

**INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE
LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO**

CONTENIDO

1.	OBJETIVO	2
2.	ALCANCE	2
4.	TERMINOS Y DEFINICIONES	2
5.	REFERENCIA NORMATIVA/DOCUMENTOS REFERENCIALES	2
6.	CONDICIONES GENERALES/POLITICAS DE OPERACIÓN	2
6.1.	ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL	2
6.2	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	3
6.2.1	MATERIALES	3
6.2.2	EQUIPOS	3
6.2.3	REACTIVOS.....	3
	PREPARACIÓN DE REACTIVOS	3
6.3	PATRON DE REFERENCIA	4
6.4	ESTANDARIZACION	4
	INTERFERENCIAS POR MATERIA ORGÁNICA	5
	CONTROLES PREVIOS.....	5
7	DESARROLLO	7
7.1	FUNDAMENTO TECNICO	7
7.2.1	TOMA, PRESERVACIÓN, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRA.....	7
7.3	RANGO DE DETERMINACIÓN.....	8
	PROCEDIMIENTO DE ANALISIS.....	8
6.4.1.	TITULACIÓN DE LA MUESTRA.....	8
8	CALCULOS	8
9	FORMATOS PARA REGISTRO DEL PROCESO ANALITICO Y DE LOS RESULTADOS.....	9

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

1. OBJETIVO

Determinar la dureza total de una muestra de agua expresada en mg de carbonato de calcio (CaCO_3) por litro, por el método titulométrico EDTA SM 2340 C.

2. ALCANCE

Este método de análisis aplica a muestras de aguas superficiales, residuales e industriales, lluvias y subterráneas.

3. RESPONSABLES

La ejecución del presente procedimiento es responsabilidad en orden decreciente de la dirección técnica, los analistas de laboratorio y los auxiliares técnicos.

4. TERMINOS Y DEFINICIONES

Dureza: Se denomina dureza del agua a la concentración de compuestos minerales que hay en una determinada cantidad de agua, en particular sales de magnesio y calcio.

EDTA: Ácido Etilendiaminotetraacético

DT: Dirección Técnica

SM: Standar Methods

5. REFERENCIA NORMATIVA/DOCUMENTOS REFERENCIALES

NTC-ISO/IEC 17025:2005, Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Determinación de Dureza total. Método titulométrico EDTA SM 2340 C. Métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales - APHA-AWWA-WEF. Edición 23 (2017). p 2-48 a p 2-50.

6. CONDICIONES GENERALES/POLITICAS DE OPERACIÓN

6.1. ASPECTOS DE SALUD Y SEGURIDAD LABORAL

Antes de iniciar el análisis revisar instructivo para el aseguramiento de la calidad de los ensayos en el laboratorio de aguas de la Universidad del Quindío M.EDS-04.LA.INT.14. Utilizar como protección personal delantal de laboratorio, guantes de nitrilo, monogafas. Adicionalmente conocer las Hojas de seguridad de los productos Químicos manejados, y mantenerlas al alcance de todo el personal del Laboratorio de Aguas.

Para esta técnica es necesario utilizar la máscara a de protección respiratoria para la manipulación los reactivos empelados en la técnica.

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

6.2 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

6.2.1 Materiales

El material volumétrico utilizado para medición en este método debe ser de clase A con certificado de calibración y/o verificado de acuerdo con el procedimiento de verificación de material volumétrico M.EDS-04.INT.01.02 .

- Transferpipeta (vol. 100-1000 mL y 1-10 mL)
- Pipetas Aforadas tipo A (Vol. 50 mL)
- Balones Aforados Tipo A 250 mL ,50 mL, 1000 mL
- Vasos de precipitados 100 mL
- Frasco lavador
- Espátula
- Macropipeteador

6.2.2 Equipos

Los equipos deben ser verificados y/o ajustados de acuerdo con el instructivo correspondiente. Registrar los resultados en el formato de verificación correspondiente M.EDS-04.F.05 Consecutivo de informes de comprobación del método.

