	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	1 de 12

1. OBJETIVO

Determinar cuantitativamente dureza total en muestras de agua, aplicando el método Standar Methods 2340 C

2. ALCANCE

El método es aplicable para la determinación de dureza total en aguas para consumo humano, natural superficial, natural subterránea y aguas para uso recreativo/estructuras similares, en el LDSP Santander.

3. RESPONSABILIDAD

Será responsabilidad de:


- **Coordinador LDSP:** Aprobar el presente documento, supervisar el estricto cumplimiento de lo establecido en el mismo y avalar los resultados que de éste se generen.
- **Profesional Analista del Laboratorio:** Encargado del análisis fisicoquímico del agua del Laboratorio Departamental de Salud Pública: aplicar la técnica descrita en el presente manual con estándares de calidad, oportunidad y avalar los resultados que se generen del mismo.

4. DEFINICIONES Y ABREVIATURAS

Blanco: Es un sistema físico que no contiene muestra real y por consiguiente no debe contener el analito de interés, pero debe contener todos los reactivos que se necesiten en el método de análisis y ser sometido a las mismas condiciones y procedimientos que las muestras reales y los estándares.

Dureza al calcio: Esta determinación se realiza a pH entre 12-13 con un indicador selectivo al Ca, puesto que el calcio y el magnesio son acomplejados por el EDTA a pH 10. Al realizarse a pH elevados, se asegura la precipitación del magnesio como $Mg(OH)_2$ y no interviene en la reacción

Dureza al magnesio: Es la diferencia entre la dureza total y la dureza cálcica (expresada ambas como mg/L de $CaCO_3$).

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	2 de 12

Dureza Total: Corresponde a la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, expresadas como CaCO_3 en mg/L. El rango de dureza varía entre 0 y cientos de mg/L, dependiendo de la fuente de agua y el tratamiento a que haya sido sometida.

Estándar primario: es una sustancia utilizada como referencia al momento de hacer una valoración o estandarización de soluciones mediante el procedimiento de titulación.

Indicador: es una sustancia que añadida a la muestra sobre la que se desea realizar el análisis produce un cambio físico que es apreciable por los sentidos (viraje de color). Este cambio en el indicador se produce debido a que durante el análisis se lleva a cabo un cambio en las condiciones de la muestra e indica el punto final de la valoración.

Patrón primario: Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud. Es utilizado como referencia al momento de hacer una valoración o estandarización de soluciones mediante el procedimiento de titulación.

pH: es una medida que indica el grado de acidez o la alcalinidad del agua, indica la concentración de iones hidronios $[\text{H}_3\text{O}^+]$, o la concentración de iones hidroxilo $[\text{OH}^-]$.

Solución estándar: es una solución que contiene una concentración conocida de un elemento o sustancia específica, llamada patrón primario.

Solución valorante: sustancia que cuantitativamente reacciona con el analito en una titulación. El reactivo es generalmente una solución estándar añadió cuidadosamente al analito hasta que la reacción se ha completado. La cantidad de analito se calcula a partir del volumen de reactivo necesario para completar la reacción.


meq/mL (N): miliequivalentes por mililitro de solución o Normalidad

mg CaCO_3 / L: Miligramos de Carbonato de calcio por Litro

5. CONDICIONES GENERALES

Revisar el Manual del Sistema de Seguridad y Salud en el Trabajo y las hojas (fichas) de Seguridad y tener as precauciones necesarias para su utilización.

Utilizar los elementos de protección personal (EPP) adecuados para la realización de la marcha analítica, (bata de laboratorio, zapatos antideslizantes, gafas protectoras y guantes de nitrilo) y registrar en el formato de verificación de uso de elementos de protección: MI-GS-RG-378

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	3 de 12

Si se va a trabajar con ácidos concentrados se debe realizar en la cabina extractora de gases y utilizar mascarilla de gases.

Disposición de residuos:

Los residuos de las muestras, patrones titulados y soluciones, deben disponerse en un contenedor adecuado rotulados de acuerdo a lo establecido en el laboratorio y diligenciar el formato de entrega de residuos químicos para disposición final: MI-GS-RG-375 y manipularse correctamente según lo establecido en los protocolos de bioseguridad del laboratorio.

