

บทที่ 9 ความกระด้าง(Hardness)

โดย ไพฑูรย์ หมายมั่นสมสุข
นักวิทยาศาสตร์ 8ว กรมโรงงานอุตสาหกรรม

9.1 บทนำ

ความกระด้างของน้ำมีจุดเริ่มต้นจากความเข้าใจที่ว่าเป็นการวัดความสามารถของน้ำในการตกตะกอนสบู่ โดยที่สบู่จะถูกทำให้ตกตะกอนโดยไอออนหลัก คือ Ca^{++} และ Mg^{++} ส่วนไอออนรอง คือ Polyvalent Cations เช่น Al^{3+} Fe^{3+} Mn^{2+} Sr^{2+} และ Zn^{2+} ซึ่งจะทำให้เกิดตะกอนเชิงซ้อน ในปัจจุบันได้ให้คำจำกัดความไว้ดังนี้ ความกระด้าง หมายถึง ปริมาณรวมหรือความเข้มข้นรวมของแคลเซียมและแมกนีเซียม โดยจะแสดงในหน่วยของ mg/L as $CaCO_3$

9.2 ชนิดของน้ำแบ่งตามความกระด้าง

น้ำสามารถแบ่งออกเป็น 6 ชนิดตามความกระด้างของน้ำ ดังตารางที่ 9.1

ตารางที่ 9.1 ชนิดของน้ำตามความกระด้าง

ชนิดของน้ำ ¹	ความกระด้าง (mg/L as $CaCO_3$)
น้ำอ่อนมาก	0 – 10
น้ำอ่อน	11 - 75
น้ำกระด้างเล็กน้อย	76 – 100
น้ำกระด้างปานกลาง	101 - 200
น้ำกระด้าง	201 - 300
น้ำกระด้างมาก	มากกว่า 300

น้ำกระด้างมากกว่า 100 mg/L as $CaCO_3$ จะไม่เหมาะสมกับการใช้ซักฟอกและชำระร่างกายตลอดจนถึงการใช้ในทางอุตสาหกรรม ทั้งนี้เนื่องจากไอออนของแคลเซียมและแมกนีเซียมจะไปทำให้สบู่ตกตะกอนซึ่งทำให้เพิ่มค่าใช้จ่ายมากในการซักฟอกและชำระร่างกาย ในงานอุตสาหกรรมความกระด้างจะทำให้เกิดตะกอนในหม้อต้มน้ำของโรงงานอุตสาหกรรม

ความกระด้างในระดับที่มากกว่า 500 mg/L as $CaCO_3$ ไม่เหมาะสำหรับการใช้งานทั่วไปในชุมชน และถือว่าเป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ถ้าใช้น้ำกระด้างระดับนี้มาดื่ม น้ำดื่มโดยทั่วไปจะมีความ

¹ G. B. Jackson, Applied Water and Spent Water Chemistry, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993

กระด้างประมาณ 250 mg/L as น้ำที่มีค่าความกระด้าง ต่ำกว่า 200 mg/L as CaCO₃ ยอมรับกันว่าใช้เป็นน้ำดื่มได้ CaCO₃ คนส่วนมากมักจะไม่ชอบหรือไม่อยากใช้น้ำที่มีความกระด้างมากกว่า 250 mg/L as CaCO₃ อย่างไรก็ตาม ความกระด้างโดยตัวเองแล้วไม่มีผลกระทบต่อสุขภาพที่สำคัญทางชีววิทยา

9.3 แคลเซียมและแมกนีเซียม

ก) แคลเซียม

แคลเซียมเป็นธาตุที่มีมากในน้ำเป็นลำดับที่ 5 และเป็นตัวหลักที่ทำให้เกิดความกระด้างของน้ำโดยจะสามารถทำปฏิกิริยากับอ็อกซิเจนบางส่วนในน้ำเกิดเป็นตะกอนขึ้นได้เมื่อน้ำมีอุณหภูมิสูงขึ้น ตะกอนในหม้อน้ำเกิดขึ้นจาก CaCO₃ และ CaSO₄ แคลเซียมสามารถใช้เป็นตัวชี้วัดความอุดมสมบูรณ์ของแหล่งน้ำได้ ถ้าแหล่งน้ำมีปริมาณแคลเซียมน้อยกว่า 10 Mg/L น้ำนั้นจะจัดว่ามีความอุดมสมบูรณ์ต่ำ

