

Độ cứng, tổng số

Phương pháp 8213
Digital titrator

Phương pháp chuẩn độ với EDTA
(10 đến 4000 mg/L CaCO₃)

Phạm vi ứng dụng: nước, nước thải và nước biển

Chuẩn bị thí nghiệm

Trước khi thí nghiệm:

Bốn giọt dung dịch chất chỉ thị Hardness 2 hoặc 1 muỗng bột 0.1g ManVer 2 Hardness có thể được cho vào thay cho gói bột chất chỉ thị ManVer 2 Hardness.

Chuyển đổi cách tính độ cứng: grains per gallon (gpg) as CaCO₃ = mg/L x 0.058; German degrees hardness (Gdh) = mg/L x 0.056; mg/L Total Hardness as Ca = mg/L Total Hardness as CaCO₃ x 0.40

mg/L Total Hardness as CaCO₃ = mg/L Ca as CaCO₃ + mg/L Mg as CaCO₃

Để tiện lợi hơn khi khuấy, sử dụng dụng cụ khuấy TitraStir®¹

¹ Xem thông tin đặt hàng cho Dụng cụ và thuốc thử tùy chọn

Chuẩn bị các vật dụng sau:

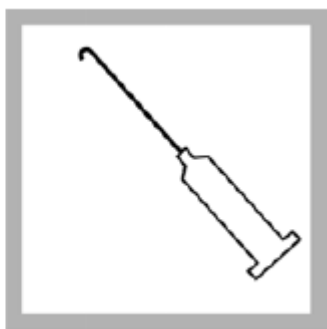
Số lượng

ManVer 2 Hardness Indicator Powder Pillow	1
Hardness 1 Buffer Solution	2mL
EDTA titration cartridge (xem bảng 1)	1 cartridge
Digital titrator	1
Ống phân phối dùng cho digital titrator	1
Ống đong định mức	1
Erlen, 250-mL	1

Chú ý: Xem thông tin đặt hàng trên trang 4 trong Danh mục thay thế và tiêu thụ.

Độ cứng tổng

1. Chọn thể tích mẫu và cartridge tương ứng theo thông tin tra cứu ở bảng Thông tin thang đo cụ thể-mg/L hoặc Thông tin thang đo cụ thể-G.d.h



2. Gắn ống phân phối sạch vào đầu cartridge chuẩn độ. Sau đó gắn đầu cartridge vào digital titrator

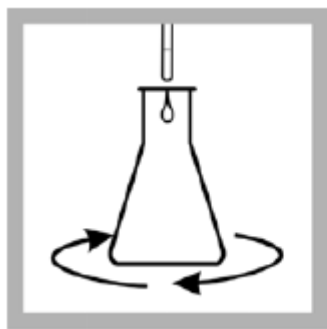


3. Giữ digital titrator với đầu cartridge hướng lên. Vận nút phân phối để xả bỏ vài giọt chất chuẩn. Thiết lập con số đếm về 0 và lau sạch đầu ống



4. Sử dụng ống đong định mức hoặc pipet để đong mẫu theo thể tích tra từ bảng 1 hoặc 2.

Chuyển mẫu vào erlen sạch loại 250mL. Nếu thể tích mẫu sử dụng ít hơn 100mL thì pha loãng bằng nước khử ion đến xấp xỉ 100mL.



5. Cho 2mL dung dịch đệm Hardness 1 vào và lắc để xáo trộn đều.



6. Cho 1 gói bột chứa chất chỉ thị ManVer 2 Hardness vào mẫu và khuấy để xáo trộn đều.



7. Đặt ống phân phối vào trong dung dịch và lắc đều erlen. Vặn nút để phân phối chất chuẩn vào dung dịch. Tiếp tục lắc bình erlen và cho chất chuẩn đến khi thay đổi từ màu đỏ sang màu xanh dương trong suốt.