6. FUNDAMENTO DEL METODO DE ENSAYO


6.1 MÉTODO

Originalmente, la dureza total del agua se definió como una medida de precipitación del jabón; siendo los iones calcio y magnesio los encargados de originar dicha precipitación. Ahora, la dureza total es definida como la cantidad de iones calcio y magnesio presentes en la muestra de agua, ambos expresados en mg/L.

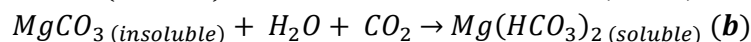
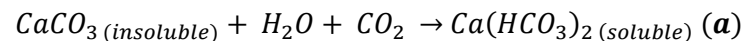
En algunas ocasiones el parámetro de dureza total también se le atribuye al resultado de la disolución y lavado de los minerales que componen el suelo y las rocas. En la corteza terrestre se puede encontrar carbonato de calcio y magnesio, aunque son poco solubles tal y como es de suponerse por sus constantes de solubilidad (**Tabla 1**). De hecho, en las aguas ácidas estos valores de solubilidad aumentan; y precisamente esto es lo que ocurre en las aguas subterráneas en las zonas de recarga, éstas se acidifican con CO₂, al paso por la zona radicular de los suelos.

Tabla 1. Constantes de solubilidad de ciertos compuestos [2]

Compuesto	K _{ps}
CaCO ₃	1*10 ^{-8,32}
MgCO ₃	1*10 ⁻⁵
CaSO ₄	1*10 ^{-5,92}
BaSO ₄	1*10 ⁻¹⁰
BaCO ₃	1*10 ^{-8,29}
MgSO ₄	Muy soluble, K _{ps} muy grande

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	4 de 12

Esquema 1. (a) Formación de bicarbonato de calcio. **(b)** Formación de bicarbonato de magnesio.



El aumento de la solubilidad se atribuye al dióxido de carbono, básicamente sus características ácidas conllevan a que los carbonatos se transformen en bicarbonatos; siendo éstos últimos más solubles. Aunque la dureza en el agua es una de las principales características de las aguas subterráneas (mayor grado de mineralización), también puede estar asociada a los vertimientos de aguas residuales.


En general, las aguas pueden clasificarse tal y como se expresa en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Clasificación de las aguas según su dureza

Clasificación	Dureza $\left(\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$
Blandas	0-100
Moderadamente duras	100-200
Duras	200-300
Muy duras	>300

Es importante mencionar que, si el valor de la dureza total es mayor que la suma de alcalinidad de carbonato y bicarbonato, a la cantidad de dureza total equivalente a la alcalinidad total se le denomina “dureza de carbonatos”, y la cantidad que excede se le llama “dureza no carbonatada”. Por el contrario, si el valor de la dureza total es menor o igual que la suma de alcalinidades de carbonato y bicarbonato, toda la dureza se le atribuye sólo al carbonato; el bicarbonato estaría ausente en este caso.

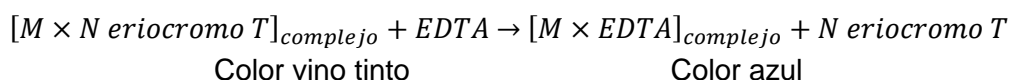
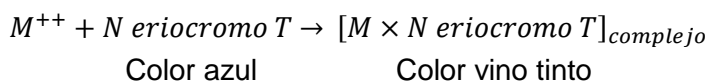
Por otro lado, si a una solución acuosa que contiene iones calcio y magnesio a un pH de $10 \pm 0,1$, se le añade una pequeña cantidad de colorante; como negro de eriocromo T o camalgita, la solución tomará un color rojo vino. Posteriormente, si se adiciona ácido etilendiaminotetraacético y su sal sódica, (EDTA), como titulante, los iones calcio y magnesio formarán un complejo de quelato, y cuando todos estos iones se encuentren incluidos en dicho complejo, la solución cambiará del rojo vino al azul, indicando éste cambio el punto final de titulación. La obtención de un punto final correcto debe asegurar la presencia de iones magnesio. Por lo tanto, se le adiciona al tampón una pequeña cantidad de sal magnésica de EDTA, neutra desde el punto de vista complexométrico; y así se

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	5 de 12

introduce una pequeña cantidad de magnesio y se evita la necesidad de una corrección de blanco.

