



คู่มือปฏิบัติงาน

เรื่อง

การวิเคราะห์หาปริมาณความกระด้างทั้งหมดในน้ำ

จัดทำโดย

นางสาวฤทัยทิพ อโนมูณี

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา

คำนำ

คู่มือปฏิบัติงานเล่มนี้เป็นเอกสารแสดงวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณความกระด้างทั้งหมดในน้ำ ซึ่งเป็นพารามิเตอร์หนึ่งในการวัดคุณภาพน้ำตามวิธีมาตรฐาน ซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งในการปฏิบัติงาน สามารถช่วยให้หน่วยงานมีคู่มือไว้ใช้ในการปฏิบัติงาน และช่วยให้ผู้ปฏิบัติงาน ได้แก่ นักศึกษา อาจารย์ และผู้ที่เกี่ยวข้อง สามารถศึกษาวิธีการใช้งานได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ จากคู่มือปฏิบัติงานเล่มนี้

นางสาวฤทัยทิพ อโนมณี
นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการ
กันยายน 2566

สารบัญ

	หน้า
คำนำ.....	ก
สารบัญ.....	ข
สารบัญตาราง.....	ค
สารบัญภาพประกอบ.....	ง
ขั้นตอนการปฏิบัติงาน	
1. วัตถุประสงค์	2
2. ขอบเขต	2
3. นิยาม	2
4. หลักการ	2
5. เครื่องมือ และอุปกรณ์	4
6. สารเคมีและการเตรียม	4
7. สภาวะแวดล้อมของการทดสอบ	6
8. การเตรียมตัวอย่างทดสอบ	6
9. ขั้นตอนการทดสอบ	6
10. การคำนวณ	7
11. การควบคุมคุณภาพภายใน	8
12. อ้างอิง	8
ภาคผนวก	9
ประวัติผู้เขียน	12

สารบัญตาราง

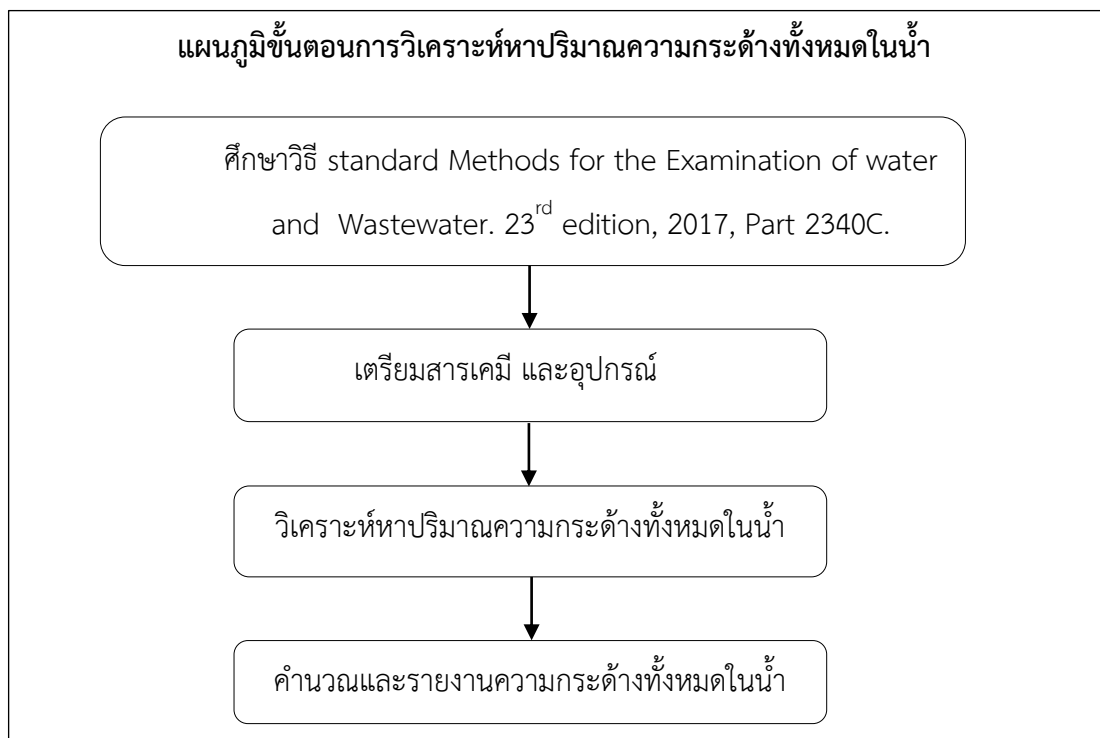
ตารางที่	หน้า
1 ความเข้มข้นสูงสุดของสารรบกวนที่สามารถใช้สารยับยั้งต่างๆ	3