Ghi lại con số hiển thị trên bộ đếm của digital titrator



8. Sử dụng hệ số nhân trong bảng 1 hoặc 2 để tính nồng độ:
Con số x hệ số nhân = mg/L (hoặc G.d.h) tổng cứng tính theo CaCO_3

Ví dụ: 50mL mẫu được chuẩn độ với cartridge 0.800M EDTA và ghi nhận con số là 250 để đạt đến điểm cuối. Nồng độ sẽ là $250 \times 0.2 = 500 \text{ mg/L CaCO}_3$ (hoặc với 0.714M EDTA cartridge, $250 \times 0.1 = 25 \text{ mg/L G.d.h}$)

Bảng 1 Thông tin thang đo cụ thể-mg/L

Thang đo (mg/L CaCO_3)	Thể tích mẫu (mL)	Titration cartridge (M EDTA)	Hệ số nhân
10–40	100	0.080	0.1
40–160	25	0.080	0.4
100–400	100	0.800	1.0
200–800	50	0.800	2.0
500–2000	20	0.800	5.0
1000–4000	10	0.800	10.0

Bảng 2 Thông tin thang đo cụ thể-G.d.h

Thang đo (mg/L CaCO ₃)	Thể tích mẫu (mL)	Titration cartridge (M EDTA)	Hệ số nhân
1–4	100	0.1428	0.01
4–16	25	0.1428	0.04
10–40	50	0.714	0.1
25–100	20	0.714	0.25
> 100	10	0.714	0.5

Các chất cản trở

Cảnh báo: Nguy hiểm hóa chất. Kali cyanua là độc hại. Luôn luôn bổ sung vào sau KOH. Tuân thủ các quy định về xả thải chất nguy hại của địa phương đối với tất cả chất thải có chứa cyanua.

Các chất cản trở có thể là ngăn sự thay đổi màu tại điểm kết thúc. Thực hiện pha loãng làm giảm chất gây nhiễu xuống ở mức không làm cản trở đối với test. Nếu nghi ngờ có chất gây nhiễu

Bảng 2 Chất cản trở

Chất cản trở	Mức độ gây nhiễu
Độ axit	Test có thể đệm đến 10,000mg/L độ axit
Độ kiềm	Test có thể đệm đến 10,000mg/L độ kiềm và có thể thực hiện trực tiếp với mẫu là nước biển
Nhôm	Gây nhiễu khi nồng độ > 0.20 mg/L Al, 0.5g KCN có thể được cho vào sau dung dịch đệm để loại bỏ sự gây nhiễu này đến 1 mg/L Al
Bari	Được tính bao gồm trong kết quả nhưng hiếm khi phát hiện trong nước tự nhiên ở số lượng đáng kể.
Coban	Gây nhiễu ở mọi mức độ. 0.5g KCN có thể được cho vào sau dung dịch đệm để loại bỏ sự gây nhiễu này đến 20 mg/L Co
Đồng	Gây nhiễu ở nồng độ 0.1 mg/L. 0.5g KCN có thể được cho vào sau dung dịch đệm để loại bỏ sự gây nhiễu này đến 100 mg/L Cu
Sắt	Gây nhiễu ở nồng độ > 8 mg/L do làm màu đỏ cam chuyển sang xanh lá ở điểm kết thúc. Kết quả chính xác vẫn có thể thu được khi sắt xấp xỉ 20 mg/L tại điểm kết thúc
Mangan	Gây nhiễu ở nồng độ > 5 mg/L Mn
Niken	Gây nhiễu ở nồng độ 0.5 mg/L. 0.5g KCN có thể được cho vào sau dung dịch đệm để loại bỏ sự gây nhiễu này đến 200 mg/L Ni
Ortho photphat	Gây chậm xuất hiện đổi màu xác định điểm kết thúc nhưng không gây nhiễu nếu Ca ₃ (PO ₄) ₂ hình thành cho phép hòa tan trở lại trong khi chuẩn độ
Poly photphat	Gây nhiễu trực tiếp và không được có trong mẫu
Các ion kim loại hóa trị cao	Mặc dù ít tác động hơn Caxin và Magie, các ion kim loại hóa trị cao khác có thể gây ảnh hưởng đến độ cứng và sẽ được bao gồm trong kết quả
NaCl	Các dung dịch bão hòa không cho thấy rõ điểm kết thúc
Stronti	Được tính bao gồm trong kết quả nhưng hiếm khi phát hiện trong nước tự nhiên ở số lượng đáng kể.
Kẽm	Gây nhiễu ở nồng độ 5 mg/L. 0.5g KCN có thể được cho vào sau dung dịch đệm để loại bỏ sự gây nhiễu này đến 100 mg/L Ni

