

3107UY

Determinación de Calcio en aguas naturales
y efluentes industriales.



Método titulométrico con EDTA

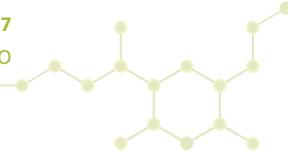
Elaborado - M. Menéndez

Modificado - E. Rodó

Revisado - S. Azambuya, Jefe Sección Físico-Químico

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de calcio en aguas naturales y efluentes industriales. El límite de cuantificación es de 10 mg/L.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Instructivos de uso de balanzas (INE 15, INE 16)
- 2.6. Ruta de análisis (RFQ 08)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. La dureza de calcio corresponde a la concentración de calcio expresada como carbonato de calcio, en mg/L.
- 3.2. Los iones calcio y magnesio forman complejos estables con etilendiaminotetra-acetato disódico (EDTA). Si el pH es suficientemente alto (12 a 13) como para que el magnesio precipite como hidróxido, el calcio puede ser determinado directamente. El punto final de la titulación es detectado por el viraje de color del indicador “Murexida”, el cual presenta un color rosado en presencia de calcio y un color púrpura cuando todo el calcio se encuentra formando un complejo con EDTA.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad, guantes y túnica.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. En muestras conteniendo fósforo en concentraciones mayores a 50 mg/L, no se puede utilizar éste método para la determinación de calcio. El estroncio y el bario presentan interferencia positiva con este método y la alcalinidad en un exceso de 300 mg/L puede causar un punto final erróneo.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar 500 mL de la muestra en envase de vidrio o plástico lavado con HNO₃ o bolsa de polietileno hermética descartable para muestras líquidas (dejar cámara de aire de 20 mL).
- 6.2. Preservar ajustando a pH menor a 2 con ácido nítrico, indicándolo en la etiqueta. Refrigerar a ≤ 6 °C (> 0 °C). Para contenido soluble, filtrar la muestra previo a la acidificación de la misma, por tamaño de poro de 0,45 μ m (filtro de policarbonato o ésteres de celulosa). La muestra es estable durante 6 meses.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIAL

- 7.1. Matraz Erlenmeyer de más de 100 mL o vaso de Bohemia de igual volumen.
- 7.2. Buretas de 10,0 y 25,0 mL, graduadas en 0,1 mL.
- 7.3. Pipetas automáticas de 1,00 mL y de 10,0 mL.
- 7.4. Matraz aforado de 1000 mL.
- 7.5. Balanza de resolución de 0,01 g.
- 7.6. Balanza de resolución de 0,0001 g.
- 7.7. Agitador magnético.
- 7.8. Barras magnéticas.
- 7.9. Mortero.
- 7.10. Mechero.

8. REACTIVOS

- 8.1. Solución de hidróxido de sodio (NaOH Nro. CAS 1310-73-2) 1 N, disolver 4 g en 100 mL de agua destilada.
- 8.2. Indicador murexida (purpurato de amonio $C_8H_8N_6O_6$ Nro. CAS 3051-09-0): mezclar 200 mg de murexida con 100 g de NaCl y pulverizar la mezcla en mortero.
- 8.3. Indicador Negro de Eriocromo-T (NET $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$ Nro. CAS 1787-61-7): mezclar 500 mg de NET con 100 g de cloruro de sodio (NaCl). Pulverizar en mortero.
- 8.4. Solución buffer: disolver 1,179 g de etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado ($EDTA_{C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O}$ Nro. CAS 6381-92-6) y 780 mg de sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Nro. CAS 10034-99-8) o 644 mg de cloruro de magnesio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Nro. CAS 10025-77-1) en 50 mL de agua destilada. Agregar ésta solución a 16,9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl Nro. CAS 12125-02-9) y 143 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH Nro. CAS 1336-21-6) concentrado, mezclando y diluir a 250 mL con agua destilada. Almacenar en botella de plástico, esta solución es estable por un mes.

Nota 1: Se debe descartar la solución buffer, si al adicionar a la muestra 1 o 2 mL de buffer, no se alcanza el pH deseado (pH 10) en la titulación del EDTA.

- 8.5. Solución titulante de EDTA 0,01 M: disolver 3,723 g de etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado (EDTA) en agua destilada y diluir a 1000 mL. Guardar en botella de plástico. Titular contra solución patrón de calcio.

Nota 2: el estándar EDTA titulante (0,01 M), es equivalente a 1000 mg de carbonato de calcio $CaCO_3$ / 1,00 mL. Utilizar esta equivalencia en los cálculos (12).