La nitidez del punto final aumenta con los incrementos de pH. Sin embargo, el pH no puede aumentar indefinidamente debido a que el carbonato de calcio, (CaCO₃), o hidróxido de magnesio, (Mg(OH)₂), pueden precipitar y el cambio de color ya no sería el mismo. Un pH 10 ± 0,1 constituye una solución satisfactoria. La titulación se debe llevar a cabo durante los cinco minutos siguientes de haber agregado el colorante con el fin de poder reducir la posibilidad de precipitación del CaCO₃.

Esquema 2. Reacciones de formación de la dureza total




Finalmente, desde el punto de vista sanitario, las aguas duras son satisfactorias para el consumo humano como las aguas blandas. Sin embargo, un agua dura requiere demasiado jabón para la formación de espuma y crea problemas de lavado. El uso de un agua dura en el lavado de textiles genera inconvenientes puesto que los elementos alcalinotérreos presentes en ella forman sales insolubles con los ácidos carboxílicos presentes en los jabones; ocasionando así una precipitación y también una disminución de su acción limpiadora. Además, deposita lodo e incrustaciones sobre las superficies con las cuales entra en contacto y en los recipientes, calderas o calentadores en los cuales es calentada; éste tipo de incrustaciones puede llevar a una explosión.

7. LIMITACIONES O INTERFERENCIAS.

La materia en suspensión o materia orgánica coloidal también pueden interferir con el punto final. Eliminar este efecto mediante la evaporación de la muestra secando en un baño de vapor y calentando en un horno

clorhídrico (HCl) 1N 20mL, neutralizar a pH 7 con 1N de hidróxido de sodio NaOH y completar hasta 50mL con agua destilada, enfriar hasta temperatura ambiente y continuar de acuerdo con el procedimiento general.

Algunos iones metálicos interfieren causando desvanecimiento o un punto final borroso y por consumo estequiométrico de EDTA (ver Tabla 1). Se puede reducir esta interferencia adicionando inhibidores antes de la titulación.

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	6 de 12

Se aconseja el uso de la Sal de Magnesio del ácido 1,2-Ciclohexanodiaminotetraacético (MgCDTA), el cual acompleja selectivamente los metales pesados, libera magnesio en la muestra, y puede ser usado como un sustituto para inhibidores tóxicos o malolientes. Este procedimiento se utiliza cuando la cantidad de iones Magnesio liberados, no incrementan significativamente la dureza total. De lo contrario se debe utilizar Cianuro de sodio o sulfuro de sodio, como inhibidores.

Agentes complejantes: para la mayoría de las aguas no se necesitan agentes complejantes. Ocasionalmente, el agua que contiene iones interferentes requiere la adición de un agente complejante apropiado para dar un cambio de color claro y nítido en el punto final. Los siguientes son satisfactorios: cianuro de sodio (NaCN), sulfuro de sodio y MgCDTA.

8. RECOLECCION E IDENTIFICACION DE LA MUESTRA

La muestra para el análisis debe ser recolectada en un recipiente de vidrio o de plástico que se encuentre totalmente limpio, asegurar la cadena de frio y la debida identificación de la muestra con el rotulo. La muestra debe estar completamente identificada en el acta de toma de muestra de agua MI-GS-RG-110.

9. CONSERVACION DE LA MUESTRA

La muestra no requiere de conservantes y se debe almacenar refrigerada, evitando su congelación; bajo estas condiciones se puede almacenar por un periodo de un mes.


10. RECURSOS

10.1 Materiales:

- ✓ Balones aforados de 100 y 1000 mL
- ✓ Erlenmeyer 250 mL
- ✓ Probetas 50 y 100 mL
- ✓ Pipetas aforadas y/o graduadas 0,5,1,5,10 mL
- ✓ Bureta de 25- mL
- ✓ Soporte universal
- ✓ Pinzas para bureta
- ✓ Pera o pipeteador

9.2 Equipos:

- ✓ Plancha de agitación

 <p>República de Colombia</p> <p>GOBIERNO DE SANTANDER</p> <p>Gobernación de Santander</p>	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	7 de 12

- ✓ Balanza analítica
- ✓ pH-metro
- ✓ Cabina extractora

11. REACTIVOS, CONTROLES Y MATERIALES DE REFERENCIA

11.1 Reactivos:

Los reactivos deben ser de grado analítico y contar con el respectivo certificado de análisis de trazabilidad. Cuando se preparen las soluciones se debe diligenciar los formatos de Preparación de reactivos MI-GS-RG-101, Formato valoración de reactivos MI-GS-RG-107, Formato Verificación de balanza MI-GS-RG-102, Formato de verificación de agua destilada MI-GS-RG-106.