ปริมาณแคลเซียม (Mg/L)	ความอุดมสมบูรณ์
< 10	ต่ำ
10 - 25	ปานกลาง
> 25	สูง

แคลเซียมจัดเป็นธาตุที่ร่างกายมีความต้องการสูง คือ ประมาณวันละ 800 - 1000 mg/day ขึ้นกับวัย โดยที่เด็กจะมีความต้องการแคลเซียมสูง เพื่อสร้างกระดูกและฟัน แคลเซียมเป็นโครงสร้างของกระดูกและฟันรวมทั้งเนื้อเยื่อเซลล์ด้วย นอกจากนี้ยังมีส่วนสำคัญมากในการยึดหดตัวของกล้ามเนื้อ และการแข็งตัวของเลือด

ตามมาตรฐานของ EEC กำหนดให้มีแคลเซียมในน้ำดื่มไม่เกิน 100 mg/L ถ้ามีปริมาณ Ca⁺⁺ ในน้ำดื่มมาก การได้รับแคลเซียมในน้ำสูงเป็นเวลานาน จะทำให้ต่อมพาราไทรอยด์ทำงานหนักและจะทำให้มี Ca⁺⁺ ในเลือดมากจนอาจสามารถทำให้เกิดอาการโคม่าหรือทำให้เกิดโรค Hypercalcemia ได้ ซึ่งจะมีอาการเบื่ออาหาร อาเจียน ร่างกายขาดน้ำ อ่อนเพลีย เมื่อยล้า โคม่าและอาจจะตายได้ Ca⁺⁺ เมื่อรวมตัวกับอ็อกซิเจน/สารต่าง ๆ อาจจะทำให้เกิดการตกตะกอนในเลือด ทำให้เกิดการอุดตันและไตอาจจะถูกทำลายจนทำให้เกิดโรค Uremia ได้

แคลเซียมที่พบสูงในน้ำกระด้างเป็นที่เชื่อว่าจะทำให้เกิดนิ่วแก่ผู้ดื่มน้ำกระด้างเป็นประจำ แต่จากการศึกษาทั้งของไทยและต่างประเทศ ส่วนใหญ่สรุปว่า น้ำกระด้างไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับนิ่ว จากการศึกษาของ พญ.สาคร ธนมิตร และ นพ.อารี วัลยะเสวี พบว่าน้ำที่ใส่ดื่มในจังหวัดอุบลราชธานีซึ่งเป็นจังหวัดที่มีโรคนี้สูงจะมีส่วนประกอบของ Ca และ Mg อยู่ค่อนข้างน้อยในลักษณะน้ำอ่อน ส่วนน้ำกระด้างนั้นพบมากในจังหวัดสมุทรปราการ และปทุมธานี ซึ่งเป็นจังหวัดที่เกือบจะไม่มีโรคนี้ในกระเพาะปัสสาวะเลย

ข) แมกนีเซียม

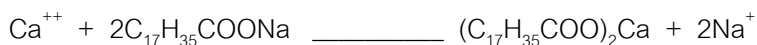
แมกนีเซียมเป็นธาตุที่มีมากในน้ำธรรมชาติเป็นอันดับที่ 8 และจะมีปริมาณน้อยกว่าแคลเซียมในแหล่งน้ำ น้ำกระด้างจะมีแมกนีเซียมอยู่ประมาณ 35% ของธาตุประจุบวกซึ่งน้ำกระด้างนี้จะมีอัตราส่วน Mg/Ca สูงขึ้น และโดยมากแมกนีเซียมจะละลายอยู่ในรูปของ $MgCO_3$

