

# Determinación de la dureza de aguas por cromatografía catiónica: comparación metodológica por pares

D. Cazzaniga <sup>(1)</sup>, M. Alarcón <sup>(1)</sup>

[dcazzaniga@inti.gob.ar](mailto:dcazzaniga@inti.gob.ar)

<sup>(1)</sup> Dto. Valorización de Subproductos-SOTA-GODTeI-INTI

**Palabras Clave:** Dureza Total, Cromatografía Catiónica, Calcio, Magnesio.

## INTRODUCCIÓN

La dureza total en aguas se define como la suma de las concentraciones de los iones calcio y magnesio, expresada en mg CaCO<sub>3</sub>/L. Muchos trabajos ambientales relacionados con el recurso hídrico usualmente están vinculados a la determinación de iones individuales mediante análisis volumétricos, nefelométricos o espectrofotométricos. La determinación de la dureza total no es una excepción ya que la normativa vigente describe como método de referencia, la tradicional volumetría de complejos. Sin embargo, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para análisis iónico, más específicamente, la catiónica, es una opción analítica rápida, no sólo para separar, identificar y cuantificar calcio y magnesio, sino también sodio, amonio y potasio, en una muestra de agua, en muy bajas concentraciones (0,05 mg/L o menos).

## OBJETIVOS

Determinar la dureza total, cálcica y magnésica, con el método referencial complejométrico y, en paralelo, con una técnica de cromatografía catiónica, en una muestra de agua subterránea. Procesar estadísticamente los datos obtenidos para inferir si existen o no diferencias significativas entre ambos métodos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Toma de muestra y acondicionamiento para los ensayos

Para el muestreo se siguieron los lineamientos descriptos en la norma IRAM 29012-3 [1].

### Determinaciones complejométricas

**Dureza total:** Este análisis se efectuó según lo descripto en APHA-SMWW 2340-C [2]. La muestra se valoró por decuplicado y los resultados se expresaron en mg CaCO<sub>3</sub>/L.

**Dureza cálcica y magnésica:** La determinación titulométrica de la dureza cálcica se referenció a la normativa APHA-SMWW 3500-Ca B [3]. La

dureza debida al magnesio se calculó como diferencia entre la dureza total y la cálcica.

### Determinación cromatográfica del contenido de calcio y magnesio

Se dispuso para tal fin de un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (HPLC) para el análisis isocrático de cationes, sin supresión química, marca Shimadzu LC 20 AD SP Prominence. Se prepararon curvas de calibrado con patrones mixtos de iones calcio y magnesio, a partir de soluciones estándares madres de calcio y magnesio. La muestra de agua subterránea fue inyectada por decuplicado, previa filtración y sin dilución, siguiendo un procedimiento normalizado [4].

### Procesamiento estadístico de datos

Con las diferencias individuales entre los pares de resultados obtenidos con cada método, se calculó la *t*-Student, empleando las ecuaciones (1) y (2), para luego compararlos con valores de *t* tabulados, obtenidos de bibliografía, para *n*-1 grados de libertad [5]. Determinando entre qué niveles de confianza recae el valor *t* calculado (*t<sub>c</sub>*), es posible inferir la significancia de las diferencias entre métodos según los criterios que se detallan en la tabla 1.

$$t_c = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n} \quad (1) \quad S_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{(n-1)}} \quad (2)$$

donde: *S<sub>d</sub>*: desviación estándar de las diferencias individuales, *d<sub>i</sub>*: diferencia individual entre los resultados obtenidos con cada método,  $\bar{d}$ : promedio de las diferencias individuales entre los resultados obtenidos con cada método, *n*: número de pares de datos, *t<sub>c</sub>*: *t*-Student calculada.

