	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	1 de 10

1. OBJETIVO

Determinar cuantitativamente la Dureza Cálctica en aguas bajo metodología Standar Methods 3500-Ca D. Método de titulación

2. ALCANCE

El método es aplicable para todas las determinaciones de dureza cálcica 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 $CaCO_3$).

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.

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	2 de 10

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 $[H_3O^+]$, o la concentración de iones hidroxilo $[OH^-]$.

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 CaCO₃/ L: Miligramos de Carbonato de calcio por Litro

5. CONDICIONES GENERALES


Para realizar el análisis se debe contar con los elementos de protección personal adecuados (bata, guantes, pantalón largo, gafas protectoras, zapatos cerrados), Formato de verificación de uso de elementos de protección: MI-GS-RG-378 y verificar las condiciones ambientales, Formato MI-GS-RG-37.

No se deben realizar procedimientos y/o tareas para los que no está entrenado o autorizado.

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.

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	3 de 10

6. FUNDAMENTO DEL METODO DE ENSAYO

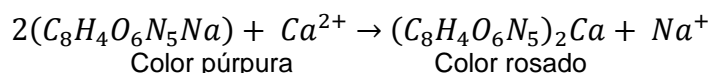
6.1 MÉTODO

La dureza está basada en las concentraciones de las sales de calcio y magnesio, y se usa como una medida de la calidad del agua potable.

La presencia del calcio en el agua proviene de su paso a través de depósitos de piedras calizas, dolomitas, yeso, etc. Su contenido varía entre 0 y cientos de miligramos por litro, mg/L; dependiendo del origen y tratamiento del agua. Pequeñas concentraciones de carbonato de calcio, (CaCO₃), evitan la corrosión de tuberías metálicas porque depositan una capa protectora. Por el contrario, cantidades apreciables de CaCO₃ son precipitadas al someterlas a calentamiento formando incrustaciones adversas en calderas, tuberías y utensilios de cocina.

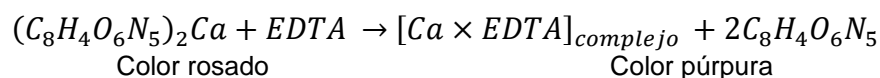
Por otro lado, cuando se agrega una cantidad de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, (EDTA), a un agua que contiene calcio y magnesio, éste se mezcla primero con el calcio. Cuando el pH es lo suficientemente alto, el magnesio precipita como hidróxido, y de esta forma se puede determinar directamente el calcio presente en la muestra, utilizando un indicador que sólo se combine con el calcio. Existen varios indicadores que originan un cambio de color una vez que todo el calcio ha formado un complejo con el EDTA a un pH entre 12-13. De hecho, el purpurato de amonio o murexida, ((C₈H₄O₆N₅(NH₄))), constituye un ejemplo de estos indicadores. La reacción puede representarse en la forma siguiente para la sal sódica de murexida:

Esquema 1. Formación de purpurato de calcio [3].




Al Adicionar EDTA, éste forma complejo primero con el calcio que estaba en la solución y luego con el que se había incorporado al indicador, haciéndolo volver a su color original e indicando el punto final de la titulación. La reacción puede indicarse en la forma siguiente:

Esquema 2. Formación del complejo de calcio.



7. LIMITACIONES O INTERFERENCIAS.

Bajo las condiciones del ensayo, las siguientes concentraciones de iones causan interferencias con la determinación del calcio como: 2mg/L Cu⁺²; 20mg/L Fe⁺² y Fe⁺³; 10mg/L Mn⁺²; 5mg/L Pb⁺², Zn⁺², Al⁺³, Sn⁺⁴. El ortofosfato precipita el calcio al pH de esta prueba. El estroncio y bario aportan una interferencia positiva y un exceso en la alcalinidad de 300mg/L pueden causar dificultad en el reconocimiento en el punto final en agua duras.

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	4 de 10

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 frío 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 en refrigeración evitando su congelación; bajo estas condiciones se puede almacenar por un periodo de un mes.