แมกนีเซียมเป็นธาตุที่ร่างกายต้องการในปริมาณมาก ประมาณวันละ 300-400 มิลลิกรัมต่อวัน ซึ่งนับว่าเป็นปริมาณที่สูง ดังนั้นจึงมักจะพบว่าร่างกายขาดแมกนีเซียมมากกว่าที่จะพบว่ามีอยู่มากจนเกิดเป็นพิษ ในน้ำดื่มถ้ามีแมกนีเซียมมากกว่า 125 มิลลิกรัมต่อลิตร จะทำให้ผู้ดื่มเกิดการระคายและปัสสาวะมาก โดยเฉพาะ $MgSO_4$ $Mg(OH)_2$ และ Mg-Citrate โดยปกติไตของคนปกติจะสามารถขับแมกนีเซียมออกจากร่างกายได้โดยไม่เกิดความเป็นพิษ แต่ถ้าได้รับในปริมาณมากๆ จนทำให้มีแมกนีเซียมในเลือดสูงก็จะทำให้เกิดอาการคลื่นไส้ อาเจียน ความดันต่ำ หัวใจเต้นช้า ปัสสาวะน้อย มีการกดประสาทและหัวใจ โคม่า และหัวใจหยุดเต้นได้

9.4 สาเหตุของความกระด้าง

ความกระด้างของน้ำเกิดจากอิออนที่ละลายอยู่ในน้ำทั้งที่เป็นอิออนบวกและอิออนลบ สำหรับอิออนบวกที่ทำให้เกิดความกระด้างของน้ำ เรียงตามลำดับจากมากไปหาน้อย คือ Ca^{2+} Mg^{2+} Sr^{2+} Fe^{2+} Mn^{2+} ส่วน Al^{3+} และ Fe^{3+} อาจจะทำให้เกิดความกระด้างบ้างแต่ก็เป็นส่วนน้อยเนื่องจากข้อจำกัดในเรื่องการละลายได้น้อยในสภาพ pH ของน้ำธรรมชาติ ส่วนอิออนลบที่ทำให้เกิดความกระด้างเรียงลำดับตามปริมาณที่มีอยู่ในธรรมชาติจากมากไปหาน้อย คือ HCO_3^- SO_4^{2-} Cl^- NO_3^- และ SiO_3^{2-}

การตกตะกอนของอิออนของโลหะที่มีประจุ +2 เช่น แคลเซียม แสดงได้ดังสมการ



ความกระด้างของน้ำส่วนมากมาจากการเกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในดิน หินและน้ำโดยที่คาร์บอนไดออกไซด์จะรวมตัวกับน้ำทำให้เกิดเป็นกรดคาร์บอนิก ทำให้ค่าความเป็นกรดและด่างของน้ำต่ำลงเป็นผลให้หินปูนละลายในน้ำได้มากขึ้น ดังสมการ



9.5 ชนิดของความกระด้าง

การแบ่งชนิดของความกระด้างสามารถพิจารณาได้ 2 แบบ โดยการพิจารณาจากต้นเหตุของความกระด้างซึ่งได้แก่อิออนที่ละลายในน้ำ คือ อิออนบวกและอิออนลบ

1. การแบ่งความกระด้างตามอิออนบวก แบ่งได้ 3 ชนิด คือ
 - ก) Calcium Hardness คือ ความกระด้างอันเนื่องมาจากแคลเซียม
 - ข) Magnesium Hardness คือ ความกระด้างอันเนื่องมาจากแมกนีเซียม
 - ค) Total Hardness คือ ความกระด้างทั้งหมดซึ่งส่วนมากเป็นความกระด้างอันเนื่องมาจากแคลเซียมและแมกนีเซียม
2. การแบ่งความกระด้างแบ่งตามอิออนลบ แบ่งได้ 2 ชนิด คือ
 - ก) Carbonate Hardness ได้แก่ ความกระด้างที่เกิดจากสารประกอบของ CO_3^{2-} และ HCO_3^- ซึ่งสารประกอบในน้ำที่เป็นสาเหตุของความกระด้าง คือ CaCO_3 , $\text{Ca(HCO}_3)_2$, $\text{Mg(HCO}_3)_2$ และ MgCO_3 โดยความกระด้างชนิดนี้เรียกว่า ความกระด้างชั่วคราว (Temporary Hardness) ซึ่งสามารถกำจัดได้โดยการต้ม ปฏิกริยาเกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาย้อนกลับกับการเกิด ความกระด้าง ดังสมการ

$$\text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

$$\text{Mg(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$
 - ข) Non-carbonate Hardness ได้แก่ ความกระด้างที่เกิดจากสารประกอบของ SO_4^{2-} และ Cl^- เช่น CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 และ MgCl_2 โดยความกระด้างชนิดนี้เรียกว่า ความกระด้างถาวร (Permanent Hardness) และเป็นความกระด้างที่ไม่สามารถกำจัดได้โดยการต้ม