สารบัญภาพประกอบ

ภาพที่	หน้า
1	1
2	9
3	9
4	10
5	10
6	11

ขั้นตอนการปฏิบัติงาน

การวิเคราะห์หาปริมาณความกระด้างทั้งหมดในน้ำ เป็นพารามิเตอร์หนึ่งในการวัดคุณภาพน้ำตามประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 61 (พ.ศ. 2524) เรื่องน้ำบริโภคในภาชนะที่ปิดสนิท ตีพิมพ์ในราชกิจจานุเบกษา เล่ม 98 ตอนที่ 157 (ฉบับพิเศษ) ลงวันที่ 24 กันยายน 2524 ซึ่งได้แก้ไขเพิ่มเติมโดย ประกาศกระทรวงสาธารณสุข ฉบับที่ 135 (พ.ศ. 2534) เรื่อง น้ำบริโภคในภาชนะบรรจุที่ปิดสนิท (ฉบับที่ 2) ลงวันที่ 26 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2534 ตีพิมพ์ในหนังสือราชกิจจานุเบกษา เล่ม 108 ตอนที่ 61 ลงวันที่ 2 เมษายน 2534 ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์คุณภาพน้ำสำหรับห้องบริการทดสอบคุณภาพน้ำ เพื่อเตรียมความพร้อมในการยกระดับมาตรฐานห้องปฏิบัติการ ISO/IEC 17025:2017 โดยอ้างอิงวิธีวิเคราะห์ตาม standard Methods for the Examination of water and Wastewater. 23rd edition ,2017,Part2340C.



ภาพที่ 1 แผนภูมิขั้นตอนการวิเคราะห์หาปริมาณความกระด้างทั้งหมดในน้ำ

1. วัตถุประสงค์

เพื่อเป็นคู่มือในการวิเคราะห์หาปริมาณ Total Hardness (as CaCO_3) ในน้ำอุปโภค น้ำบริโภค น้ำดื่ม น้ำในกระบวนการผลิต และน้ำแข็ง โดยวิธี EDTA titrimetric Method

2. ขอบเขต

2.1 สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ Total hardness (as CaCO_3) ในน้ำอุปโภค น้ำบริโภค น้ำดื่ม น้ำในกระบวนการผลิต และน้ำแข็ง

2.2 มีช่วงการทดสอบ 10 – 500 mg/L

2.3 LOD = 5 mg/L และ LOQ = 10 mg/L

3. นิยาม

ความกระด้างทั้งหมด (Total Hardness) คือ ความกระด้างทั้งหมดในน้ำ ซึ่งน้ำประกอบด้วย ไอออนของแคลเซียมและแมกนีเซียมละลายอยู่ ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของเกลือไฮโดรเจนคาร์บอเนต

4. หลักการ

ความกระด้างในน้ำมีสาเหตุมาจากไอออนบวกของโลหะที่มีวาเลนซ์ 2 ได้แก่ แคลเซียม (Ca^{2+}) และ แมกนีเซียม (Mg^{2+}) ที่มีอยู่ในน้ำ ความกระด้างหมายถึง ผลรวมของความเข้มข้นของ แคลเซียมกับแมกนีเซียม โดยคำนวณเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) มีหน่วยเป็น mg/L วิธีวิเคราะห์หาปริมาณความกระด้างทั้งหมดในน้ำอย่างรวดเร็ว คือ การไทเทรตด้วย EDTA เป็น chelating agent สามารถสร้างไอออนเชิงซ้อนกับไอออนบวกของโลหะที่เป็นสาเหตุของความกระด้างในน้ำ เมื่อเติมเอริโอโครม แบล็คที (Eriochrome black T) เป็นอินดิเคเตอร์ จำนวนเล็กน้อยลงไปในการละลายที่มี pH 10.0 ± 0.1 Eriochrome black T จะรวมตัวกับ แคลเซียม Ca^{2+} และ Mg^{2+} เกิดเป็นสารละลายสีม่วงแดง เมื่อเติม EDTA ซึ่งเป็น titrant ลงไปในการละลายจะไปดึง ไอออนบวกของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน แสดงว่าถึงจุดยุติ ดังสมการ



Interferences : ไอออนบางตัวจะรบกวน ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้จุดยุติเห็นไม่ชัด โดยจะลดตัวรบกวนโดยการเติมสารยับยั้งก่อนการไตเตรต MgCDTA คือ สารเชิงซ้อนโลหะที่มีความจำเพาะเมื่อนำแมกนีเซียมเข้าไปในตัวอย่างและอาจใช้เป็นสารยับยั้งสำหรับสารพิษหรือสารที่มีกลิ่นเหม็นมันมีประโยชน์เฉพาะเมื่อแมกนีเซียมแทนโลหะหนักไม่ได้มีส่วนร่วมอย่างมากกับความกระด้างทั้งหมดด้วยโลหะ หรือ โพลีฟอสเฟตมีความเข้มข้นต่ำกว่าที่แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ความเข้มข้นสูงสุดของสารรบกวนที่สามารถใช้สารยับยั้งต่าง ๆ

