

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN VIỆT NAM**

**TCVN 6224 : 1996  
ISO 6059 : 1984 (E)**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH TỔNG CANXI VÀ  
MAGIÊ PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ EDTA**

*Water quality - Determination of the sum of calcium and  
magnesium - EDTA titrimetric method*

**HÀ NỘI - 1996**

## **Lời nói đầu**

TCVN 6224 : 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 6059 : 1984 (E).

TCVN 6224 : 1996 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC 147 Chất lượng nước biên soạn. Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất lượng đề nghị. Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường ban hành.

## Chất lượng nước - xác định tổng canxi và magiê Phương pháp chuẩn độ EDTA

*Water quality - Determination of the sum of calcium and magnesium - EDTA titrimetric method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ dùng axit etylendiamintetraaxetic (EDTA) để xác định tổng nồng độ canxi và magiê trong nước ngầm, nước mặt và nước uống.

Không áp dụng phương pháp này cho nước thải và các loại nước có nồng độ muối cao như nước biển. Nồng độ tối thiểu có thể xác định được là 0,05 mmol/l.

### 2. Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 385/1 Dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm - Buret - Phần 1: Những yêu cầu chung.

ISO 5667 Chất lượng nước lấy mẫu.

Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu

Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu (TCVN 5292:1995)

Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu (TCVN 5293 : 1995).

### 3 Nguyên tắc

Chuẩn độ tạo phức canxi và magiê với dung dịch nước của muối dinatri của EDTA ở pH 10. Dùng modan đen 11 làm chỉ thị. Chỉ thị này tạo hợp chất màu đỏ hoặc tím với ion canxi và magiê.

Trong quá trình chuẩn độ EDTA trước hết phản ứng với các ion canxi và magiê tự do, sau đó ở điểm tương đương phản ứng với các ion canxi và magiê đã liên kết với chất chỉ thị giải phóng chỉ thị và làm màu dung dịch đổi từ đỏ sang tím sang xanh.

## TCVN 6224 : 1996

Kết quả được thể hiện dưới dạng nồng độ. Nếu hàm lượng canxi được xác định riêng thì có thể tính nồng độ magiê.

### 4 Thuốc thử

Trong phân tích, chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước tinh khiết tương đương.

#### 4.1 Dung dịch đệm

Hoà tan 67,5 g amoni clorua ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) trong 570 ml dung dịch amoniac [25% (m/m);  $\rho_{20} = 0,910 \text{ g/ml}$ ]. Sau đó thêm 5,0 g muối dinatri magiê EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$ ) rồi pha loãng bằng nước thành 1000 ml.

Bảo quản dung dịch (bên có hạn) trong bình polyetylen.

Pha loãng 10 ml dung dịch này bằng nước thành 100ml. Nếu dung dịch nhận được không có pH  $10 \pm 0,1$  thì phải đổ bỏ dung dịch gốc.

#### 4.2 EDTA, dung dịch chuẩn, $\text{C}(\text{Na}_2\text{EDTA}) \approx 10 \text{ mmol/l}$ .

##### 4.2.1 Chuẩn bị dung dịch

Sau khi muối  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) ở  $80^\circ\text{C}$  khoảng hai giờ. Hoà tan 3,725 g muối khô trong nước và pha thành 1000 ml trong bình định mức.

Bảo quản dung dịch EDTA trong bình polyetylen, và định kỳ kiểm tra nồng độ của nó.

##### 4.2.2 Chuẩn hoá

Chuẩn hoá dung dịch (4.2.1) theo dung dịch chuẩn canxi (4.3) bằng phương pháp trình bày ở điều 7.

Dùng 20,0 ml dung dịch chuẩn canxi (4.3) và pha loãng thành 50 ml.

##### 4.2.3 Tính nồng độ

Nồng độ dung dịch EDTA  $C_1$ , tính bằng milimol trên lít, theo công thức:

$$C_1 = \frac{C_2 V_1}{V_2}$$

trong đó

$C_2$  là nồng độ của dung dịch tiêu chuẩn canxi (4.3), tính bằng milimol trên lít;

$V_1$  là thể tích của dung dịch tiêu chuẩn canxi, tính bằng mililit;

$V_2$  là thể tích của dung dịch EDTA cần định chuẩn tính bằng mililit.

#### 4.3 Canxi, dung dịch chuẩn, $c(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ mmol/l}$ .

Sấy canxi cacbonat tinh khiết rong hai giờ ở  $150^\circ\text{C}$  rồi để nguội đến nhiệt độ trong phòng hút ẩm.

Lấy 1,001 g vào bình nón cỡ 500 ml, tắm ướt bằng nước. Thêm từng giọt axit clohidric HCl 4 mol/l đến tan hoàn toàn. Tráng thêm dư axit. Thêm 200 ml nước và đun sôi vài phút để đuổi khí  $\text{CO}_2$ . Làm nguội đến nhiệt độ phòng và thêm vài giọt dung dịch metyl đỏ. Thêm dung dịch amoniac 3 mol/l cho đến dung dịch chuyển sang màu da cam. Chuyển định lượng vào bình định mức 1000 ml định mức bằng nước.