ตารางที่ 9.2 รูปแบบที่สามัญที่สุดของสารประกอบที่ทำให้เกิดความกระด้างชั่วคราวและความกระด้างถาวร

Form	Carbonate or Temporary Hardness	Non-carbonate or Permanent Hardness
Calcium Forms	CaCO_3 , $\text{Ca(HCO}_3)_2$	CaSO_4 , CaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$
Magnesium Forms	MgCO_3 , $\text{Mg(HCO}_3)_2$	MgSO_4 , MgCl_2 , $\text{Mg(NO}_3)_2$
Strontium forms	SrCO_3 , $\text{Sr(HCO}_3)_2$	SrSO_4 , SrCl_2 , $\text{Sr(NO}_3)_2$
Iron Forms	$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Fe(HCO}_3)_3$ FeCO_3 , $\text{Fe(HCO}_3)_2$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe(NO}_3)_3$, FeCl_3 FeSO_4 , $\text{Fe(NO}_3)_2$, FeCl_2

บางกรณีน้ำอาจจะไม่มีความกระด้าง แต่พบว่ามีปริมาณ Na^+ มากพอที่จะขัดขวางการเกิดฟองของสบู่ก็ได้ ทำให้น้ำมีรสกร่อย ซึ่งไม่ใช่ความกระด้างจริง ๆ จึงเรียกว่า ความกระด้างปลอม (Pseudo Hardness)

9.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความกระด้างและสภาพด่าง

กรณีที่เราทราบค่าความกระด้างและสภาพด่างของตัวอย่างน้ำ เราจะสามารถประเมินปริมาณและชนิดของความกระด้างได้จากความสัมพันธ์ ดังต่อไปนี้

- ก) ถ้า ความกระด้างทั้งหมดมากกว่า สภาพด่างทั้งหมด
นั่นคือ สภาพด่างทั้งหมดจะเป็นความกระด้างคาร์บอเนต และความกระด้างที่ไม่ได้เกิดจากคาร์บอเนตจะเท่ากับความแตกต่างของความกระด้างทั้งหมดกับสภาพด่างทั้งหมด

$$\text{Carbonate Hardness} = \text{Total Alkalinity}$$

$$\text{Non-carbonate Hardness} = \text{Total Hardness} - \text{Total Alkalinity}$$

- ข) ถ้า ความกระด้างทั้งหมดน้อยกว่าหรือเท่ากับสภาพด่างทั้งหมด
นั่นคือ ความกระด้างทั้งหมดจะเป็นความกระด้างคาร์บอเนต และความกระด้างที่ไม่ได้เกิดจากคาร์บอเนตจะมีค่าเท่ากับศูนย์(0)

$$\text{Carbonate Hardness} = \text{Total Hardness}$$

$$\text{Non-carbonate Hardness} = 0$$

9.7 วิธีการหาความกระด้าง

ในการหาความกระด้างของน้ำมีหลายวิธี แต่วิธีที่ใช้กันมากมี 2 วิธี คือ

- ก) การคำนวณหาผลรวมของสารที่ก่อให้เกิดความกระด้าง โดยคำนวณอยู่ในรูปของ mg/L as CaCO_3 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารที่ก่อให้เกิดความกระด้างโดยการคูณความเข้มข้นของสารด้วยแฟคเตอร์สำหรับสารนั้น
- ข) การติเตอรหาความกระด้างโดยใช้ฮีดริโอ ซึ่งเป็นการหาผลรวมของสารที่ก่อให้เกิดความกระด้างโดยเฉพาะสารพวกที่มีวาเลนซ์ 2 (Divalent)

9.8 การหาความกระด้างโดยวิธีคำนวณ

ในกรณีที่สารที่ก่อให้เกิดความกระด้างมีเพียงแคลเซียมและแมกนีเซียมเท่านั้น การคำนวณหาความกระด้าง ทำได้ตามสมการ

$$\text{Hardness (mg/L as CaCO}_3) = [(2.497)(\text{Ca (mg/L)})] + [(4.118)(\text{Mg (mg/L)})]$$