- 8.6. Solución patrón de calcio 1 g/L $CaCO_3$ (Nro. CAS 471-34-1): pesar 1,000 g de $CaCO_3$ anhidro seco en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Agregar lentamente solución de ácido clorhídrico (HCl) 1+1 hasta que todo el carbonato de calcio se haya disuelto. Agregar 200 mL de agua destilada y hervir por unos minutos para eliminar completamente el dióxido de carbono (CO_2 Nro. CAS 124-38-9). Enfriar, agregar unas gotas de rojo de metilo y ajustar al color intermedio naranja agregando solución 3 N de NH_4OH o HCl 1+1 según corresponda. Transferir cuantitativamente y enrasar a 1000 mL en matraz aforado con agua destilada. 1 mL = 1,00 mg $CaCO_3$.
- 8.7. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente)

Nota 3: Salvo que se especifique, deben emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

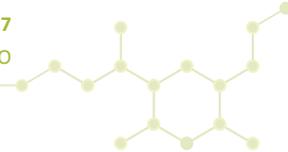
- 9.1. Debido al alto pH requerido en este procedimiento, realizar la titulación inmediatamente después del agregado del la solución álcali (NaOH) y el indicador.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Titulación de la solución de EDTA: tomar 10 mL de la solución patrón de $CaCO_3$ en Erlenmeyer y llevar 50 mL con agua destilada. Agregar 1,0 mL de solución buffer (8.4)

Nota 4: La toma de la solución de $CaCO_3$ debe realizarse con pipeta aforada de 10 mL o en la balanza de precisión 0,01 g.

- 10.2. Agregar una punta de espátula de NET. Titular con la solución EDTA, lentamente y agitando continuamente hasta viraje de color de la solución de rosado a azul.



10.3. La normalidad del EDTA se determina según:

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

donde:

N: mg de CaCO₃ equivalentes a 1000 mL de EDTA

C: mg/L CaCO₃ de la solución estándar de carbonato de calcio (8.6)

T: corresponde a la toma en mL de solución de carbonato de calcio

G: corresponde al gasto en mL de EDTA utilizados en la valoración

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

11.1. Tomar en un Erlenmeyer 50 mL de muestra a analizar o una porción más pequeña diluida a 50 mL. Agregar 1 ó 2 mL de solución de hidróxido de sodio tal que el pH esté entre 12 y 13. Agregar una punta de espátula de reactivo indicador murexida.

Nota 5: la toma de la muestra debe ser tal que el gasto generado éste entre el 20 % y el 90 % del volumen total de la bureta o que el contenido de calcio se encuentra entre 5 – 10 mg. La dilución de la muestra puede llevarse a cabo en peso (empleando la balanza de precisión 0,01 g) o por volumen, en caso de que la toma sea menor a 50 mL debe llevarse el volumen total a 50 mL con agua destilada.

Nota 6: titular inmediatamente después de agregar el buffer y el reactivo indicador, debido a que este último es inestable en condiciones alcalinas.

11.2. Agregar 2,00 mL de NaOH, o el volumen suficiente para producir un pH dentro del rango de 12-13. Mezclar utilizando un agitador magnético.

11.3. Adicionar de 0,1 a 0,2 g de la mezcla del indicador de murexida. Titular agregando la solución de EDTA titulante lentamente y agitando con agitador magnético, hasta viraje de color de la solución de rosado a púrpura. Luego del punto final agregar 1 o dos gotas más de EDTA para verificar que el color no varíe.

11.4. Blanco de reactivos: tomar 50 mL de agua destilada en un Erlenmeyer. Llevar adelante este blanco agregando 2,0 mL de la solución de hidróxido de sodio, 0,2 g de indicador de murexida y adicionar suficiente solución titulante de EDTA hasta producir color estable.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. La dureza de calcio se determina según:

$$\text{dureza Calcio, mg CaCO}_3 = \frac{N \times G}{T}$$

$$\text{Calcio, mg/L} = \frac{\text{dureza de Calcio} \times P_{\text{atómico Ca}}}{\text{PM CaCO}_3}$$

donde:

Peso atómico Ca = 40,08

Peso molecular CaCO₃ = 100

N: mg de CaCO₃ equivalentes a 1000 mL de EDTA

T: corresponde a la toma en mL de muestra (se considera densidad de la muestra 1 g/mL)

G: corresponde al gasto en mL de EDTA utilizados en la valoración

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de la exactitud:** analizar 10 mL de la solución de “Control de Dureza y Calcio” (elaborada por el Responsable de Calidad o quien indique) simultáneamente con las muestras. Se compara el resultado con su valor de referencia y límites de aceptación. Cuando el resultado no se encuentre dentro del rango de los límites, se debe revisar el procedimiento y repetir el análisis (según Manual de Control de Calidad Analítico).

13.2. **Control de la precisión:** Se debe realizar un análisis por duplicado en al menos una de cada tres muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites de control de Rangos correspondientes (según Manual de Control de Calidad Analítico).

14. BIBLIOGRAFÍA

14.1. American Public Health Association (APHA) (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd edition APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 3500 – Ca A Calcium Introduction y 3500 - Ca B EDTA Titrimetric method pp. 3-67 a 3-69.