10. EQUIPOS

10.1 Materiales:

- ✓ Balones aforados 100 a 1000 mL
- ✓ Vasos de precipitado de 20, 50 mL
- ✓ Probetas de 50 y 100 mL
- ✓ Erlenmeyer 250 mL
- ✓ Pipetas aforadas y/o graduadas 1, 5, 10 y 20 mL
- ✓ Bureta, vidrio de borosilicato (25- mL)
- ✓ Agitador magnético
- ✓ Soporte universal
- ✓ Pinzas para bureta
- ✓ Pera o pipeteador
- ✓ Espátula
- ✓ Crisol
- ✓ Desecador
- ✓ Embudo


10.1 Equipos

- ✓ Plancha de agitación
- ✓ Balanza analítica
- ✓ pH-metro
- ✓ Horno

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-

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	5 de 10

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**
- **Hidróxido de sodio, (NaOH), 1 N:**
- **Solución indicadora de Murexida:**
- **Solución estándar de EDTA 0,02 N (0,01 M):**
- **Solución CaCl₂ 0.01N**
- **Solución patrón de Ca, 1000 mg/L de CaCO₃**
- **Solución de NH₄OH 3N:**
- **HCl 1:1:**
- **Patrón comercial 1000 ppm (mg/L) Ca trazable a NIST, disponible comercialmente.**
- **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.**

12. DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

12.1 Estandarizar la solución titulante EDTA 0.02N:

12.2. Acondicionamiento de la muestra:

- Permitir que la muestra se encuentre a temperatura ambiente.
- Tomar 50mL o una porción diluida a 50 mL de la muestra si el contenido de calcio es alrededor de 5 a 10 mg
- Si se presenta muestras duras con alcalinidades superiores a 300 mg CaCO₃/L, tomar una porción más pequeña de muestra y diluir a 50 mL. Alternativamente ajustar el pH de la muestra al rango ácido pH<6 y llevar a ebullición por 1 minuto para desvanecer el CO₂.
- Enfriar la muestra antes de empezar la titulación con EDTA.

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	6 de 10

12.3. Metodología:

- Realizar el montaje de titulación, llenando la bureta con EDTA, usando una plancha de agitación y agitador magnético.
- Adicionar 2 mL de solución de hidróxido de sodio NaOH 1 N y verificar que el pH sea de 12 a 13. De ser necesario, Adicionar otro mL de NaOH.
- Adicione 0,1 a 0,2 g de mezcla solida de indicador Murexida (1 o 2 gotas si es el indicador en solución). Agitar hasta la disolución del indicador,
- Titular inmediatamente para evitar la precipitación del CaCO₃ y la descomposición del indicador.
- Adicionar gota a gota la solución de EDTA 0.01M desde una bureta y con agitación constante y suave, hasta conseguir el cambio de color del indicador, que va de rosado a púrpura. Sea consistente en el reconocimiento del punto final
- Si la titulación requiere más de 15mL de EDTA, disminuir el volumen de muestra y realizar la debida dilución.
- Realizar igual procedimiento para un blanco (agua destilada) y para los controles.
- Registrar en el respectivo formato de trabajo de Dureza cálcica MI-GS-RG-526 el volumen gastado en la titulación

Nota: debido al alto pH utilizado en el procedimiento, titular inmediatamente después de la adición del álcali y el indicador.


13. CONTROL DE CALIDAD ANALITICO.

- Se deben realizar los siguientes controles semanalmente:
 - 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, 100, 500 mg/L de CaCO₃) de acuerdo con las concentraciones de lote de muestras. Estos patrones deben ser de preparados a partir de una segunda fuente (patrón diferente al que se usa para estandarizar el titulante).
- 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
- En caso de que los criterios mencionados no cumplan (estándar de control, verificación del equipo), se debe parar el análisis y seguir el procedimiento de trabajo no conforme.

14. ANALISIS Y EXPRESION DE RESULTADOS.

14.1 Cálculos:

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

	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	7 de 10

Ecuación 2.

$$\text{Dureza calcica } \left(\text{mg CaCO}_3/\text{L} \right) = \frac{(A - A_B) \times B \times 50000}{V_m} * F$$

Donde:

A = mL de EDTA gastado en la titulación de la muestra

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

Para el cálculo de Calcio como mg Ca/L es mediante la **Ecuación 3.**

Ecuación 3.

$$\text{Calcio } \left(\text{mg Ca}/\text{L} \right) = \text{Dureza calcica } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ CaCO}_3 \right) \times 0,4008$$