- **Agua destilada y desionizada.**

- **Solución buffer:**

Solución a: Disolver 1,179 g de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$), y 644 mg de cloruro de magnesio, ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ó 780mg de sulfato de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), en 50 mL de agua destilada y desionizada.


Solución b: Disolver 16,9 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 143 mL de hidróxido de amonio, (NH_4OH) concentrado.

Adicionar la solución **a** a la solución **b** y diluir a 250 mL con agua destilada y desionizada.

- **Solución indicadora de Negro de eriocromo T (NET)**
- **Solución estándar de EDTA, 0,01 M (0.02N)**
- **Solución de Cloruro de Calcio 0.01N**
- **Solución patrón de calcio (1000 mg Ca/L) 0.05N**
- **Ácido Clorhídrico (HCl 1:1)**
- **Indicador rojo de metilo**
- **Hidróxido de sodio, (NaOH), 0,1 N**
- **Hidróxido de amonio (NH_4OH) 3N**

Soluciones estándar de control de calcio:

- ✓ **Solución patrón de Ca, (1000 mg CaCO_3)/L)**
- **Soluciones estándar de control:**

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	8 de 12


- **Solución estándar de control de alta concentración (50 mg/L de CaCO₃).**
- **Solución estándar de control de media concentración (25 mg/L de CaCO₃).**
- **Solución estándar de control de baja concentración (10 mg/L de CaCO₃).**
- **Soluciones de referencia de pH 4,00; 7,00; 10,00.**
- **Soluciones inhibidoras**
 - **Inhibidor I: cianuro de sodio (NaCN).**
 - **Inhibidor II: sulfuro de sodio**
 - **Inhibidor III**

12. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO

12.1. Estandarizar solución titulante. EDTA 0.02N

12.2. Determinación de la Dureza total:

- Dejar que la muestra alcance la temperatura ambiente
- Tomar 50 mL de la muestra con la probeta y transferir a erlemeyer de 250 ml y completar la titulación en 5 min medidos desde el momento de la adición de la solución Buffer.
- Adicione 1 o 2 mL de solución buffer, por lo general 1 ml es suficiente para dar un pH entre 10,0 y 10,1 unidades. Si se gasta mayor cantidad de buffer indica deterioro del mismo.
Nota 1: La ausencia de un cambio brusco de color en el punto final significa por lo general que se debe agregar un inhibidor en este punto por presencia de interferencias o que el indicador se ha deteriorado.
- Adicionar 2 gotas de indicador Negro de Eriocromo T por cada 50 mL de muestra y mezclar. Si aparece un color azul la dureza total es igual a cero (0), si la coloración es púrpura continúe con el siguiente paso.
- Titular la muestra con solución estándar de EDTA 0,01 M, suavemente con agitación constante hasta viraje de púrpura a color azul suave.
- Realizar igual procedimiento para un blanco (agua destilada) y para los controles.
- Registrar en la respectiva hoja de trabajo MI-GS-RG-526 el volumen gastado en la titulación

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	9 de 12

12.3. Tratamiento con inhibidores

13. CONTROL DE CALIDAD ANALITICO

- Utilice siempre material limpio, siguiendo el ítem lavado de material en el Instructivo de limpieza y desinfección del laboratorio MI-GS-RG-526
- Diligenciar el formato de captura de datos del método registrando todas las casillas que se indiquen.
- Se deben realizar los siguientes controles semanalmente o menos: analizar una solución estándar de control: verificar el resultado en la carta de control del método y debe encontrarse en los límites de control/alarma. La solución estándar de control puede ser de concentración baja, media o alta (10, 25, 50 mg/L de CaCO₃) Estos patrones deben ser de preparados a partir de una segunda fuente (patrón diferente al que se usa para estandarizar el ácido).
- Se debe participar en Programa Interlaboratorio de Control de Calidad de Aguas Potables -PICCAP, programa oficial de Evaluación Externa Directa del Desempeño (PEEDD) del Instituto Nacional de Salud

14. ANALISIS Y EXPRESION DE RESULTADOS

14.1 Cálculos:

La dureza total se calcula haciendo uso de la **Ecuación 2**.

