

## 2. การวิเคราะห์คุณภาพน้ำทิ้งทางโลหะ

### 2.1 การวิเคราะห์หาแคลเซียม

(Calcium Determination by EDTA Titrimetric Method)

#### (1) คำนำ

ความกระด้าง (Hardness) ของน้ำ โดยปกติเกิดจากโลหะไอออนของแคลเซียม และแมกนีเซียมเป็นหลัก ซึ่งโลหะไอออนทั้งสองสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายเกลือไดไซเตียมของ Ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้น เนื่องจากโลหะไอออนของแมกนีเซียมจะตกตะกอนอยู่ในรูปที่ไม่ละลายน้ำ คือ  $Mg(OH)_2$  ที่พีเอชมากกว่า 12 โดยที่โลหะไอออนของแคลเซียมยังคงอยู่ในรูปที่ละลายน้ำได้ ฉะนั้นที่พีเอช 12-13 จะมีเฉพาะโลหะไอออนของแคลเซียมเท่านั้นที่จะทำปฏิกิริยากับตัวไตเตรนท์ EDTA ส่วนจุดยุติ (End point) ของการไตเตรท สังเกตได้จากการเปลี่ยนสีของตัวอินดิเคเตอร์ Calver II จากสีแดงเมื่อมีโลหะไอออนของแคลเซียมอยู่ ไปเป็นสีน้ำเงินแทน เมื่อปรากฏว่าโลหะไอออนอิสระของแคลเซียมถูกใช้หมดไปในการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA กรณีที่ค่าความเป็นด่างมากกว่า 300 มก./ลิตร (ในรูป  $CaCO_3$ ) จะทำให้การสังเกตจุดยุติมีปัญหา

#### หมายเหตุ

การวิเคราะห์หาแคลเซียมกระทำที่พีเอชสูงมาก ฉะนั้นควรที่จะทำการไตเตรททันทีที่เติมสารละลายต่าง (ภายใน 5 นาที)

#### (2) สารเคมี

1. สารละลายไฮดรอกไซด์ ละลายโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 56.1 กรัม หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 40 กรัม ในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร
2. ตัวไตเตรนท์ EDTA 0.01 M ละลาย EDTA 3.723 กรัม (เกลือไดไซเตียม) ( $Na_2H_2C_{10}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ ) ในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร เก็บสารละลายนี้ไว้ในขวดไฟเร็กซ์หรือขวดโพลีเอทิลีนที่มีฝาปิดสนิท
3. Calver II Calcium Indicator
4. แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ 3 N เติม  $NH_4OH$  240 มล. ในน้ำกลั่นประมาณ 700 มล. และปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

5. สารละลายมาตรฐานแคลเซียม ซึ่งเกลือแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) 1.000 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ขนาด 500 มล. เติมกรดเกลือเจือจาง (5 มล.  $\text{HCl}$  + น้ำกลั่น) ที่ละน้อยผ่านทางกรวยกรอง จนกระทั่งเกลือแคลเซียมละลายจนหมด จากนั้นเติมน้ำประมาณ 200 มล. และนำไปต้มเพื่อระเหยเอาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกไปให้หมด ทิ้งให้เย็น วัดค่าพีเอชของสารละลาย และปรับให้ได้พีเอชประมาณ 5 ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 3 N หรือด้วยกรดเกลือเจือจาง (ในกรณีที่จำเป็น) ถ่ายเอาสารละลายดังกล่าวลงใน Volumetric flask ขนาด 1 ลิตร ล้าง (Rinse) ขวดรูปชมพู่ 3 ครั้งด้วยน้ำกลั่นประมาณ 50 มล. ผสมรวมกับสารละลายที่เตรียมไว้ จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้เป็น 1 ลิตร จะได้ว่า

$$1 \text{ มล. ของสารละลาย มาตรฐานแคลเซียม} = 1 \text{ มก. CaCO}_3$$

### (3) การทำมาตรฐาน (Standardization)

1. ดูดสารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เตรียมไว้ 5 มล. ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มล. เติมน้ำกลั่นผสมลงไป 45 มล.
2. เติมสารละลายไฮดรอกไซด์ 1 N จำนวน 2 มล. และ Calver II Calcium Indicator ประมาณ 1-2 กรัม
3. ไตเตรทสารละลายดังกล่าวด้วยสารละลาย EDTA 0.01 M จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำเงิน สารละลาย EDTA ที่ใช้ไปในการไตเตรทควรจะมีประมาณ 5 มล. เช่นกัน
4. สำหรับ Blank ให้ใช้น้ำกลั่นรวม 50 มล. แทนสารละลายมาตรฐานแคลเซียม และปฏิบัติการเช่นเดียวกัน ควรทำ 2 ซ้ำ