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

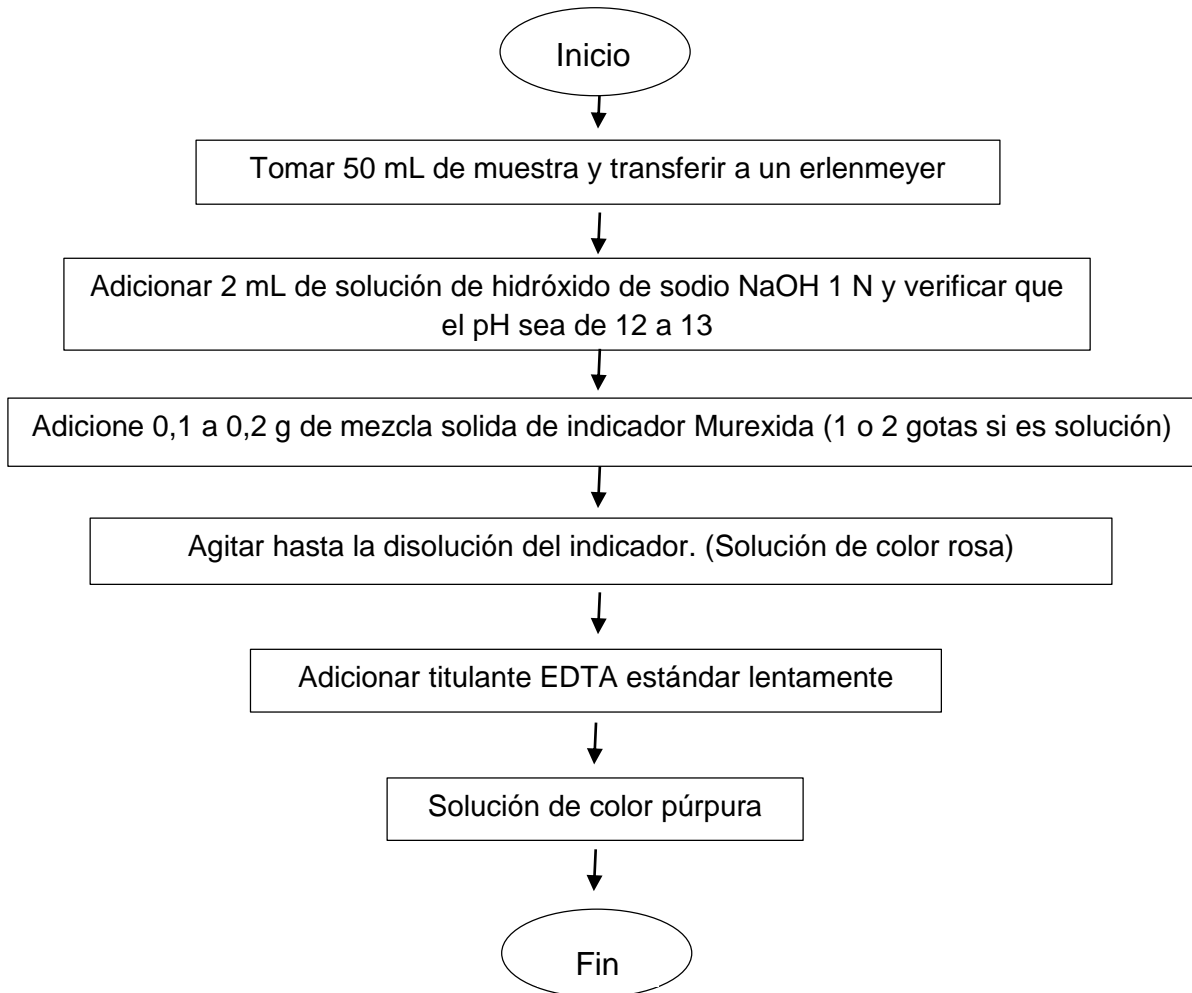
Eaton, A. & Franson, M. 2005. American water works association & water environment federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. Edición 21. Washington-U.S.A: American Public Health Association.


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. 59-63.

Standard methods for the Examination of Water and Wastewater 3500 Ca D EDTA (Titrimetric method).

18. ANEXOS

18.1 Diagrama 1. Procedimiento para la titulación de muestras.




	MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	9 de 10

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.
 Formato: 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.

CONTROL DE CAMBIOS					
VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN DEL CAMBIO	ELABORO	REVISO	APROBO
0	03/06/2022	Emisión inicial del documento	AURA VICTORIA BARRERA Profesional universitario Físico Químico Aguas SHYRLEY M CUCAITA Responsable técnico Físico Químico Aguas, Alimentos y Bebidas.	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

<p><i>República de Colombia</i></p>  <p><i>Gobernación de Santander</i></p>	<p>MANUAL PARA DETERMINACIÓN DE DUREZA CALCICA EN AGUA Laboratorio de Salud Pública</p>	CÓDIGO	MI-GS-MA-38
		VERSIÓN	0
		FECHA DE APROBACIÓN	01/09/2022
		PÁGINA	10 de 10