Mẫu có tính đệm cao hoặc có tính axit cao	Có thể vượt mức đệm của thuốc thử. Điều chỉnh pH trước khi thực hiện test (Xem mục Lấy mẫu, bảo quản và lưu trữ)
---	--

Việc bổ sung 1 gói CDTA muối magie sẽ loại bỏ các gây nhiễu do kim loại ở mức hoặc dưới mức nồng độ có trong bảng 3. Nếu có hiện diện nhiều hơn một kim loại hoặc nồng độ trên mức trong bảng thì có thể cần cho thêm 1 gói CDTA muối magie.

Bảng 3 Mức gây nhiễu với gói bột CDTA

Chất cản trở	Mức độ gây nhiễu. mg/L
Al	50
Co	200
Cu	100
Fe	100
Mn	200
Ni	400
Zn	300

Kết quả thu được sau khi bổ sung Muối Magie CDTA sẽ là độ cứng bao gồm các kim loại gây nhiễu. Nếu biết nồng độ của kim loại gây nhiễu, thực hiện điều chỉnh để có kết quả độ cứng chỉ gây ra bởi ion Ca và Mg. Độ cứng được tính với cả kim loại trên mg/L ion kim loại được liệt kê trong bảng Các hệ số tương đương độ cứng. Mg/L kim loại trong mẫu được nhân với hệ số tương đương độ cứng của canxi cacbonat sẽ được trừ đi từ tổng độ cứng xác định được ở bước 3 của quy trình chuẩn độ trong phương pháp này để có độ cứng chỉ gây ra bởi Ca và Mg.

Bảng 4 Hệ số tương đương độ cứng

Chất gây nhiễu	Hệ số tương đương độ cứng, tính theo mg/L CaCO ₃
Nhôm	3.71
Bari	0.729
Coban	1.698
Đồng	1.575
Sắt	1.792
Mangan	1.822
Niken	1.705
Stronti	1.142
Kẽm	1.531

Lấy mẫu, bảo quản và lưu trữ

Thu thập mẫu vào bình thủy tinh hoặc nhựa đã được tráng bằng chất tẩy rửa và nước vôi.

Tráng sạch bình chứa với dung dịch axit nitrit pha loãng tỉ lệ 1:1 và rửa lại bằng nước khử ion

Các hướng dẫn bảo quản sau đây cần thiết chỉ khi không thể thực hiện phân tích ngay sau khi lấy mẫu. Để bảo quản mẫu, cho 1.5mL axit nitrit vào mỗi lít mẫu. Xáo trộn đều. Đo pH

của mẫu để đảm bảo $\text{pH} \leq 2$. Bổ sung thêm axit nitrit mỗi lần 0.5mL nếu cần thiết. Xáo trộn đều và kiểm tra lại pH sau khi bổ sung axit cho đến khi $\text{pH} \leq 2$

Lưu mẫu ở nhiệt độ 4°C hoặc thấp hơn. Mẫu được bảo quản có thể lưu trữ ít nhất 7 ngày.