- Tituladores automáticos
- Nevera
- Balanza Analítica
- Agitador
- Equipo Desionizador
- Estufa
- Potenciómetro
- Termohigrómetro

6.2.3 Reactivos

- Estándar de Carbonato de Calcio 1000 mg/L (trazable)
- Cloruro de Amonio (NH_4Cl)
- Hidróxido de amonio (NH_4OH)
- Ácido Etilendiaminotetraacético – EDTA
- Negro de Eriocromo T
- Hidróxido de Sodio (NaOH) (Digestión)
- Ácido Clorhídrico (HCl) (Digestión)
- Sal de Magnesio de EDTA

Preparación de Reactivos

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

- **Solución Buffer:** Disuelva 16,9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 143 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) concentrado, adicionar 1,25 g de sal de magnesio de EDTA y diluir hasta 250 mL con agua desionizada.
Conserve esta solución en un recipiente plástico o de vidrio borosilicato, durante un período no superior a un mes. Tape herméticamente para evitar pérdidas de amoníaco (NH_3) o captura de dióxido de carbono (CO_2). Se prescindirá del tampón cuando, al añadirse 1 ó 2 mL a la muestra, éstas no puedan producir un pH de 10.0 ± 0.1 en el punto final de la titulación.
- **Estándar de EDTA 0.01M (Titulante):** Pesar 3,723 g de etilendiaminotetracetato disódico dihidrato, grado reactivo analítico, también llamado (etilenedinitrilo) sal disódica del ácido tetracético (EDTA), y disolverlo en agua desionizada hasta 1000 mL. Valorar con una disolución de carbonato de calcio. El titulante extrae cationes productores de dureza de los recipientes de vidrio blando, por lo que debe conservarse en frascos de polietileno (preferible) o de vidrio borosilicato.
- **Negro de eriocromo T:** Adicionar una pizca del sólido a la muestra a titular.

Los indicadores pueden utilizarse en forma de polvo seco siempre que se tenga cuidado en evitar su exceso. Existen en el mercado mezclas secas de esos indicadores y una sal inerte. Si el cambio de color de punto final de esos indicadores no es neto y diferenciado por lo general, eso significa que se requiere un complejante apropiado.)

- **Hidróxido de Sodio, NaOH, 1N y 6N (para neutralización)** (Digestión): NaOH 6N: disolver 240 g de NaOH perlas en agua destilada y diluir a 1L. NaOH 1N: preparar por dilución del NaOH 6N.

6.3 PATRON DE REFERENCIA

Patrón de referencia solución de Carbonato de Calcio 0,01M (1000 mg/L): Pesar 1,0 g de carbonato de calcio anhidro (CaCO_3) patrón primario en polvo; bajo en metales, álcalis y magnesio, llevar a un Erlenmeyer y adicionar lentamente HCl 1N, mediante el uso de un embudo, hasta dilución total del CaCO_3 . Inmediatamente adicionar 200 mL de agua destilada; hervir por unos minutos para expulsar el CO_2 . Enfriar y añadir unas gotas del indicador rojo de metilo y ajustar color naranja intermedio con adición de hidróxido de amonio (NH_4OH) 3N o HCl 1N según se requiera. Transvasar a un balón aforado y completar a 1000 mL con agua desionizada. 1 mL = 1,0 mg de CaCO_3 .

Estándar de Carbonato de Calcio 50 mg/L (1000 mg/L): Medir 2,5 mL de la solución de carbonato de calcio 0,01M y aforar a 50 mL con agua desionizada.

La preparación de los reactivos se registra en el formato "M.EDS-04. LA.F.03 Preparación de reactivos"

6.4 ESTANDARIZACION

- **Solución EDTA 0,01M:** Tomar una alícuota de 10 mL de la solución de estándar de Calcio con pipeta volumétrica, adicionar 1mL de buffer ($\text{pH } 10 \pm 0,1$) y una pizca de indicador Negro de eriocromo T en un erlenmeyer, titular con la solución de EDTA 0,01M lentamente hasta viraje de color de la solución rosado hasta coloración azul. Realizar el procedimiento por triplicado, determinar la concentración del EDTA.

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

- **Calculo de estandarización**

$$N = \frac{C \times T}{G}$$

Donde:

N= mg de CaCO₃ equivalentes a 1000 mL de EDTA

C= mg/L de CaCO₃ de la solución estándar

T =mL de solución de carbonato de calcio tomados para la titulación

G = volumen gastado en ml de EDTA utilizados en la valoración

La información resultante de este proceso se registra en el “M.EDS-04.LA.F.04 Estandarización de reactivos”

6.5. CONDICIONES AMBIENTALES REQUERIDAS

Las condiciones ambientales no son críticas para la ejecución de este ensayo, Sin embargo se deben de tener en cuenta en la utilización de los equipos de medición.