### (4) วิธีการวิเคราะห์

1. ดูดตัวอย่างน้ำ 50 มล. ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มล. อาจจะต้องทำการเจือจางตัวอย่างให้เหมาะสมเสียก่อน เพื่อที่จะใช้สารละลาย EDTA 0.01 M ในการไตเตรทประมาณ 1-15 มล.
2. เติมสารละลายไฮดรอกไซด์ 1 N จำนวน 2 มล. หรือด้วยปริมาตรที่เหมาะสมที่จะทำให้ได้พีเอชประมาณ 12-13 และเติม Calver II Calcium Indicator ประมาณ 1-2 กรัม
3. ทำการไตเตรทอย่างช้าๆ ด้วยสารละลาย EDTA 0.01 M จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำเงิน ทิ้งไว้ประมาณ 30-60 วินาที และไตเตรทอีกครั้งให้ได้สีน้ำเงิน (เพียงครั้งเดียวเท่านั้น) 1 มล. ของสารละลาย EDTA 0.01 M มีค่าเท่ากับโลหะไอออนของแคลเซียม

400.8 ไมโครกรัม บันทึกปริมาตรของตัวอย่างน้ำที่ใช้ จำนวนเท่าของการทำเจือจาง และสารละลาย EDTA ที่ใช้ในการไตเตรทจนกระทั่งถึงจุดยุติ (End point)

(5) การคำนวณ

ปริมาณแคลเซียมในรูปของโลหะไอออนแคลเซียม ( $Ca^{++}$ )

$$mg Ca^{++} / L = \frac{(A - B) \times D \times 400.8}{ml sample}$$

ความกระด้างแคลเซียม (Calcium hardness) ในรูปของแคลเซียมคาร์บอเนต ( $CaCO_3$ )

$$mg CaCO_3 / L = \frac{(A - B) \times D \times 1000}{ml sample}$$

โดยกำหนดให้

- A = มิลลิลิตรของตัวไตเตรนท์ที่ใช้ (ตัวอย่าง)
- B = มิลลิลิตรของตัวไตเตรนท์ที่ใช้ (Blank)
- C = มิลลิลิตรของตัวไตเตรนท์ที่ใช้ (Standard)
- D = มิลลิกรัมของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สมมูลย์กับ 1 มล. ของสารละลาย

EDTA 0.01 M

$$= \frac{5 mg CaCO_3 std}{(C - B)} \approx 1$$

หมายเหตุ

เพื่อเพิ่มความไว (Sensitivity) ในการวิเคราะห์ ให้ปฏิบัติดังนี้

1. ให้ใช้สารละลาย EDTA ที่มีความเข้มข้น 0.004 M ในการไตเตรทแทน
2. ใช้อินดิเคเตอร์ Eriochrome Blue Black R แทน
  - 2.1 ใช้อินดิเคเตอร์ 200 มก. ต่อเกลือโซเดียมคลอไรด์ 100 กรัม
  - 2.2 ใช้อินดิเคเตอร์ให้มากเพียงพอที่จะทำให้เกิดสีแดงชัดเจน (0.2 - 0.4 กรัม)
3. อาจจำเป็นต้องใช้ปริมาตรของตัวอย่างน้ำให้มากขึ้น (100 - 1000 มล.)

(6) เอกสารอ้างอิง

- 6.1 กรรณิการ์, สิริสิงห์. 2525. เคมีของน้ำ น้ำโสโครก และการวิเคราะห์. หน้า 91-164. ประยูรวงศ์, กรุงเทพฯ.
- 6.2 Adams, V.D. 1991. Water and Wastewater Examination Manual, Lewis Publishers Inc., Michigan. p. 59-61.
- 6.3 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1989 17th ed. American Public Health Association, Washington, DC. (p. 3-85 through 3-87).
- 6.4 EPA. 1983. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-690/44-79-020, Cincinnati, OH. (Methods 215.2).
- 6.5 McCoy, J. W. 1969. Chemical Analytical of Industrial Water. Macdonald Technical & Scientific, London. p. 68-74.

## 2.2 การวิเคราะห์หาความกระด้างของน้ำ

(Hardness Determination by EDTA Titrimetric Method)

### (1) คำนำ

ความกระด้าง (Hardness) ของน้ำ ส่วนใหญ่เกิดจากการมีโลหะไอออนของ  $\text{Ca}^{++}$  และ  $\text{Mg}^{++}$  ซึ่งสามารถรวมตัวกับ Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ละลายน้ำได้ เมื่อใช้ Eriochrome Black T เป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติจะเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำเงินที่พีเอช  $10.0 \pm 0.1$  (อุณหภูมิห้อง) และเพื่อป้องกันการเกิดการตกตะกอนของ  $\text{CaCO}_3$  จึงควรทำการไตเตรทให้เสร็จภายใน 5 นาที