Trước khi bắt đầu thí nghiệm, gia nhiệt mẫu để trở lại nhiệt độ phòng và điều chỉnh pH lên xấp xỉ 7 bằng dung dịch NaOH 5.0N

Xáo trộn thật kĩ. Nếu lượng axit được cho vào đáng kể thì thực hiện phép tính điều chỉnh thể tích của axit và xút cho vào. Chia thể tích cuối cùng (mẫu + axit + xút) cho thể tích mẫu ban đầu và nhân kết quả có được từ chuẩn độ với tỉ số này.

Kiểm tra độ chuẩn xác

Sử dụng phương pháp bổ sung dung dịch chuẩn để phát hiện nếu mẫu có chất gây nhiễu và để xác nhận kĩ thuật phân tích.

Phương pháp bổ sung dung dịch chuẩn (Sample Spike)

Yêu cầu để kiểm tra độ chuẩn xác:

- Hardness Voluette Ampule Standard Solution, 10,000-mg/L as CaCO_3
- Dụng cụ bẻ ống ampule
- TenSette Pipet, 0.1–1.0 mL và đầu hút

1. Mở ống ampule chứa dung dịch chuẩn

2. Sử dụng TenSette® Pipet để lấy 0.1 mL dung dịch chuẩn cho vào mẫu được chuẩn độ. Lắc để xáo trộn đều.

3. Chuẩn độ mẫu đã bổ sung dung dịch chuẩn cho tới khi đạt điểm kết thúc. Ghi lại lượng chất chuẩn đã dùng để đạt đến điểm kết thúc.

4. Lặp lại bước 2 và 3

5. Mỗi 0.1 mL chất chuẩn thêm vào sẽ cần khoảng 10 digit cartridge chuẩn độ 0.800M hoặc 100 digit cartridge chuẩn độ 0.080 M để đạt đến điểm kết thúc. (11 digits đối với 0.714 M hay 56 digits đối với 0.1428 M chất chuẩn).

Nếu chất chuẩn dùng nhiều hoặc ít hơn lượng này, vấn đề có thể do kĩ thuật của người phân tích, có chất cản trở (Xem bảng 2) hoặc có vấn đề với thuốc thử hoặc dụng cụ.

Phương pháp dung dịch chuẩn

Thực hiện các bước sau đây để đảm bảo thuốc thử và kĩ thuật phân tích là chuẩn xác.

Yêu cầu để thực hiện kiểm tra độ chuẩn xác:

- Calcium Chloride Standard Solution, 1000-mg/L as CaCO_3

1. Cho 20.0 mL dung dịch chuẩn vào erlen. Pha loãng đến khoảng 100mL với nước khử ion vào xáo trộn đều

2. Cho dung dịch đệm Hardness 1 và chất chỉ thị ManVer 2 vào. Lắc đều để xáo trộn
3. Chuẩn độ dung dịch chuẩn này đến khi đạt điểm kết thúc sử dụng cartridge và tính kết quả. Kết quả phải gần bằng 1000mg/L hoặc 55.9 G.d.h CaCO₃

Tóm tắt phương pháp

Trong test tổng cứng, mẫu nước đầu tiên được đệm (sử dụng amine hữu cơ và một trong các muối của amine hữu cơ) đến pH 10.1. Chất nhuộm hữu cơ, calmagite, được cho vào như là chất chỉ thị. Chất nhuộm phản ứng với Ca và Mg để cho phức có màu đỏ.

EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) được cho vào như là chất chuẩn độ. EDTA sẽ phản ứng với tất cả ion Ca và Mg tự do có trong mẫu. Tại điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ, khi các ion Mg tự do không còn nữa, EDTA sẽ loại bỏ ion Mg từ chất chỉ thị gây ra sự thay đổi màu từ đỏ sang xanh dương.