1 ml dung dịch này chứa 0,4008 mg (0,01 mmol) canxi.

Chú thích - Có thể dùng dung dịch bán trên thị trường.

#### 4.4 Modan đen 11, chỉ thị

Hoà tan 0,5 g modan đen 11, dạng muối natri của axit 1 (1-hydroxy-2-naphtylazo)\_6-nitro-2-naphtol-4-sunfonic ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$ ) trong 100 ml trietanolamin  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$

Có thể thay 25 ml trietanolamin bằng thể tích đến 25 ml etanol để giảm độ nhớt dung dịch.

Chú thích - Để dễ nhận điểm cuối, có thể thêm vào dung dịch chỉ thị 0,17 g muối metanil (natri của 4-anilidoazobenzen sunfonic). Màu của chỉ thị như vậy sẽ chuyển từ đỏ sáng xám nhạt hoặc xanh lá cây.

### 5 Thiết bị dụng cụ

Các thiết bị thí nghiệm thông thường và buret, dung tích 25 ml, vạch chia đến 0,05 ml. phù hợp với yêu cầu của ISO 385/1, loại A hoặc tương đương.

### 6 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo các phần có liên quan của ISO 5667.

### 7 Cách tiến hành

#### 7.1 Chuẩn bị phần mẫu thử

## TCVN 6224 : 1996

Không cần xử lý mẫu trước, trừ trường hợp mẫu chứa các hạt thô thì phải lọc qua cái lọc có kích thước lỗ 0,45  $\mu$  m ngay sau khi lấy. Lọc có thể làm mất một phần canxi và magiê.

Nếu nồng độ tổng canxi và magiê trong mẫu vượt quá 3,6 mmol/l thì pha loãng mẫu và ghi hệ số pha loãng F.

Nếu mẫu được axit hoá để bảo quản thì cần trung hoà phần mẫu thử bằng một thể tích dung dịch natri hidroxit NaOH 2 mol/l đã tính toán trước. Khi tính kết quả, cần chú ý đến mọi sự pha loãng mẫu, và phần mẫu thử do thêm axit hoặc kiềm.

### 7.2 Xác định

7.2.1 Dùng pipet lấy 50,0 ml dung dịch mẫu vào bình nón dung tích 250 ml. Thêm 4 ml dung dịch đệm (4.1) và 3 giọt chỉ thị modan đen 11 (4.4). Dung dịch phải có pH  $10,0 \pm 0,1$  và phải có màu đỏ hoặc tím.

Tiến hành chuẩn độ ngay bằng dung dịch EDTA (4.2) từ buret (mục 5) đồng thời khuấy trong khi lắc đều. Chuẩn độ nhanh lúc đầu và chậm dần khi gần đến cuối. Tiếp tục thêm dung dịch EDTA khi màu của dung dịch bắt đầu chuyển từ màu đỏ hoặc tím sang màu xanh. Điểm cuối chuẩn độ là lúc ánh đỏ cuối cùng cũng biến mất. Sắc thái màu dung dịch không thay đổi nếu thêm một giọt EDTA nữa.

7.2.2 Chuẩn độ một lần nữa theo cách sau:

Lấy 50,0 ml dung dịch mẫu vào bình nón. Thêm vào bình một thể tích dung dịch EDTA ít hơn 0,5 ml so với thể tích tiêu tốn trong chuẩn độ lần đầu (7.2.1). Thêm 4 ml dung dịch đệm (4.1) và 3 giọt chỉ thị (4.4). Chuẩn độ bằng từng giọt EDTA đến điểm cuối.

7.2.3 Nếu thể tích EDTA tiêu tốn trong chuẩn độ nhỏ hơn 4,5 ml thì cần tăng thể tích phần mẫu thử và tăng thể tích dung dịch đệm (4.1) tương ứng.

Nếu thể tích EDTA tiêu tốn trong chuẩn độ lớn hơn 20 ml thì giảm thể tích phần mẫu thử và thêm nước cho đủ 50 ml.

## 8 Biểu thị kết quả

Hàm lượng tổng canxi và magiê,  $C_{Ca+Mg}$ , tính bằng milimol trên lít theo công thức:

$$C_{Ca+Mg} = \frac{C_1 V_3}{V_0}$$

trong đó

$C_1$  là nồng độ của dung dịch EDTA, tính bằng milimol trên lít

$V_0$  là thể tích phần mẫu thử (thường là 50 ml), tính bằng mililit.

$V_3$  là thể tích dung dịch EDTA tiêu tốn trong chuẩn độ (xem 7.2.2), tính bằng mililit

Nếu có pha loãng mẫu thì cần đưa thêm hệ số pha loãng F vào tính toán.