6.6 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Interferencias por materia orgánica

Las materias orgánicas coloidales o en suspensión pueden interferir en el punto final de la titulación con EDTA. Elimine esta interferencia mediante digestión de 50 mL de la muestra con 2,5 mL HNO₃ casi hasta sequedad, filtre (si es necesario) y lleve a volumen con agua ultra pura. En muestras con matriz compleja (alto contenido de sólidos, color alto, etc.) evapore la muestra por secado en baño de vapor (baño maría) y luego calentamiento en mufla a 550°C hasta que se produzca la oxidación completa de la materia orgánica; diluya el residuo en 20 mL de HCl 1N, neutralice a pH 7 con NaOH 1N y complete hasta 50 mL con agua destilada, enfríe a temperatura ambiente y continúe con el procedimiento general.

Se puede reemplazar la mufla utilizando una estufa y llevar la solución hasta casi sequedad y seguir con el procedimiento.

Tener precaución con las capsulas que se utilizan teniendo en cuenta de que al calentarse pueden desprender carbonatos y afectar la medición final.

6.7 LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

CONTROLES PREVIOS

- Agua desionizada para preparación de estándar y soluciones de trabajo con una conductividad eléctrica menor a 1 uS/cm a 25°C.
- Solicitar al proveedor el Certificado de calidad de la solución estándar de Calcio.
- Verificación de condiciones ambientales (termo higrómetro), nevera, balanza, potenciómetro.

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

Antes de proceder a la titulación se deben tener en cuenta las siguientes observaciones:

- Utilícese la digestión con ácido nítrico como tratamiento para muestras de aguas contaminadas y residuales.
- La titulación debe hacerse sobre una superficie blanca y/o que permita visualizar el punto final de la reacción.

Precaución en la Titulación:

- Realizar la titulación a temperatura ambiente, teniendo en cuenta de que el cambio de color se hace demasiado lento cuando la temperatura de la muestra se acerca a la temperatura de congelación.
- La descomposición del indicador llega a constituir un problema cuando se emplea agua caliente.
- El pH especificado puede producir un ambiente propicio para la precipitación CaCO_3 , por ello se debe completar la titulación en un tiempo menor a 5 minutos para minimizar esta tendencia ($\text{pH } 10 \pm 1$).

6.8 CONTROLES Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

Las prácticas de control de calidad se consideran parte integral de cada método, para este método se incluye la siguiente Tabla 2.

Tabla 1. Control de calidad necesarios para la técnica de dureza

Calibración o Estandarización	Muestra Control (QCS)	Blanco del Método (MB)	Blanco Fortificado (LFB)	Duplicado
x	x	x	x	x

Tomados del SM Tabla 2020: II

Para aquellos valores que sean inferiores al Límite de cuantificación de método se informara “<LCM mg/L” (valor a definir después de haber realizado análisis estadístico). La dirección técnica del laboratorio revisa la información consignada en los registros y autoriza para el procesamiento de informes.

Por cada lote de 20 muestras o menos se deben realizar los siguientes controles:

Antes de iniciar el análisis:

- Blanco con agua desionizada
- Carta de control, con estándar de material certificado de Carbonato de Calcio 50 mg/L

Estos estándares se grafican en las cartas de control del método (M.EDS-04.LA.F.02)

- Estándar de Carbonato de calcio preparado de segunda fuente de 110 mg/L; evaluar la recuperación del estándar.

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

Junto con el lote de muestras:

Analizar un duplicado de una muestra escogida aleatoriamente para evaluar la diferencia porcentual relativa (RPD).

El analista encargado del análisis evaluará los resultados y tendencias de las cartas de control, patrones, duplicados y blancos, en caso de observar alguna tendencia y/o variación avisará a la dirección técnica quien documentará y tomará las medidas que sean necesarias cuando se encuentre alguna situación que lo amerite, tal como se establece en el instructivo de Aseguramiento de la calidad (M.EDS-04.LA.INT.14)

7 DESARROLLO

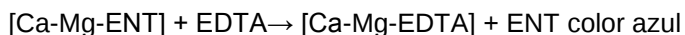
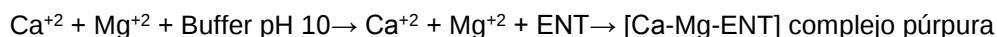
7.1 FUNDAMENTO TECNICO

La dureza es una propiedad de las aguas que se manifiesta por su capacidad para precipitar jabón, el cual es precipitado principalmente por iones de calcio y magnesio presentes en diferentes muestras.