นอกจากแคลเซียมและแมกนีเซียมแล้วยังมีสารตัวอื่นๆที่ให้เกิดความกระด้างด้วย ดังนั้น ถ้ามีสารดังกล่าวในปริมาณที่มากพอก็จะต้องนำมาคำนวณหาความกระด้างด้วย ดังที่แสดงในสมการ ทั้งนี้จะต้องคูณด้วยแฟคเตอร์หรือตัวคูณดังแสดงในตาราง 9.3

$$\text{Total Hardness(mg/l as CaCO}_3) = \sum F_i M_i$$

เมื่อ F_i = แฟคเตอร์สำหรับสาร M_i

M_i = ปริมาณสารที่ทำให้เกิดความกระด้าง(mg/l)

Σ = ผลรวม

ตารางที่ 9.3 แสดงตัวอย่างแฟคเตอร์สำหรับสารที่ก่อให้เกิดความกระด้าง

สารที่ก่อให้เกิดความกระด้าง(M_i)	แฟคเตอร์(F_i)	สารที่ก่อให้เกิดความกระด้าง(M_i)	แฟคเตอร์(F_i)
แคลเซียม	2.497	อลูมิเนียม	5.566
แมกนีเซียม	4.116	สังกะสี	1.531
สตรอนเทียม	1.142	แมงกานีส	1.822
เหล็ก	1.792		

การคำนวณหาแฟคเตอร์ที่ใช้ในการคูณ หาได้ดังนี้

แฟคเตอร์ = น้ำหนักสมมูลของ CaCO_3 / น้ำหนักสมมูลของสารที่ก่อให้เกิดความกระด้าง

และ

$$\text{น้ำหนักสมมูลของ CaCO}_3 = 100.08/2 = 50.04$$

ตัวอย่างการหาแฟคเตอร์ของแคลเซียม แมกนีเซียม และอลูมิเนียม

1) แฟคเตอร์ที่ใช้ในการคูณกับปริมาณแคลเซียม ได้มาจาก:

$$\text{Ca} = 40.08 \text{ เพราะฉะนั้น แฟคเตอร์} = \text{CaCO}_3/\text{Ca} = 50.04/20.04 = 2.497$$

2) แฟคเตอร์ที่ใช้ในการคูณกับปริมาณแมกนีเซียม ได้มาจาก:

$$\text{Mg} = 24.305 \text{ เพราะฉะนั้น แฟคเตอร์} = \text{CaCO}_3/\text{Mg} = 50.04/12.15 = 4.1177$$

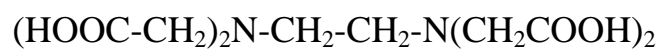
การวิเคราะห์น้ำและน้ำเสียเบื้องต้น

3) แคลเซียมที่ใช้ในการควบคุมปริมาณอลูมิเนียม ได้มาจาก:

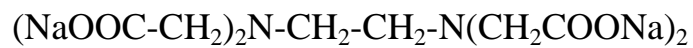
$$Al = 26.98 \text{ เพราะฉะนั้น แคลเซียม} = CaCO_3/Al = 50.04/8.99 = 5.566$$

9.9 การหาความกระด้างโดยวิธีการติเตรตด้วยอีดีทีเอ(EDTA)

อีดีทีเอหรือ Ethylene Diamine Tetraacetic Acid เป็นสารประกอบที่ใช้เป็น Chelating agent สามารถเกิดเป็นอิกอนเสถียรกับอิกอนที่มีวาเลนซ์ 2 หรือ divalent cation ที่เป็นสาเหตุของความกระด้างของน้ำ สูตรของอีดีทีเอ เป็นดังนี้



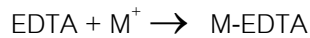
(Acid form)



(Tetrasodium salt)

ในการติเตรตหาความกระด้างของน้ำด้วยอีดีทีเอจะใช้ Eriochrome Black-T เป็นอินดิเคเตอร์ ที่ pH = 10 ± 0.1 Eriochrome Black-T มีสูตรดังนี้





$\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$ → เกิดเป็นสารประกอบกับ Eriochrome black T สี Wine Red
ที่ $\text{pH} = 10 \pm 0.1$

ถ้า Ca/Mg ทำปฏิกิริยากับ EDTA จนหมดเหลือเพียง EDTA-Eriochrom Black T สารละลายจะเปลี่ยนสี
จาก Wine Red ไปเป็นสีน้ำเงิน

