

1011UY

Determinación de dureza total en aguas naturales y efluentes industriales líquidos

Método titulométrico con EDTA

Elaborado - M. Menéndez

Modificado - M. Martínez

Revisado - P. Simone, Jefe Depto. Análisis Físicoquímicos y Biológicos

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de dureza total en aguas naturales y efluentes industriales líquidos.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINACEA.
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINACEA.
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINACEA.
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos– Laboratorio Ambiental DINACEA.
- 2.5. Instructivos de uso de balanzas (INE15, INE 16).
- 2.6. Ruta de análisis (RFQ 08).
- 2.7. Especificaciones mínimas de calidad para reactivos y agua utilizada en Laboratorio Ambiental de DINACEA (ES 01).

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. La dureza total se define como la suma de concentración de iones calcio y magnesio, expresados como carbonato de calcio (CaCO_3), en mg/L.
- 3.2. Los iones calcio y magnesio forman complejos estables con etilendiaminotetraacetato disódico (EDTA). El punto final de la titulación es detectado por el viraje de color del indicador “Negro de Eriocromo-T”, el cual presente un color rosado en presencia de calcio y magnesio en forma libre y un color azul cuando los cationes están formando complejos con EDTA.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar túnica, lentes de seguridad y guantes.
- 4.2. Máscara con filtro para solventes orgánicos (3M 6006 Multi acid gas/organic vapor cartridge o similar).

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Algunos iones de metales pueden causar desvanecimiento del color o producir diferentes puntos finales en la titulación o por consumición estequiométrica del EDTA. Reducir estas interferencias adicionando inhibidores antes de la titulación (Tabla 1). Si las concentraciones de los metales presentes son mayores, se debe determinar calcio y magnesio por un método que no utilice EDTA y se puede obtener la dureza por cálculo.
- 5.2. La materia orgánica suspendida o coloidal puede interferir también con el punto final de la determinación. Se debe eliminar esta interferencia evaporando la muestra en un baño de vapor y luego calentar en mufla a 550 °C hasta oxidar por completo la materia orgánica. Disolver el residuo en 20 mL de ácido clorhídrico 1 N (HCl), neutralizar a pH 7 con hidróxido de sodio 1 N (NaOH), y continuar de acuerdo con el procedimiento general.

Tabla 1: Máximas concentraciones de sustancias de interferencia permisibles con inhibidores

Sustancia de Interferencia	Máxima Concentración de Interferencia (mg/L)	
	Inhibidor I	Inhibidor II
Aluminio	20	20
Bario	*	*
Cadmio	*	20
Cobalto	> 20	0,3
Cobre	> 30	20
Hierro	> 30	5
Plomo	*	20
Manganeso	*	1
Níquel	> 20	0,3
Estroncio	*	*
Zinc	*	200
Polifosfato	---	10

Nota: Tabla basada en porciones de muestras de 25 mL diluidas a 50 mL.

(*) Titulados como dureza

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

6.1. Recolectar 200 mL de la muestra en envase de vidrio o plástico (polietileno o equivalente). Preservar con ácido sulfúrico o nítrico a pH < 2 y refrigerar a ≤ 6 °C (> 0 °C). La muestra es estable durante 6 meses.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Matraz Erlenmeyer de más de 100 mL o vaso de Bohemia del mismo volumen.
- 7.2. Buretas de 10,0 mL y 25,0 mL, graduadas en 0,1 mL.
- 7.3. Pipetas automáticas con rango variable de 1,00 mL y de 10,00 mL
- 7.4. Matraz aforado de 1000 mL
- 7.5. Balanza de resolución 0,01 g
- 7.6. Balanza de resolución 0,0001 g
- 7.7. Agitador magnético
- 7.8. Barras magnéticas
- 7.9. Espátula metálica
- 7.10. Mortero
- 7.11. Mechero
- 7.12. Mufla para trabajar a 550 °C
- 7.13. Cápsulas de porcelana
- 7.14. Probetas

8. REACTIVOS

- 8.1. Solución buffer: disolver 1,179 g de etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado ($\text{EDTAC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 6381-92-6) y 780 mg de sulfato de magnesio heptahidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 10034-99-8) o 644 mg de cloruro de magnesio hexahidrato ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 7791-18-6) en 50 mL de agua desionizada. Agregar a ésta solución 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. Mezclar y diluir a 250 mL con agua desionizada. Almacenar en botella de plástico, esta solución es estable un mes.
- 8.2. Indicador negro de eriocromo -T (NET): mezclar 0,5 g de NET con 100 g de cloruro de sodio (NaCl) y pulverizar en mortero.