Về tính toán độ cứng xem phụ lục

### **9 Độ chính xác của phương pháp**

Độ chính xác của phương pháp là  $\pm 0,04$  mmol/l, tương ứng với khoảng 2 giọt dung dịch EDTA.

### **10 Các chất cản trở**

Cảnh báo - natri xianua NaCN là chất độc. Cần rất thận trọng khi làm việc với nó. Không được axit hoá dung dịch natri xianua NaCN !

Các ion nhôm, bari, chì, sắt, coban, đồng, mangan, thiếc, kẽm cản trở việc xác định bởi chúng hoặc cùng bị chuẩn độ với canxi và magiê hoặc chúng cản trở sự chuyển màu của chỉ thị ở điểm cuối. Ion photphat và cacbonat có thể kết tủa canxi ở pH chuẩn độ. Một số chất hữu cơ cũng có thể cản trở việc xác định.

Khi nồng độ sắt bằng hoặc nhỏ hơn 10 mg/l có thể che bằng cách thêm vào 250 mg canxi xianua NaCN vào phần mẫu thử. Xianua cũng loại trừ được cản trở của các ion kẽm, đồng và coban. Cần chắc chắn dung dịch có môi trường kiểm trước khi thêm natri xianua.

Nếu không loại trừ được hết các chất cản trở thì phải dùng phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử.

### **11 Báo cáo kết quả**

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau:

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) nhận dạng đầy đủ về mẫu;
- c) kết quả, tính bằng milimol trên lít chính xác đến 0,02 mmol/l;
- d) chuẩn bị phần mẫu thử (nếu có);

**TCVN 6224 : 1996**

e) những khác biệt so với phương pháp nêu trong tiêu chuẩn này, hoặc những tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Hiệp hội bảo vệ sức khỏe Mỹ, Hiệp hội các Công trình về nước của Mỹ, Hiệp hội kiểm tra ô nhiễm nước. Các phương pháp Tiêu chuẩn dùng kiểm tra nước và nước thải. XB lần thứ 15, Denver, Colorado, USA, 1980, tr.185.

[2] Schawarzenbach, G và Flaschka, H. Chuẩn độ Complexon, XB lần thứ 2, New York, Bames & Noble, 1969.

## **Phụ lục A**

(Tham khảo)

### **NHỮNG KHÁI NIỆM VỀ ĐỘ CỨNG CỦA NƯỚC**

#### **A.0 Mở đầu**

Độ cứng của nước là một khái niệm dùng để biểu thị hàm lượng của canxi và magiê trong nước. Người ta phân biệt nhiều loại độ cứng (độ cứng chung, độ cứng cacbonat...) và mỗi quốc gia lại theo một định nghĩa khác. Điều A.1 cho một số thí dụ về định nghĩa đó.

#### **A.1 Định nghĩa**

A.1.1 Độ cứng tổng: Nồng độ tổng số của canxi và magiê.

A.1.2 Độ cứng cacbonat: một phần của độ cứng chung, tương đương với hàm lượng cacbonat và hidro cacbonat trong nước.

#### **A.2 Các thang độ cứng**

##### **A.2.1 Độ cứng Đức**

1 độ cứng Đức ( $1^{\circ}\text{HD}$ ) là độ cứng gây ra bởi một hàm lượng canxi oxit 10 mg/l hoặc một nồng độ canxi oxit 0,178 mmol/l.

Chú thích - Độ cứng Đức đã không được dùng nữa.

##### **A.2.2 Độ cứng ANh**

1 độ cứng Anh ( $1^{\circ}\text{Clark}$ ) là độ cứng gây ra bởi 1 Gren trong 1 imperial galông, tức là hàm lượng canxi cacbonat 14,3 mg/l hoặc một nồng độ canxi cacbonat 0,143 mmol/l.

##### **A.2.3 Độ cứng Pháp**

1 độ cứng Pháp là độ cứng gây ra bởi một hàm lượng canxi cacbonat 10 mg/l hoặc nồng độ canxi cacbonat 0,1 mmol/l.

##### **A.2.4 Độ cứng Mỹ**

Độ cứng Mỹ được biểu diễn bằng phần triệu (ppmm) canxi cacbonat, hoặc bằng miligam canxi cacbonat trên lít, 1 mg/l canxi cacbonat tương đương với nồng độ 0,01 mmol/l.

#### **A.3 Bảng tính chuyển**

Để tính chuyển độ cứng giữa các thang nêu trên, dùng bảng A3 sau:

**Bảng 3**

		mmol/l	Đức	Anh	Pháp	Mỹ
			<sup>o</sup> DH	<sup>o</sup> Clark	độ F	ppm
	mmol/l	1	5,61	7,02	10	100
Đức	<sup>o</sup> DH	0,178	1	1,25	1,78	17,8
Anh	<sup>o</sup> Clark	0,143	0,80	1	1,43	14,3
Pháp	độ F	0,1	0,56	0,70	1	10
Mỹ	ppm	0,01	0,056	0,070	0,1	1

---