Mg^{++} จะต้องมีอยู่จึงจะทำให้จุดยุติเป็นที่น่าพอใจ ดังนั้นจึงต้องเติม Mg-CDTA ลงไปในสารละลายด้วย
สีของ End Point จะ Sharp ขึ้นเมื่อเพิ่ม pH แต่ก็ไม่สามารถเพิ่มโดยไม่มีกำหนดได้ เนื่องจาก

อาจจะเกิดการตกตะกอนของ CaCO_3 เมื่อ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ และ

Eriochrom B.T. จะเปลี่ยนสีที่ pH สูง ๆ

เพื่อลดปัญหาข้างต้นจึงกำหนดไว้ ดังนี้

ให้ Titrate ที่ $\text{pH} 10 \pm 0.1$ เพื่อป้องกันการตกตะกอน $\text{Mg}(\text{OH})_2$

ให้ Titrate ให้เสร็จภายในเวลา 5 นาที เพื่อป้องกันการตกตะกอนของ CaCO_3

สารแทรกสอด

Fading Endpoint/Indistinct Endpoint

EDTA Consumable Compounds

แก้ไขได้โดยการเติม MgCDTA

CDTA = 1, 2 cyclohexane diamine tetracetic acid ซึ่ง MgCDTA จะเลือกจับกับ Heavy Metal และ
ปล่อย Mg ออกมาใน Sample แต่ Mg ที่ Release ออกมาต้องไม่มีผลมากนักต่อค่าความกระด้าง

การวิเคราะห์และทดสอบแคลเซียม

1. คุณภาพวิเคราะห์

1.1 $\text{Ca}^{++} + \text{C}_2\text{O}_4^-$ Oxalate CH_3COOH $\text{CaC}_2\text{O}_4(5)$ ตะกอนขาว
Heat 30 min

1.2 ปฏิกริยากับ Glyoxal -bis- (2 hydroxyanil) (GBH)

Mg^{2+} จะไม่รบกวนมากนักเพราะโครงสร้างการเกิดคอมเพลกซ์ไม่เหมือน Ca^{++}
(Octahedral)

Al^{3+} จับไม่ได้เนื่องจากมีประจุเหลือ +1

2. ปริมาณวิเคราะห์ ใช้ EDTA

2.1 บทนำทั่วไป

- Mg^{++} ไม่มีผลต่อการ Titrate
- Ba^{2+} , Sr^{2+} ถูกติเตรดด้วย
- Pb^{2+} , Zn^{2+} Mask ด้วย 2,3 - Dimercapto - 1 - Propanol
- โลหะหนักอื่น ๆ Mask ด้วย KCN
- Fe/Mg (>5 mg/L) Mask ด้วย Triethanolamine หรือ Hydroxy Ammonium Chloride (Hydroxylamine Hydrochloride ($OHNH_2$ HCl))
(สูงมากๆ) ต้องกำจัดออก

- ใช้ 0.01 M EDTA (Na Salt)

2.2 อินดิเคเตอร์ที่ใช้

- 2-Hydroxyl - 1 - (2-hydroxy - 4 - sulfo - 1 - naphthylazo) -3- naphthoic acid หรือ Calconcarboxylic Acid (NANA หรือ HHSNNA) เป็น Indicator (0.5 gm/ 100 ml CH_3OH + 0.5 g Hydroxylamine Hydrochloride)

$Al \geq 10$ mg/L ทำให้สีของ Indicator ในจุดยุติเปลี่ยนจาก Blue กลับไปเป็น Red อย่างรวดเร็ว

Amm Purpurate + Sr Masking แต่ไม่สามารถใช้ใน M : Masking Ba และ Mg ได้

Ba ไม่ได้ Titrate กับ EDTA เหมือน Ca แต่จะทำให้ Titrate ไม่ถึงจุดยุติ
ทราบว่าเกิดจากอะไร?

