/2011	300-03-10-23-0686	02	Se cambió el nombre del documento y en el ítem de bibliografía se modificó el dato del "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 20 ed., New York, 1999" por la de "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. 21 ed. 2005". Dureza Total: Volumétrico con EDTA, SM 2340 C.
11/10/2013	300-03-10-23-1727	03	Se actualiza la referencia del Standard Methods Ed.22.
10/04/2014	300-03-10-23-0523	04	Se elimina tratamiento del agua destilada y se añade osmosis inversa. Se cambia tiempo de almacenamiento de la muestra a 15 días sin fijar y fijadas a 6 meses. Se incluye la fijación de muestras con HNO_3 o H_2SO_4 hasta $\text{pH} < 2$. Se incluyen interferencias basados en el Standard Methods. Se modifica la fórmula para el cálculo eliminando la resta del blanco. Se elimina el % de recuperación cuando se estandarice el EDTA ajustándose así al criterio de control de calidad 2020B del Standard Methods ed 22 y se agregan patrones por duplicado de 25 y 200 mg/L.
04/07/2014	300-03-10-23-0918	05	Se incluye la medición del pH para el análisis de la muestra y se precisa que el pH debe ser $10 \pm 0,1$.
04/05/2016	300-03-10-23-0486	06	Se incluye tratamiento previo para aguas residuales y contaminadas y se incluye la especificación de la anotación del pH para todas las muestras. A los patrones se les debe restar el blanco.
09/06/2016	300-03-10-23-0649	07	Se reforma todo el método ajustándolo completamente al Standard Methods Ed 22 sección 2340 C.
05/10/2016	300-03-10-23-1303	08	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	09	Se cambia la periodicidad de verificación del titulante. Se condiciona el porcentaje de error aceptado dependiendo de la fuente del patrón de control.
15/08/2018	300-03-10-23-1436	10	De acuerdo al Standard Methods Ed.23 de 2017 se especifican los siguientes cambios: En la sección de REACTIVOS se indicó la lista de reactivos usados en el ensayo según el SM. También, se adicionó en la sección de PROCEDIMIENTO el paso a paso para tratar las muestras; así como en la sección de CÁLCULOS se especificó la ecuación para el cálculo de la Dureza Total. Finalmente, en la sección de SEGUIMIENTO Y CONTROL se cambió el criterio de aceptación del blanco y se adicionó como control del método, el análisis de un estándar igual al límite de cuantificación, donde % E $\leq 30\%$.
19/11/2019	300-03-10-23-1429	11	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 total debida a las sales de calcio y

			<p>magnesio en aguas: subterráneas, superficiales, potables y residuales; con un rango de trabajo comprendido entre 8 - 250 mg/L CaCO₃".</p> <p>Se cambia la codificación del documento pasando de D-5.4-28 a D-7.2-23 de acuerdo a la nueva versión de la Norma – ISO/IEC 17025:2017.</p>
01/04/2020	300-03-10-23-0426	12	De acuerdo al método SM 2340 C como referencia base, se modifica en las secciones 8 y 9 lo relacionado con la porción de muestra a tomar para desarrollar el análisis.
16/11/2021	300-03-10-23-2356	13	Corrección en la redacción para la acción correctiva del blanco del método.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	14	Se actualiza el documento para la determinación de Dureza Total de acuerdo con la metodología normalizada de Standard Methods 2340 C de 2022, edición 24.
09/07/2025	100-03-10-23-1338	15	Se corrigió el año de publicación de la versión vigente de Standard Methods (2023).

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