### (2) สารเคมี

1. สารละลายบัฟเฟอร์ ละลาย EDTA (เกลือไดโซเดียม) 1.179 กรัม และ  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  0.780 กรัม ในน้ำกลั่น 50 มล. เติรวมกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) เข้มข้น 143 มล. ที่มีแอมโมเนียมคลอไรด์ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) อยู่ 16.9 กรัม และปรับปริมาตรให้ได้ 250 มล. ด้วยน้ำกลั่น
2. Eriochrome Black T Indicator ละลาย Eriochrome Black T 0.5 กรัม และ Hydroxylamine hydrochloride 4.5 กรัม ด้วย Ethyl alcohol หรือ Isopropyl alcohol 100 มล.
3. สารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M (ดูวิธีการเตรียมในเรื่องการวิเคราะห์หาแคลเซียม)
4. สารละลายมาตรฐานแคลเซียม (ดูวิธีการเตรียมในเรื่องการวิเคราะห์หาแคลเซียม)

### (3) การทำมาตรฐาน (Standardization)

1. ดูดสารละลายมาตรฐานแคลเซียมที่เตรียมไว้ 5 มล. ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มล. เติมน้ำกลั่นผสมลงไป 45 มล.
2. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ จำนวน 1-2 มล. และ Eriochrome Black T Indicator ประมาณ 1-2 หยด
3. ไตเตรทสารละลายดังกล่าวด้วยสารละลาย EDTA 0.01 M จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำเงิน สารละลาย EDTA ที่ใช้ไปในการไตเตรทควรจะมีประมาณ 5 มล.
4. สำหรับ Blank ให้ใช้น้ำกลั่นรวม 50 มล. แทนสารละลายมาตรฐานแคลเซียม และปฏิบัติการเช่นเดียวกัน ควรทำ 2 ซ้ำ สารละลาย EDTA ที่ใช้ไปในการไตเตรทควรจะมีน้อยกว่า 0.5 มล.

(4) **วิธีการวิเคราะห์**

1. ดูดตัวอย่างน้ำ (หรือตัวอย่างที่เจือจางแล้ว) 50 มล. ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มล. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ จำนวน 1-2 มล. (ปกติสารละลายบัฟเฟอร์ จำนวน 1 มล. จะให้พีเอชของตัวอย่างเท่ากับ 10.0-10.1) ควรทำการเจือจางตัวอย่างเพื่อให้ใช้สารละลาย EDTA 0.01 M ในการไตเตรทประมาณ 1-15 มล.
2. เติม Eriochrome Black T Indicator ประมาณ 1-2 หยด
3. ทำการไตเตรทอย่างช้าๆ ด้วยสารละลาย EDTA 0.01 M จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงไปเป็นสีน้ำเงิน  
1 มล. ของสารละลาย EDTA 0.01 M มีค่าเท่ากับแคลเซียมคาร์บอเนต 1 มิลลิกรัม

(5) **การคำนวณ**

5.1 **ความกระด้างทั้งหมด (Total hardness) ในรูปของ  $\text{CaCO}_3$**

$$\text{mg CaCO}_3 / \text{L} = \frac{(A - B) \times D \times 1000}{\text{ml sample}}$$

โดยกำหนดให้

- A = มิลลิลิตรของตัวไตเตรนท์ที่ใช้ (ตัวอย่าง)  
B = มิลลิลิตรของตัวไตเตรนท์ที่ใช้ (Blank)  
C = มิลลิลิตรของตัวไตเตรนท์ที่ใช้ (Standard).  
D = มิลลิกรัมของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สมมูลกับ 1 มล. ของสารละลาย EDTA 0.01 M
- $$= \frac{5 \text{ mg CaCO}_3}{(C - B)} \approx 1$$

5.2 **แมกนีเซียม**

5.2.1 **คำนวณหาความกระด้างจากแมกนีเซียม**

$$\text{Magnesium Hardness (mg CaCO}_3/\text{L)} = \text{Total Hardness (mg CaCO}_3/\text{L)} - \text{Calcium Hardness (mg CaCO}_3/\text{L)}$$

5.2.2 **ปริมาณแมกนีเซียมในรูปของโลหะไอออนแมกนีเซียม ( $\text{Mg}^{++}$ )**

$$\text{mg Mg}^{++}/\text{L} = \text{Magnesium Hardness (mg CaCO}_3/\text{L)} \times 0.244$$

(5) **เอกสารอ้างอิง**

- 6.1 กรรณิการ์, สิริสิงห์. 2525. เคมีของน้ำ น้ำโสโครก และการวิเคราะห์. หน้า 91-164. ประจวบคีรีขันธ์, กรุงเทพฯ.
- 6.2 Adams, V.D. 1991. Water and Wastewater Examination Manual, Lewis Publishers, Inc., Michigan. p. 62-63
- 6.3 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1989. 17th ed. American Public Health Association, Washington, DC. (p. 2-52 through 2-57).
- 6.4 EPA. 1983. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-690/44-79-020, Cincinnati, OH. (Methods 130.2).
- 6.5 McCoy, J. W. 1969. Chemical Analytical of Industrial Water. Macdonald Technical & Scientific, London. p. 68-74.