El ácido etilendiaminetetracético y su sal sódica (EDTA) forman un compuesto de coordinación soluble cuando se adicionan a una solución de ciertos cationes metálicos. Al adicionar una pequeña cantidad de indicador de negro de eriocromo T a una solución que contiene iones calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2}) a un pH de 10 ± 0.1 , la solución toma un color rojo vino tinto, y adicionando una solución de EDTA como titulante los iones de calcio y magnesio formaran un complejo. Cuando todo el calcio y el magnesio forman dicho complejo la solución cambiara del rojo vino tinto a azul, indicando el punto final de la titulación.

La nitidez del punto final se incrementa con el pH; sin embargo, el pH no puede incrementarse indefinidamente porque probablemente se precipite el carbonato de calcio (CaCO_3) o el hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), además el indicador cambia de color a un pH alto.

Reacciones



7.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGIA ANALITICA

7.2.1 TOMA, PRESERVACIÓN, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRA

Tomar un volumen de aproximadamente 100 mL de muestra en un frasco de vidrio o en recipientes de plástico (polietileno o equivalentes) debidamente lavados y enjuagados. La preservación de la muestra se hace agregando $[\text{HNO}_3]$ hasta un pH < 2 . Esta preservación debe realizarse en el momento de la toma de muestra. Para muestras compuestas, cada alícuota debe mantenerse a 4°C hasta que se complete la composición y su posterior preservación con HNO_3 . Las muestras deben ser analizadas lo más pronto posible después de su recolección. El almacenamiento máximo recomendado para estas muestras es de 6 meses. Mantenga la muestra refrigerada a $4 \pm 2^\circ \text{C}$. En el momento del análisis se debe dejar llevar la muestra hasta temperatura ambiente.

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

Las muestras se rotulan en el M.EDS-04.LA.F.05 Rótulo de Muestras, mediante un código único el cual será su identificación durante su permanencia en el laboratorio de acuerdo a la información registrada en el M.EDS-04.LA.F.06 Registro de Ingreso de muestra.

7.3 INTERVALO DE DETERMINACIÓN

Este método es aplicable a aguas superficiales y residuales tanto domesticas como industriales, 6 mg/L CaCO_3 a 300 mg/L CaCO_3 , usando 50 mL, si al consumir 15 mL del EDTA no se ha llegado al punto final de la valoración se debe usar menos cantidad de muestra (25 mL o 10 mL) para analizar durezas mayores.

7.4 PROCEDIMIENTO DE ANALISIS

7.4.1. Titulación de la muestra

1. Medir 50 mL de la muestra
2. Adicionar 1 – 2 mL de Solución amortiguadora. Usualmente 1 mL es suficiente para alcanzar un pH de 10,0 $\pm$ 0,1.
3. Adicionar una pizca de negro de eriocromo
4. Agitar
5. Titular con EDTA 0,01 M, agitando continuamente hasta que desaparezcan los últimos matices rojizos.
6. Añadir las últimas gotas de EDTA con intervalos de 3 s a 5 s. En el punto final la muestra cambia de color rojizo a azul.
7. Registre el volumen gastado para la titulación que aparece en el display de la bureta digital en el formato de datos primarios M.EDS-04. LA.F.01 Registre el resultado con tres cifras significativas.

Se pasa un blanco, un estándar de 50 mg/L patrón primario, un estándar de segunda fuente de 110 mg/L, y una muestra por duplicado con cada lote de muestras. Los resultados se comparan con los valores de referencia y límites de aceptación, cuando los resultados no se encuentren dentro del rango de los límites se debe revisar el procedimiento y repetir el análisis.

8 CALCULOS

$$\text{Dureza Total CaCO}_3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{A \times B \times 100 \times 1000}{V}$$

Dónde:

- A:** Volumen total gastado de EDTA en (mL)
B: mg CaCO_3 equivalente a 1mL de EDTA.
100: peso equivalente (mg/eq-g) de CaCO_3 mg/L
1000: factor de conversión de g a mg.
V: Volumen de la muestra en mL.