- 8.3. Solución titulante de EDTA 0,01M: disolver 3,723 g de etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado (EDTA) en agua desionizada y diluir a 1000 mL. Guardar en botella de plástico. Titular contra solución patrón de calcio.
- 8.4. Solución patrón de calcio 1 g/L CaCO_3 : pesar 1,000g de CaCO_3 anhidro seco en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Agregar lentamente solución de ácido clorhídrico (HCl Nro. CAS 7647-01-0) 1+1 hasta que todo el carbonato de calcio se halla disuelto. Agregar 200 mL de agua desionizada y hervir 5 minutos para eliminar completamente el CO_2 . Enfriar, agregar unas gotas de rojo de metilo y ajustar al color intermedio naranja agregando solución 3 N de NH_4OH o solución 1+1 de HCl según corresponda. Transferir cuantitativamente y enrasar a 1000 mL en matraz aforado con agua desionizada.
- 8.5. Inhibidor I: Ajustar las muestras ácidas a pH 6 o mayor con buffer o NaOH 0,1 N. Adicionar 250 mg de cianuro de sodio (NaCN Nro. CAS 143-33-9) en polvo. Adicionar suficiente buffer para ajustar el pH a $10,0 \pm 0,1$. Tener precauciones en el uso de cianuro de sodio por ser extremadamente tóxico.
- 8.6. Inhibidor II: Disolver sulfuro de sodio (5 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 1313-84-4 o 3,7 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en 100 mL de agua desionizada. Este inhibidor se deteriora en contacto con el aire. Se produce un precipitado de sulfuro cuando altas concentraciones de metales pesados están presentes, oscureciendo el punto final. Emplear 1 mL en la titulación de la muestra.
- 8.7. Control de dureza total (700 mg CaCO_3 /L): pesar 0.700 g de carbonato de calcio (CaCO_3 Nro. CAS 471-34-1) y 0.2487 g de óxido de magnesio (MgO Nro. CAS 1309-48-4) previamente secados a 180°C durante una hora. Diluir con la mínima cantidad de HNO_3 1+1 posible y llevar a 1000 mL en matraz aforado con agua 8.1. Esta solución es estable durante 12 meses.
- 8.8. Hidróxido de sodio (NaOH Nro. CAS1310-73-2) 0,1 N.
- 8.9. Agua desionizada (según ES01).

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Realizar la titulación dentro de los cinco minutos luego de agregar la solución buffer. Se debe descartar la solución buffer, si al adicionar a la muestra 1 o 2 mL de buffer, no se alcanza el pH deseado ($\text{pH } 10,0 \pm 0,1$) en la muestra.
- 9.2. Para muestras con una dureza menor a 5 mg/L (aguas blandas o aguas naturales), se debe aumentar el volumen de muestra para la titulación (100 a 1000 mL), adicionar proporcionalmente a su vez, una mayor cantidad de inhibidor si fuera necesario, indicador y solución buffer. Se debe a su vez realizar un blanco, con el mismo volumen de muestra así como con las mismas cantidades adicionadas de inhibidor, indicador y solución buffer. Utilizar en este blanco el volumen de EDTA adicionado en la muestra.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Titulación de la solución de EDTA: tomar 10 mL de la solución patrón de CaCO_3 y llevar a 50 mL con agua desionizada. Agregar 1,0 mL de solución buffer.

Nota 1: la toma de la solución de CaCO_3 debe realizarse con , pipeta automática de 10 ml verificada 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 color rosado a azul.

- 10.3. La normalidad del EDTA se determina según:

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

donde:

N: corresponde a mg de CaCO_3 equivalentes a 1000 mL de EDTA.

C: corresponde a mg/L CaCO_3 de la solución estándar de carbonato de calcio (8.4)

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

G: corresponde a Gasto en mL de EDTA utilizados en la valoración

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

Operaciones previas:

11.1. La metodología debe realizarse a temperatura ambiente, en muestras frías el cambio de color se vuelve muy lento y en aguas calientes la descomposición del indicador es problemática.

11.2. El pH especificado ($10 \pm 0,1$) puede provocar precipitación de CaCO_3 a pesar de que el reactivo titulante disuelve lentamente este precipitado.

Métodos para reducir la precipitación:

- 1) Diluir la muestra con agua desionizada de forma de reducir la concertación de CaCO_3 si en una dilución 1+1 se produce precipitación utilizar 2) o 3).
- 2) Si se conoce la dureza o es determinada por una titulación preliminar, adicionar 90 % o más del reactivo titulante a la muestra antes de ajustar el pH con el buffer.
- 3) Acidificar la muestra y agitar con agitador magnético por 2 minutos de forma de eliminar el CO_2 antes de ajustar el pH. Determinar la alcalinidad para indicar la cantidad de ácido a adicionar.

Análisis de la muestra:

11.3. Tomar en un Erlenmeyer un volumen de muestra que requiera más de 15 mL de gasto de la solución titulante EDTA y se complete la titulación dentro de los 5 minutos siguientes a la adición del buffer.

11.4. Agregar 1 ó 2 mL de solución buffer y una punta de espátula de NET.

11.5. Titular con solución de EDTA lentamente y agitando con agitador magnético, hasta viraje de color de la solución de rosado a azul.

Nota 2: Si no se obtiene un punto final definido en cuanto a coloración, esto usualmente indica que debe adicionarse un inhibidor en este momento o que el reactivo indicador se ha deteriorado.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. La Dureza Total se determina según:

$$\text{Dureza Total, mg CaCO}_3 = \frac{N \times G}{T}$$

donde:

N: corresponde a mg de CaCO_3 equivalentes a 1000 mL de EDTA.

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

G: corresponde a 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 control descrita en 8.7. Si quedase fuera de rango, diluir la solución de forma que la concentración del control se encuentre en los rangos de concentración de las muestras. Llevar adelante esta determinación de 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 de una de cada tres muestras, mínimo una por serie de muestras. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de los límites de control de rangos normalizados correspondientes (según Manual de Control de Calidad Analítico).

14. BIBLIOGRAFÍA

14.1. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. In: Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 24th ed. Washington DC: APHA Press; 2023. Method Hardness Introduction 2340A and 2340C Titration Method pp 123 a 126.