**Tabla 1: Diferencias entre métodos (Significancias)**

Intervalo de confianza (%)	Diferencias entre métodos
50 - 80	No son significativas
90 - 95	Son significativas
99	Son altamente significativas

**RESULTADOS**

Con los resultados analíticos obtenidos de la determinación de la dureza total, cálcica y

y potasio, ya que se obtienen resultados satisfactorios, en poco tiempo, a un costo mayor, requiriéndose personal calificado, si se

**Tabla 2. Resultados de la determinación de dureza total, cálcica y magnésica en una muestra de agua subterránea genuina por el método complejométrico (Met 1) y por el método cromatográfico (Met 2). Parámetros calculados:  $\bar{d}$  tc, Sd,  $\bar{X}$  y repetitividad (CV%)**

n	Réplica	Dureza total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)			Dureza cálcica (mg CaCO <sub>3</sub> /L)			Dureza magnésica (mg CaCO <sub>3</sub> /L)		
		Met 1	Met 2	Diferencia (d <sub>i</sub> )	Met 1	Met 2	Diferencia (d <sub>i</sub> )	Met 1	Met 2	Diferencia (d <sub>i</sub> )
1	M1-1	207,19	216,60	-9,41	110,45	105,93	4,52	96,74	110,67	-13,93
2	M1-2	206,99	209,70	-2,71	108,90	105,48	3,42	98,09	104,22	-6,13
3	M1-3	206,99	204,60	2,39	109,67	112,34	-2,67	97,32	92,26	5,06
4	M1-4	207,19	216,60	-9,41	109,67	110,10	-0,43	97,52	106,50	-8,98
5	M1-5	206,60	196,10	10,50	109,67	110,92	-1,25	96,93	85,18	11,75
6	M1-6	206,60	204,83	1,77	109,27	112,47	-3,20	97,33	92,36	4,97
7	M1-7	206,99	196,55	10,44	110,07	117,08	-7,01	96,92	79,47	17,45
8	M1-8	206,60	204,60	2,00	110,45	110,56	-0,11	96,15	94,04	2,11
9	M1-9	206,90	191,70	15,2	109,67	113,86	-4,19	97,23	77,84	19,39
10	M1-10	206,60	208,45	-1,85	110,05	110,22	-0,17	96,55	98,23	-1,68

$\bar{d}$ :	1,89	$\bar{d}$ :	-1,11	$\bar{d}$ :	3,00
Sd:	8,27	Sd:	3,43	Sd:	11,05
tc:	<b>0,720</b>	tc:	<b>1,020</b>	tc:	<b>0,860</b>

Repetitividad (CV%)	$\bar{X}$ (mg/L)	206,9	205,0
		0,12	4,08

$\bar{X}$ (mg/L)	109,8	110,9
	0,44	3,11

$\bar{X}$ (mg/L)	97,1	94,1
	0,56	11,8

magnésica, por ambos métodos, se construyó la tabla 2 donde se incluyeron además los valores de Sd y tc. Se añadieron también los promedios de resultados por cada método ( $\bar{X}$ ) y el cálculo de la repetitividad, como coeficiente de variación porcentual (CV%).

**DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

Se compararon los valores de tc con los de bibliografía (tabla de t-Student), para 9 grados de libertad, los que quedaron comprendidos entre los niveles de confianza de 50 y 80% por lo que se infirió que no hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos en la cuantificación de la dureza con estas metodologías, siendo que ambas tienen distintos fundamentos químicos. Sin embargo, en este estudio, la repetitividad analítica (como CV%) fue mayor para el método cromatográfico, con hincapié en la dureza magnésica, lo que pudo deberse a que se utilizó como patrón, una solución madre de magnesio que no fue preparada con la sal indicada en la norma. Es posible utilizar la técnica cromatográfica para la determinación de dureza, mientras pueda asociarse a la cuantificación de otros cationes normalmente presentes en la matriz acuosa, como ser sodio

compara con lo propio de las técnicas volumétricas.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] IRAM 29012-3. "Calidad ambiental – Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la preservación y manipulación de las muestras" – Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 1998.
- [2] APHA-SMWW 2340-C. "Hardness. EDTA Titrimetric Method" – American Public Health Association - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 22<sup>nd</sup> edition, 2012.
- [3] APHA-SMWW 3500-B. "Calcium. EDTA Titrimetric Method" – American Public Health Association - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 22<sup>nd</sup> edition, 2012.
- [4] IRAM 29040. "Calidad Ambiental – Calidad del agua. Determinación de Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup> disueltos usando cromatografía de iones – Método aplicable para aguas y aguas residuales" – Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 2019.
- [5] Harris, D. Análisis Químico Cuantitativo. 2ª edición. En: "Capítulo 4: Estadística". Grupo Editorial Iberoamérica, 1992, 53-57.