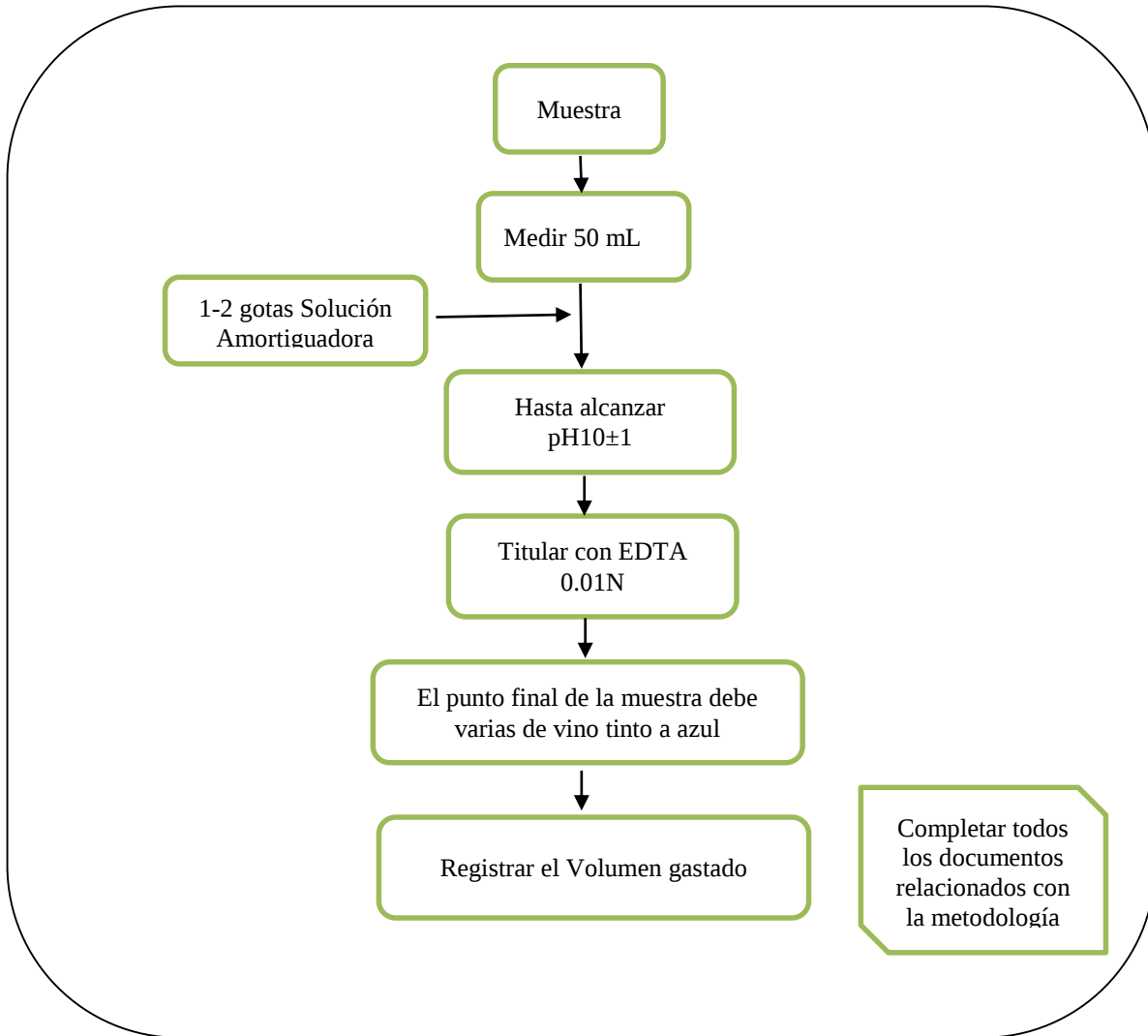
Los resultados obtenidos se registran en el M.EDS-04.LA.F.01 Registro datos primarios ensayos fisicoquímicos

INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

9 FORMATOS PARA REGISTRO DEL PROCESO ANALITICO Y DE LOS RESULTADOS

M.EDS-04.LA.F.01 Registro datos primarios ensayos fisicoquímicos
M.EDS-04.LA.F.02 Carta de control del método
M.EDS-04.LA.F.03 Preparación de reactivos
M.EDS-04.LA.F.04 Estandarización de reactivos
M.EDS-04.LA.F.05 Rótulo de Muestras
M.EDS-04.LA.F.06 Registro de Ingreso de muestras

10. FLUJOGRAMA



INSTRUCTIVO PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN EL LABORATORIO DE AGUAS DE
LA UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO

Elaboró: Luis Alfonso Salazar Guerrero-Analista Lina Marcela León Gallón Dirección Técnica	Revisó: Diana Milena Cardona Lindo- Profesional Apoyo Acreditación de Laboratorios	Aprobó: Luis Fernando Polanía Obando – Vicerrector de Extensión y desarrollo Social
<u>Fecha:</u> 2019/10/24	<u>Fecha:</u> 2020/02/13	<u>Fecha:</u> 2020/02/20