Ecuación 2.

$$Dureza\ total\ (mg\ CaCO_3/L) = \frac{(A - A_B) \times B \times 50000}{V_m} * F$$

Donde:

A= mL de EDTA gastado en la titulación.


A_B= mL de EDTA gastado en la titulación del blanco.

B= Concentración molar de EDTA (0,01M).

V_m= mL de muestra titulada.

50000 = 50mg/meq x 1000mL/L

F= Factor de dilución

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	10 de 12

15 EMISION DEL INFORME DE RESULTADOS

Para muestras de agua para consumo humano, natural superficial, natural subterránea que en el acta de toma de muestra de agua (MI-GS-RG-110) tenga como objeto vigilancia, procedentes de los municipios categoría 4,5,6 y municipios categoría 1,2,3, con Convenio, se reportaran en la herramienta SIVICAP.

Para muestras de agua para consumo humano, natural superficial, natural subterránea que en el acta de toma de muestra de agua (MI-GS-RG-110) tenga como objeto diagnóstico o ETA se reporta en el formato MI-GS-RG-293: Informe de Análisis de la Calidad del Agua para Consumo Humano, y aguas de uso recreativo y estructuras similares, se reportan utilizando el formato: MI-GS-RG-167 Informe de Análisis de la Calidad del Agua para Uso Recreativo y Estructuras Similares.

Los resultados de los análisis se reportan con una cifra significativa.

16 EXAMENES COMPLEMENTARIOS

No aplica


17. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

Eaton, A. & Franson, M. 2005. American water works association & water environment federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. Edición 21. Washington-U.S.A: American Public Health Association.

Nava G. 2011. Manual de métodos fisicoquímicos básicos para el análisis de aguas para consumo humano. Bogotá-Colombia: Programa de vigilancia por laboratorio de la calidad de agua para consumo humano-Instituto Nacional de Salud, INS. 80-81.