_____ กำจัด Ba โดยการเติม $SO_4^{=}$ _____ $BaSO_4$ ต้องระวังไม่ให้ Ca ตกตะกอนด้วย
 PO_4^{3-} _____ จะทำให้ Ca ตกตะกอนด้วย ต้องระวัง

การหาความกระด้างของน้ำ

น้ำกระด้าง หมายถึง น้ำที่ประกอบด้วยไอออนของแคลเซียมและแมกนีเซียมละลายอยู่ ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของเกลือไฮโดรเจนคาร์บอเนต นอกจากนี้ โลหะทั้งสองยังอยู่ในรูปของเกลือคลอไรด์และเกลือซัลเฟต น้ำที่มีเกลือไฮโดรเจนคาร์บอเนตของโลหะทั้งสองละลายอยู่ เมื่อต้มโลหะทั้งสองจะตกตะกอนอยู่ในรูปของ CaCO_3 และ MgCO_3 น้ำที่ได้จึงหายกระด้าง เราเรียกความกระด้างอันเนื่องมาจาก $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ และ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ นี้ว่า ความกระด้างชั่วคราว (Temporary Hardness) ส่วนน้ำที่มีเกลือคลอไรด์และเกลือซัลเฟตของแคลเซียมและแมกนีเซียมละลายอยู่ เมื่อเอาน้ำนี้มาต้มแคลเซียมและแมกนีเซียมจะไม่ตกตะกอนแยกตัวออกจากน้ำ ความกระด้างอันเนื่องมาจากเกลือคลอไรด์และเกลือซัลเฟตนี้เรียกว่า ความกระด้างถาวร (Permanent Hardness)

การหาความกระด้างของน้ำ เราหาปริมาณของ CaCO_3 ซึ่งมีจำนวนโมลเท่ากับจำนวนโมลของไอออนของโลหะต่างๆ ทั้งหมดที่เป็นสาเหตุแห่งความกระด้างของน้ำนั้น ปกติเราจะรายงานเป็นจำนวนมิลลิกรัมของ CaCO_3 ต่อน้ำ 1 ลิตร ค่าที่ได้นี้เป็นค่าที่เรานิยมใช้ในหน่วยของส่วนในล้านส่วน Part Per Million (PPM)

ในการหาปริมาณของแคลเซียมและแมกนีเซียมในน้ำ สามารถทำได้โดยการไทเทรตกับอีดีทีเอ โดยใช้เอริโอโครมแบลคที่เป็นอินดิเคเตอร์

รีเอเจนต์

1. ละลายอีดีทีเอเข้มข้น 0.1 M

ละลายอีดีทีเอ (Ethylenediaminetetraacetic Acid Dihydrate, Disodium Salt) หนัก 37.2 กรัม ในน้ำกลั่น 1 ลิตร

2. สารละลายอีดีทีเอเข้มข้น 0.01 M

นำสารละลายอีดีทีเอเข้มข้น 0.01 M มา 25 ลบ.ซม. ลงในปิกรขนาด 250 ลบ.ซม. แล้วเติม $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ หนัก 0.03 กรัม ลงไปจนสารละลายจนของแข็งละลายหมด เติมน้ำกลั่นลงไปจนสารละลายมีปริมาตร 250 ลบ.ซม. การเติม MgSO_4 ลงไปในสารละลายนี้ก็เพื่อทำให้อินดิเคเตอร์เอริโอโครมแบลคที่ทำงานได้ดีขึ้น

3. สารละลายบัฟเฟอร์ pH = 10

เตรียมได้โดยผสมสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) หนัก 6.8 กรัม กับสารละลายน้ำแอมโมเนียมที่เข้มข้นปริมาตร 57 ลบ.ซม. แล้วเจือจางสารละลายที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตรเป็น 100 ลบ.ซม.

4. อินดิเคเตอร์เอริโอโครมแบลคที่

เตรียมได้โดยละลายเอริโอโครมแบลคที ชนิดรีเอเจนต์เกรดหนัก 0.15 กรัม ในไตรเอทานอลามีน (Triethanolamine) ปริมาตร 15 ลบ.ซม. แล้วเติมเอทานอล 95% ปริมาตร 15 ลบ.ซม. เก็บสารละลายในขวดสีน้ำตาลที่มีจุกอุดกันสารละลายถูกแสงสว่างโดยตรง

5. แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ชนิดรีเอเจนต์เกรด

6. สารละลาย 0.5 M HCl

วิธีทดลอง

แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ตอน

ตอนที่ 1 หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของ 0.01 M อีดีทีเอ

1. ชั่งแคลเซียมคาร์บอเนตชนิดรีเอเจนต์เกรดที่อบจนแห้งให้ทราบน้ำหนักที่แน่นอนและใกล้เคียงกับ 0.25 กรัม

2. ละลายแคลเซียมคาร์บอเนตในขวดวัดปริมาตรขนาด 250 ลบ.ซม. ด้วยสารละลาย 0.5 M HCL จนละลายหมดพอดี พยายามใช้สารละลาย 0.5 M HCL ให้น้อยที่สุดจนของแข็งละลายหมด เติมน้ำกลั่นจนสารละลายที่ได้มีปริมาตรเป็น 250 ลบ.ซม.

