

QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA INORGÁNICA QMC-  
613

# Determinación de Calcio en aguas naturales y residuales

---

Procedimiento Operativo Estándar

Lic. Luis Fernando Cáceres Choque

29/09/2013

Método Titulométrico con EDTA



## PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTÁNDAR

### DETERMINACIÓN DE CALCIO POE 1600DI

Emisión:  
Codificación y Revisión  
Ed. 0001  
Página 2 de 6

# Determinación de Calcio en Aguas Naturales y Residuales

## Tabla de contenido

1.	APLICACIÓN .....	3
2.	REFERENCIAS .....	3
3.	RESUMEN MÉTODO .....	3
4.	PRECAUCIONES DE SEGURIDAD.....	3
5.	INTERFERENCIAS.....	3
6.	MUESTREO Y PRESERVACIÓN .....	4
7.	INSTRUMENTOS Y MATERIAL .....	4
8.	REACTIVOS .....	4
9.	CALIBRACIÓN DEL MÉTODO .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
10.	PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN .....	5
11.	ANÁLISIS DE LA MUESTRA.....	5
12.	ANÁLISIS DE DATOS .....	6
13.	CONTROL DE CALIDAD .....	7
14.	BIBLIOGRAFÍA.....	7



## PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTÁNDAR

### DETERMINACIÓN DE CALCIO POE 1600DI

Emisión:  
Codificación y Revisión  
Ed. 0001  
Página 3 de 6

## 1. APLICACIÓN

- 1.1. Este Procedimiento Operativo Estándar (1600DI), se utiliza para la determinación de calcio en aguas naturales y efluentes Industriales.

## 2. REFERENCIAS

- 2.1. Noma Boliviana NB 512
- 2.2. Fichas de Seguridad de Reactivos Químicos

## 3. RESUMEN 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. Emplear guardapolvo en laboratorio u overol en campo, guantes de nitrilo y lentes para la manipulación de muestras y reactivos.

## 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.



## PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTÁNDAR

### DETERMINACIÓN DE CALCIO POE 1600DI

Emisión:  
Codificación y Revisión  
Ed. 0001  
Página 4 de 6

## 6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN

6.1. Recolectar la muestra en envase de plástico o vidrio y preservar a 4°C. Preservar con ácido sulfúrico o nítrico a  $\text{pH} < 2$ . La muestra es estable durante 6 meses.

## 7. INSTRUMENTOS Y MATERIAL

- 7.1. Balanza analítica, de sensibilidad igual o mayor a 0.1 mg.
- 7.2. pH-metro.
- 7.3. Pipetas automáticas de 1,00 mL y de 10.0 mL.
- 7.4. Buretas 10,0 y 25,0 mL con apreciación de 0.05 mL.
- 7.5. Agitador magnético y barras agitadoras.
- 7.6. Erlenmeyer o vasos de precipitados de 100 y 250 mL.

## 8. REACTIVOS

- 8.1. Agua Destilada grado reactivo.
- 8.2. Solución de Hidróxido de sodio (NaOH) 1N, disolver 4 g en 100 mL de agua destilada.
- 8.3. Indicador Murexida (purpurato de amonio): mezclar 200mg de murexida con 100 g de NaCl y pulverizar la mezcla en mortero.
- 8.4. Indicador Negro de Eriocromo-T (NET): mezclar 500mg de NET con 100 g de cloruro de sodio (NaCl). Pulverizar en mortero.
- 8.5. Solución Buffer: disolver 1.179g de etilendiaminotetra-acetato disódico dihidratado (EDTA) y 780 mg de sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) o 644 mg de cloruro de magnesio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 50ml de agua destilada. Agregar ésta solución a 16.9 g de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y 143 ml de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado, mezclando y diluir a 250 ml con agua destilada. Almacenar en botella de plástico, esta solución es estable por un mes.