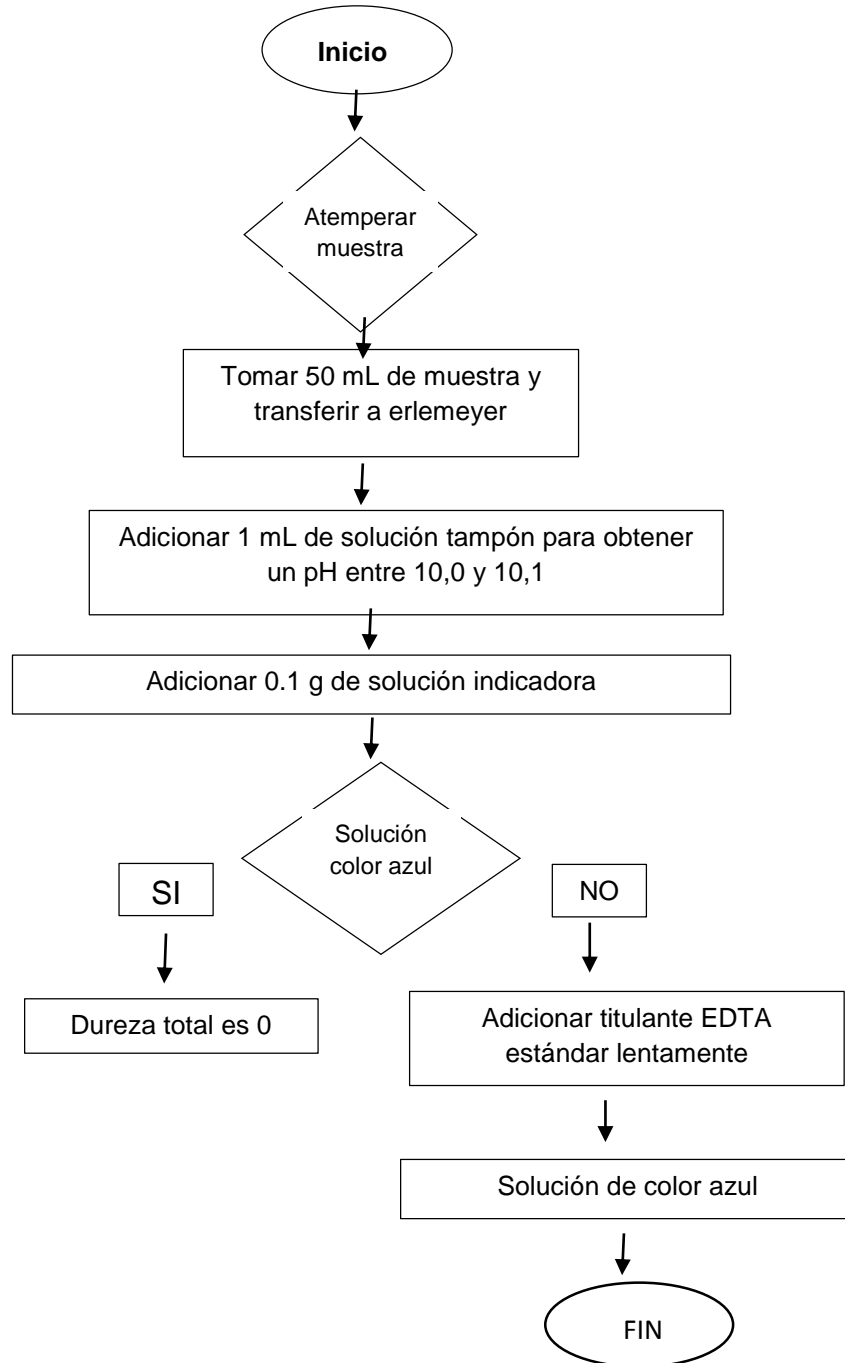
Standard methods for the Examination of Water and Wastewater 2320 C.


18. ANEXOS

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	11 de 12

18.1. Diagrama de flujo para la determinación de la dureza total por el método título métrico de EDTA, Standard Methods 2340 C.

Diagrama 2. Procedimiento para la titulación de muestras



	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-36
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	31/08/2022
		PÁGINA	12 de 12

18.2. Documentos asociados

Formato MI-GS-RG-378: Verificación de uso de elementos de protección.

Formato MI-GS-RG-37: Control de Temperatura y Humedad.

Formato MI-GS-RG-375: Entrega de residuos químicos para disposición final.

Formato MI-GS-RG-110: Acta de toma de muestra de agua.

Formatos MI-GS-RG-101: Preparación de reactivos.

Formato MI-GS-RG-107: Valoración de reactivos.

Formato MI-GS-RG-102: Verificación de balanza.

Formato MI-GS-RG-102: Verificación de agua destilada.

Formato MI-GS-RG-103: Verificación de conductividad.

Formato MI-GS-RG-526: Hoja de trabajo.

Carta control.

Instructivo de uso de equipos.

Formato MI-GS-RG-293: Informe de Análisis de la Calidad del Agua para Consumo Humano.

Formato: MI-GS-RG-167: Informe de Análisis de la Calidad del Agua para Uso Recreativo y Estructuras Similares.

19. CONTROL DE CAMBIOS

CONTROL DE CAMBIOS					
VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO	ELABORO	REVISO	APROBO
0	29/07/2022	Emisión inicial del documento	AURA VICTORIA BARRERA Profesional universitario Físico Químico Aguas SHIRLEY M CUCAITA Responsable Técnico Físico Químico Aguas, Alimentos y Bebidas Alcohólicas.	ALBA ROCIO ORDUZ A Líder Grupo LSP GERMAN MARIN C Director de Salud Integral DIEGO SANCHEZ BAEZ Coordinador Grupo de Apoyo a la Gestión y Calidad. CESAR ERNESTO SAENZ ARANDA Director de Planeación y Mejoramiento en Salud	JAVIER ALONSO VILLAMIZAR SUAREZ Secretario de Salud de Santander