3. ปิเปตสารละลายในข้อ 2 มา 25 ลบ.ซม. ใส่ลงไปในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH = 10 ปริมาตร 5 ลบ.ซม. ลงไป และหยดสารละลายอินดิเคเตอร์เอริโอโครมแบลคทีลงไป 2-3 หยด แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลาย 0.01 M อีดีทีเอจนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีอรุ่นแดงไปเป็นสีน้ำเงินที่ไม่มีสีแดงปน

4. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้ง แล้วคำนวณหาความเข้มข้นที่แท้จริงของสารละลายอีดีทีเอ

ตอนที่ 2 หาคความกระด้างของน้ำ

1. ปิเปตน้ำประปาจากก๊อกน้ำในห้องปฏิบัติการ 100 ลบ.ซม. ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. เติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH = 10 ปริมาตร 5 ลบ.ซม. แล้วเติมสารละลายอินดิเคเตอร์เอริโอโครมแบลคที 5-6 หยด แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของอีดีทีเอในตอนที่ 1 ทำการทดลองอีกครั้งหนึ่ง แล้วคำนวณหาความกระด้างของน้ำ

2. ทำการทดลองหาความกระด้างของน้ำในสระใหญ่ของจุฬาฯ หรือในแหล่งน้ำธรรมชาติอื่น ๆ เช่นเดียวกัน

3. ทำการทดลองหาความกระด้างของน้ำในสระใหญ่ของจุฬาฯ หรือในแหล่งน้ำธรรมชาติอื่น ๆ เช่นเดียวกัน

หมายเหตุ

ถ้าตัวอย่างน้ำมีไอออนของโลหะอื่นปนอยู่ด้วย เช่น ทองแดง เหล็ก อะลูมิเนียม และแมงกานีส ไอออนเหล่านี้จะรบกวนการหาความกระด้างของน้ำ เนื่องจากจะทำให้การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่จุดยุติมองเห็นได้ยาก ข้อแก้ไขการรบกวนแบบนี้ทำได้โดยการเติมสารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์ (KCN)

และกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic Acid) ลงไป ยกเว้นการรบกวนที่เกิดจากอะลูมิเนียมเท่านั้นที่ต้องแก้ไข โดยการเติมสารละลาย Triethanolamine ลงไป

ตอนที่ 3 การหาความกระด้างเนื่องจากแคลเซียม

1. เครื่องมือและอุปกรณ์ ชุดเครื่องแก้วสำหรับการไตเตรต

2. สารเคมีและการเตรียมสารละลาย

2.1 สารละลายมาตรฐาน Disodium-EDTA ซึ่งมีความเข้มข้น 0.01 M

2.2 สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีความเข้มข้น 4 M

2.3 Murexide Indicator เตรียมโดยการชั่ง Murexide 0.2 กรัม ละลายในสารละลายผสมซึ่งประกอบด้วย Triethanolamine 15 มิลลิลิตร กับ Ethanol 5 มิลลิลิตร

3. วิธีการทดลอง

ตวงน้ำตัวอย่างมา 100 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ปริมาตรขนาด 250 มิลลิลิตร เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (4 M) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ตามด้วย Murexide Indicator ผสมให้คลุกเคล้ากันโดยการแกว่ง Flask เบาๆ แล้วนำไปไตเตรตกับสารละลายมาตรฐาน Disodium-EDTA ซึ่งมีความเข้มข้น 0.01 M

4. การคำนวณ

$$\text{Calcium Hardness (ppm as CaCO}_3\text{)} = \frac{\text{ml 0.01 M EDTA} \times 100}{\text{ml sample}}$$