

## Chất lượng nước – Xác định hàm lượng canxi – Phương pháp chuẩn độ EDTA

*Water quality – Determination of calcium content – EDTA titrimetric method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ xác định hàm lượng canxi trong nước ngầm, nước bề mặt và nước uống sử dụng axit etylendiamintetraaxetic (EDTA). Phương pháp này cũng có thể sử dụng đối với nước đô thị và nước nguyên liệu dùng cho công nghiệp, với điều kiện là chúng không chứa các chất gây nhiễu của kim loại nặng.

Phương pháp này không áp dụng đối với nước biển và các loại nước khác tương tự có hàm lượng muối cao. Phương pháp này có thể áp dụng đối với nước có hàm lượng canxi từ 2 đến 100 mg/l (0,05 đến 2,5 mmol/l).

Đối với nước có hàm lượng canxi lớn hơn 100 mg/l, mẫu phải pha loãng khi phân tích.

### 2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 385/1 Dụng cụ thủy tinh của phòng thí nghiệm – Buret – Phần 1: Qui định chung.

ISO 5667 Chất lượng nước – Lấy mẫu

Phần 1 - Hướng dẫn xây dựng các phương án lấy mẫu.

Phần 2 - Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

TCVN : 1995. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

### 3 Nguyên tắc

Chuẩn độ phức chất của các ion canxi với dung dịch muối dinatri EDTA thể nước ở độ pH giữa 12 và 13. HSN kết hợp với canxi tạo nên hỗn hợp màu đỏ, được sử dụng như chất chỉ thị. Magiê bị kết tủa dưới dạng hidroxit và không làm ảnh hưởng đến việc xác định.

Trong khi chuẩn độ, EDTA trước hết phản ứng với các ion canxi tự do và sau đó với các ion canxi đã kết hợp với chất chỉ thị. Sau đó chất chỉ thị đổi màu từ đỏ sang màu xanh sáng.

### 4 Thuốc thử

Chỉ dùng các loại thuốc thử thuộc loại phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương trong suốt quá trình phân tích.

#### 4.1 Dung dịch natri hidroxit, 2 mol/l.

Hoà tan 8 g natri hidroxit trong 100ml nước mới chưng cất. Bảo quản trong chai polyetylen.

Chú thích – Để phòng bị nhiễm bởi cacbon dioxit của không khí.

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

##### 4.2.1 Chuẩn bị

Sấy khô một lượng muối dinatri của EDTA ngậm hai phân tử nước ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ở  $80^\circ\text{C}$  trong 2 giờ, hoà tan 3,725 g của muối khô trong nước và pha loãng tới 1 000 ml trong một bình cầu.

Bảo quản dung dịch EDTA trong chai polyetylen và thỉnh thoảng kiểm tra nồng độ trong các khoảng thời gian đều đặn.

##### 4.2.2 Chuẩn hoá

Chuẩn hoá dung dịch (4.2.1) dựa vào dung dịch chuẩn canxi (4.3) theo trình tự mô tả ở điều 7.

Sử dụng 20,0 ml dung dịch chuẩn canxi (4.3) và pha loãng tới 50 ml.

##### 4.2.3 Tính nồng độ

Nồng độ của 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 chuẩn canxi (4.3), milimol trên lit;

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

$V_2$  là thể tích của dung dịch EDTA đã sử dụng cho việc chuẩn hoá, mililit.

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

Sấy mẫu canxi cacbonat tinh khiết trong 2 giờ ở  $150^\circ\text{C}$ , và làm nguội trong bình hút ẩm tới nhiệt độ phòng.

Lấy 1,001 g cho vào bình nón dung tích 500 ml, và làm ẩm bằng nước. Thêm từng giọt axit clohydric 4 mol/l đến khi hoà tan hết cacbonat. Không được để axit dư. Thêm 200 ml nước và đun sôi trong vài phút để đuổi hết cacbon dioxit. Làm nguội tới nhiệt độ phòng và thêm vài giọt dung dịch chỉ thị metyl đỏ. Thêm dung dịch amoniac 3 mol/l cho tới khi dung dịch chuyển sang màu da cam. Chuyển lượng dung dịch sang bình định mức một vạch dung tích 1 000 ml và thêm nước cho tới vạch.

1 ml dung dịch này chứa 0,400 8 mg (0,01 mmol) canxi.

Chú thích – Có thể dùng các dung dịch có sẵn trong thương mại.

#### 4.4 Chất chỉ thị, HSN

Trộn kỹ 0,2 g HSN [axit 2 – hydroxy-1(2-hidroxi-4-sunfua-1-naphtylazo)-3 -naphtic] ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) và 100 g natri clorua (NaCl).

Chú thích – Chất chỉ thị này cũng được biết dưới tên " axit cancon caboxylic"

Chất chỉ thị khác có thể được sử dụng như cancein {2,7 - bis [N,N - di - (cacbonxymetyl) - aminometyl] - fluorescein } ( $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{13}$ ).