Danh mục thay thế và tiêu thụ

Thuốc thử cần thiết

Description	Quantity/Test	Unit	Catalog number
10–160 mg/L range—Reagent set (approximately 100 tests):			2448000
(1) ManVer 2 Hardness Indicator Powder Pillows	1	100/pkg	85199
(1) Buffer Solution, Hardness 1	1 mL	100 mL MDB	42432
(1) EDTA Titration Cartridge, 0.0800 M	varies	each	1436401
100–4000 mg/L range—Reagent set (approximately 100 tests):			2448100
(1) ManVer 2 Hardness Indicator Powder Pillows	1	100/pkg	85199
(1) Buffer Solution, Hardness 1	1 mL	100 mL MDB	42432
1–16 G.d.h. range—Reagent set (approximately 100 tests):			2447800
(1) ManVer 2 Hardness Indicator Powder Pillows	1	100/pkg	85199
(1) Buffer Solution, Hardness 1	1 mL	100 mL MDB	42432
(1) EDTA Titration Cartridge, 0.1428 M	varies	each	1496001
10–100+ G.d.h. range—Reagent set (approximately 100 tests):			2447900
(1) ManVer 2 Hardness Indicator Powder Pillows	1	100/pkg	85199
(1) Buffer Solution, Hardness 1	1 mL	100 mL MDB	42432
(1) EDTA Titration Cartridge, 0.714 M	varies	each	1495901
(1) EDTA Titration Cartridge, 0.800 M	varies	each	1439901

Dụng cụ cần thiết

Description	Quantity/Test	Unit	Catalog number
Digital Titrator	1	each	1690001
Flask, Erlenmeyer, graduated, 250-mL	1	each	50546
Graduated cylinder—select one or more based on range:			
Cylinder, graduated, 10-mL	1	each	50838

Description	Quantity/Test	Unit	Catalog number
Cylinder, graduated, 25-mL	1	each	50840
Cylinder, graduated, 50-mL	1	each	50841
Cylinder, graduated, 100-mL	1	each	50842

Dung dịch chuẩn nên dùng

Description	Unit	Catalog number
Calcium Chloride Standard Solution, 1000-mg/L as CaCO_3	1 L	12153
Hardness Standard Solution, Voluette ampule, 10,000-mg/L as CaCO_3 , 10-mL	16/pkg	218710

Thuốc thử và dụng cụ tùy chọn

Description	Unit	Catalog number
CDTA Magnesium Salt Powder Pillow	100/pkg	1408099
ManVer 2 Hardness Indicator Powder	113 g	28014
Magnesium Standard Solution, 10-g/L as CaCO_3	29 mL	102233
Hardness 2 Indicator Solution	100 mL	42532
HexaVer Hardness Titrant, 0.020 N	1 L	74053
Sodium Hydroxide Standard Solution, 5 N	50 mL	245026
Nitric Acid Solution, ACS	500 mL	15249
Nitric Acid Solution, 1:1	500 mL	254049
Potassium cyanide	125 g	76714
Stir bar, octagonal 28.6 mm x 7.9 mm	each	2095352
TenSette Pipet, 0.1 to 1.0 mL	each	1970001
TitraStir Stir Plate, 115 VAC	each	1940000
TitraStir Stir Plate, 230 VAC	each	1940010
Water, deionized	500 mL	27249
Pipet tips	50/pkg	2185696
Pipet, Volumetric, 10 mL Class A	each	1451538
Pipet, Volumetric, 20 mL Class A	each	1451520
Pipet filler safety bulb	each	1465100
Delivery Tube, 180° Hook	5/pkg	1720500
TenSette Pipet, 0.1 to 1.0 mL	each	1970001
Spoon, measuring, 1 g	each	51000
Spoon, measuring, 0.5 g	each	90700
Spoon, measuring, 0.1 g	each	51100
Pipet Tips, for TenSette Pipet 1970010	50/pkg	2199796
Sampling Bottle with cap, low density polyethylene, 250 mL	12/pkg	2087076