Interfering substance	Max. Interferences concentration (mg/L)	
	Inhibitor I	Inhibitor II
Aluminum	20	20
Barium	Titrate as hardness	Titrate as hardness
Cadmium	Titrate as hardness	20
Cobalt	Over 20	0.3
Copper	Over 30	20
Iron	Over 30	5
Lead	Titrate as hardness	20
Manganeses (Mn ²⁺)	Titrate as hardness	1
Nickle	Over 20	0.3
Strontium	Titrate as hardness	Titrate as hardness
Zinc	Titrate as hardness	200
Polyphosphate		10

ค่าในตารางมีวัตถุประสงค์เพื่อเป็นแนวทางโดยใช้ตัวอย่าง 25 มิลลิลิตร และเจือจางเป็น 50 มิลลิลิตร

นอกจากนี้สารอินทรีย์ที่เป็นสารแขวนลอยอาจจะเป็นตัวรบกวนจุดยุติ ซึ่งกำจัดโดยการระเหยตัวอย่างเกือบแห้งบน waterbath และนำไปอบใน muffle ที่ 550 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารออกซิไดซ์สมบูรณ์ แล้วนำส่วนที่เหลือมาละลายใน 20 มิลลิลิตร ของ 1 N NaOH ปรับ pH 7 ด้วย 1 N NaOH แล้วปรับปริมาตรเป็น 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และนำไปทำในขั้นตอนการทดสอบต่อไป

5. เครื่องมือ และอุปกรณ์

- 5.1 บิวเรตต์ ขนาด 10 มิลลิลิตร
- 5.2 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 5.3 เครื่องกวนแม่เหล็กพร้อมแท่งกวน TFE
- 5.4 ปีเปตแบบปริมาตร 1, 10 และ 50 มิลลิลิตร
- 5.5 ปีกเกอร์ ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 5.6 ขวดวัดปริมาตร ขนาด 100, 250, 1000 มิลลิลิตร
- 5.7 ขวดรูปชมพู่ 250 มิลลิลิตร
- 5.8 ขวดน้ำกลั่น

6. สารเคมีและการเตรียม

6.1 สารเคมี

- 6.1.1 แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) CAS No. 12125-02-9
- 6.1.2 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH), CAS No. 1336-21-6
- 6.1.3 อีดีทีเอไดโซเดียมซอลท์ (EDTA Disodium Salt dehydrate), CAS No. 6381-92-6
- 6.1.4 โซเดียมซัลไฟด์นาโนไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{S}_9\text{H}_2\text{O}$), CAS No. 1313-84-4
- 6.1.5 เอริโอโครม แบล็ค ที, CAS No. 1787-61-7
- 6.1.6 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), CAS No. 1310-73-2
- 6.1.7 กรดไฮโดรคลอริก (HCl 37 %), CAS No. 7647-01-0
- 6.1.8 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3), CAS No. 471-34-1
- 6.1.9 โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) CAS No. 7647-14-5
- 6.1.10 แมกนีเซียมคลอไรด์ ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) CAS No. 7791-18-6

6.2 การเตรียมสารละลาย

6.2.1 สารละลายบัฟเฟอร์ (pH 10)

ชั่งน้ำหนักแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) 16.9 กรัม ละลายในแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 143 มิลลิลิตร (NH_4OH) จากนั้นเติมสารละลายที่มี EDTA 1.179 กรัม $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.644 กรัม แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 250 มิลลิลิตร เก็บสารละลายในขวดพลาสติกชนิด polyethylene หรือขวดแก้ว borosilicate ปิดฝาให้สนิทเก็บไว้ในตู้เย็นป้องกันการสูญเสียแอมโมเนียและเก็บไว้ใช้ได้นาน 1 เดือน

6.2.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 N

ชั่งน้ำหนัก NaOH 4 กรัมในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 1,000 มิลลิลิตร

6.2.3 เอร์โอโครม แบล็ค ที (อินดิเคเตอร์)

ชั่งน้ำหนักเอร์โอโครม แบล็ค ที 0.5 กรัม มาผสมกับ โซเดียมคลอไรด์ 100 กรัม จากนั้นบดให้เข้ากัน แล้วนำไปใส่ขวดปิดฝา

6.2.4 อินดิเคเตอร์เมทิลเรด

ชั่งน้ำหนักเมทิลเรด 0.1 กรัม ละลายในเอทานอล 95 % ปรับปริมาตรด้วยเอทานอล 95% ให้เป็น 100 มิลลิลิตร