### 5 Thiết bị

Các thiết bị của phòng thí nghiệm thông thường, và

Buret có dung tích 25 ml, được chia theo các khoảng 0,05 ml, phù hợp với qui định của ISO 385/1, loại A, hoặc dụng cụ tương tự.

## 6 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo các phần tương ứng của ISO 5667.

## 7 Cách tiến hành

### 7.1 Chuẩn bị mẫu thử

Phần mẫu thử nên có nồng độ canxi trong khoảng 2 và 100 mg/l (0,05 và 2,5 mmol/l). Nếu nồng độ vượt quá 100 mg/l (2,5 mmol/l), pha loãng một thể tích biết trước của dung dịch thử sao cho nồng độ nằm trong khoảng qui định và ghi hệ số pha loãng F.

Nếu các mẫu thử đã được axit hoá để bảo quản, trung hoà chúng với các lượng dung dịch natri hidroxit đã được tính toán (4.1). Trong phần tính toán kết quả phải tính tới việc pha loãng mẫu hoặc mẫu thử bằng axit hoặc kiềm.

### 7.2 Xác định

Dùng pipet, chuyển 50,0 ml dung dịch thử sang bình nón 250 ml. Thêm 2 ml dung dịch natri hidroxit (4.1) và khoảng 0,2 g chất chỉ thị HSN (4.4).

Lắc đều và chuẩn độ ngay lập tức. Thêm dung dịch EDTA (4.2) bằng buret (4.2) (xem điều 5) và lắc liên tục. Chuẩn độ nhanh lúc ban đầu và sau đó chậm dần. Điểm kết thúc là khi màu sắc đổi sang màu xanh rõ rệt. Và màu không đổi khi thêm một giọt của dung dịch EDTA.

## 8 Biểu thị kết quả

Hàm lượng canxi,  $c_{Ca}$  tính bằng mmol/l, theo công thức:

$$c_{Ca} = \frac{c_1 V_3}{V_0}$$

trong đó

$c_1$  là nồng độ của dung dịch EDTA, tính theo milimol trên lít;

$V_0$  là thể tích của mẫu thử, tính theo mililit;

$V_3$  là thể tích của EDTA đã dùng để chuẩn độ, tính theo mililit;

Nếu cần, hàm lượng canxi  $\rho_{Ca}$  tính bằng miligam trên lit, theo công thức

$$\rho_{Ca} = \frac{c_1 V_1}{V_0} \times A$$

trong đó

A là nguyên tử lượng của canxi (40,08).

Nếu sử dụng mẫu thử đã pha loãng thì phần tính toán kết quả phải sử dụng hệ số pha loãng F.

## 9 Độ chính xác

Các kết quả thu được trên cùng một mẫu thử tại các phòng thí nghiệm khác nhau trong khoảng từ 30 đến 100 mg/l  $\pm$  5 mg/l.

## 10 Các chất gây nhiễu

Cảnh báo – Natri xyanua độc. Cẩn thận khi vận chuyển và thải bỏ hoá chất. Các dung dịch có chứa natri xyanua không được axit hoá.

Các ion kim loại như nhôm, bari, chì, sắt, coban, đồng, mangan, thiếc và kẽm làm nhiễu việc xác định, hoặc bởi vì chúng được chuẩn độ như canxi, hoặc bởi vì chúng làm mờ đi việc chuyển màu ở điểm cuối. Nồng độ của orthophosphat lớn hơn 1 mg/l làm kết tủa canxi ở độ pH chuẩn độ. Nếu việc xác định thực hiện quá chậm hoặc nếu hàm lượng canxi cao (lớn hơn 100 mg/l hay 2,5 mmol/l) có thể canxi cacbonat bị kết tủa.

Các ion kim loại gây nhiễu có thể không thể hiện. Sự gây nhiễu của sắt có nồng độ 30 mg/l hoặc ít hơn có thể bị che nếu trước khi chuẩn độ thêm hoặc là 250 mg natri xyanua hoặc vài mililitrietanolamin vào mẫu thử. Xyanua cũng hạn chế sự nhiễu do kẽm, đồng, coban, và trietanolamin giảm sự nhiễu do nhôm gây ra. Phải đảm bảo dung dịch được kiểm hoá trước khi thêm natri xyanua.

Nếu như không loại bỏ được sự nhiễu, sử dụng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Một phương pháp thích hợp sẽ được xây dựng thành tiêu chuẩn sau này.

## 11 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả gồm thông tin sau:

- a) tham khảo tiêu chuẩn này;
- b) nhận biết mẫu;
- c) kết quả tính bằng mg/l, ghi chính xác tới 1 mg/l, , hoặc tính bằng mmol/l ghi chính xác tới 0,02 mmol/l;
- d) chuẩn bị mẫu thử (nếu có);
- e) chỉ ra các thao tác không ghi trong trình tự của tiêu chuẩn này hoặc các chi tiết bất thường có thể làm ảnh hưởng tới kết quả.