**Nota:** 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.

- 8.6. Solución titulante de EDTA 0.01M: disolver 3.723 g de etilendiaminotetra-acetato disódico



## PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTÁNDAR

### DETERMINACIÓN DE CALCIO POE 1600DI

Emisión:  
Codificación y Revisión  
Ed. 0001  
Página 5 de 6

dihidratado (EDTA) en agua destilada y diluir a 1000 mL. Guardar en botella de plástico. Titular contra solución patrón de calcio.

**Nota:** El estándar EDTA titulante (0.01M), es equivalente a 1000mg de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ /1.00ml. Utilizar esta equivalencia en los cálculos (12).

- 8.7. Solución patrón de calcio 1 g/L  $\text{CaCO}_3$ : pesar 1,000g de  $\text{CaCO}_3$  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 ( $\text{CO}_2$ ). Enfriar, agregar unas gotas de rojo de metilo y ajustar al color intermedio naranja agregando solución 3N de  $\text{NH}_4\text{OH}$  o HCl 1+1 según corresponda. Transferir cuantitativamente y enrasar a 1000 mL en matraz aforado con agua destilada. 1 mL = 1.00 mg  $\text{CaCO}_3$ .

## 9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Debido al alto pH requerido en este procedimiento, realizar la titulación inmediatamente después del agregado de 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  $\text{CaCO}_3$  en erlenmeyer y llevar 50 mL con agua destilada. Agregar 1,0 mL de solución buffer (8.5)

**NOTA:** La toma de la solución de  $\text{CaCO}_3$  debe realizarse con pipeta aforada de 10 mL o en la balanza de precisión 0.01g.

- 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:

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

N = mg de  $\text{CaCO}_3$  equivalentes a 1000 mL de EDTA

C = mg/L  $\text{CaCO}_3$  de la solución estándar de carbonato de calcio (8.7)

T = Toma en mL de solución de carbonato de calcio

G = Gasto en mL de EDTA utilizados en la valoración



## PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTÁNDAR

### DETERMINACIÓN DE CALCIO POE 1600DI

Emisión:  
Codificación y Revisión  
Ed. 0001  
Página 6 de 6

## 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 1:** 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 – 10mg. La dilución de la muestra puede llevarse a cabo en peso (empleando la balanza de precisión 0.01g) 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 2:** 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 0.2g 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, 0.2g 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:

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

$$\text{Calcio, } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{Dureza de Calcio} \times \text{Peso Atómico Ca}}{\text{Peso Molecular CaCO}_3}$$

Peso atómico Ca = 40.04

Peso molecular CaCO<sub>3</sub> = 100

N = mg de CaCO<sub>3</sub> equivalentes a 1000 mL de EDTA



## PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTÁNDAR

### DETERMINACIÓN DE CALCIO POE 1600DI

Emisión:  
Codificación y Revisión  
Ed. 0001  
Página 7 de 6

T = Toma en mL de muestra (Se considera densidad de la muestra 1 g/mL)

G = Gasto en mL de EDTA utilizados en la valoración

12.2. La Dureza de Magnesio puede ser determinada como la diferencia entre la dureza total y el contenido de calcio como  $\text{CaCO}_3$ , siempre y cuando se hayan eliminado metales interferentes empleando el tampón inhibidor

12.3. La relación que permite el cálculo del contenido de magnesio es:

$$\frac{mgMg}{L} = \left[ Dureza\ Total \left( \frac{mgCaCO_3}{L} \right) - Dureza\ Cálcica \left( \frac{mgCaCO_3}{L} \right) \right] \times 0.243$$

## 13. CONTROL DE CALIDAD

13.1. Control de la exactitud: Analizar 10 mL de la solución de "Control de Dureza y Calcio" (elaborada por el Docente de la materia) 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.

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.

## 14. BIBLIOGRAFÍA

14.1. Manual de instrucciones del pH-metro.

14.2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22<sup>nd</sup> Edition. Washington, APHA, 2012. 3500-Ca pp 3-65 a 3-66.