6.2.5 กรดไฮโดรคลอริก (HCl) 1+1

ปิเปตกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 50 มิลลิลิตร ลงในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 100 มิลลิลิตร

6.2.6 สารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M

ชั่งน้ำหนัก EDTA Disodium Salt dihydrate (EDTA) 3.723 กรัม ละลายในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 1,000 มิลลิลิตร หาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M ด้วยสารละลายมาตรฐานแคลเซียม : สารละลายมาตรฐานแคลเซียม 10 มิลลิลิตรเจือจางเป็น 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำบริสุทธิ์ ถ่ายลงในขวดรูปชมพู่ และทำตามขั้นตอนที่ 6.2.8 ; EDTA 1 มิลลิลิตร 0.01 โมลาร์ เท่ากับ 1.00 มิลลิกรัม CaCO_3

6.2.7 สารละลายมาตรฐานแคลเซียม (0.01 M)

ชั่งน้ำหนัก CaCO_3 ปราศจากน้ำ 1.0000 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ ขนาด 500 มิลลิลิตร จากนั้นเติม HCl 1+1 เล็กน้อย จนกระทั่ง CaCO_3 ทั้งหมดละลาย เติมน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร และต้มให้เดือดประมาณ 2-3 นาที เพื่อไล่ CO_2 ตั้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติมอินดิเคเตอร์เมทิลเรด 2-3 หยด และปรับให้เป็นกลางโดยเติม 3 N NH_4OH หรือ 1+1 HCl จนมีสีส้ม แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้เป็น 1,000 มิลลิลิตร

6.2.8 การหาคความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M

ปิเปต 0.01 M CaCO_3 ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมสารละลายบัฟเฟอร์ (pH 10) 1-2 มิลลิลิตร จากนั้นเติมเอร์โอโครม แบล็ค ที 0.2 กรัม แกว่งให้เข้ากัน แล้วนำไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M จนถึงจุดยุติ ได้สารละลายเป็นสีน้ำเงินและคำนวณความเข้มข้นดังนี้

$$M_1 = (M_2 \times V_2) / V_1$$

เมื่อ M_1 = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M
 M_2 = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน CaCO_3 0.01 M
 V_1 = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M (มิลลิลิตร)
 V_2 = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐาน CaCO_3 0.01 M (มิลลิลิตร)

7. สภาพแวดล้อมของการทดสอบ

ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง (25 ± 5 °C)

8. การเตรียมตัวอย่างทดสอบ

8.1 ตัวอย่างน้ำอุปโภค น้ำบริโภค น้ำดื่ม น้ำในกระบวนการผลิต ให้ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างทันที หากไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ให้เติม HNO_3 ให้ได้ค่า pH < 2 เพื่อรักษาสภาพตัวอย่าง และเก็บตัวอย่างในอุณหภูมิ 2-8 °C และทำการวิเคราะห์ภายใน 7 วัน และทำให้ตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกันก่อนนำไปทดสอบ

8.2 ตัวอย่างน้ำแข็ง ให้สุมตัวอย่าง ทิ้งให้ละลายที่อุณหภูมิห้องและเขย่าผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน บรรจุน้ำที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันลงในขวดพลาสติกและทำการทดสอบทันที

9. ขั้นตอนการทดสอบ

ปิเปตตัวอย่างน้ำ จำนวน 100 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร

- เติมสารละลายบัฟเฟอร์ (pH 10)
จำนวน 1 มิลลิลิตร
- เติมเอรีโอโครม แบล็ค ที 0.2 กรัม แกว่งให้เข้ากัน

นำตัวอย่างไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M อย่างช้า ๆ จนกระทั่งสีม่วงแดง

จางหาย แล้วเติม EDTA 2-3 หยด จนถึงจุดยุติสารละลายเป็นสีน้ำเงิน บันทึกปริมาตรของ

สารละลาย EDTA 0.01 M ที่ใช้

- หมายเหตุ**
1. ในการไทเทรตควรเลือกใช้ปริมาตรตัวอย่าง โดยพิจารณาจากปริมาตร EDTA ที่ใช้ไทเทรตให้น้อยกว่า 15 มิลลิลิตร และไทเทรตให้เสร็จภายใน 5 นาที หลังเติมสารละลายบัฟเฟอร์
 2. กรณีไม่เห็นจุดยุติใช้ตัวอย่าง 25 มิลลิลิตร เจือจางด้วยน้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร เติมสารละลายบัฟเฟอร์ (pH 10) จำนวน 1 มิลลิลิตร เติมเอริโอโครม แบล็ค ที่ 0.2 กรัม แกว่งให้เข้ากัน นำตัวอย่างไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA 0.01 M อย่างช้า ๆ จนกระทั่งถึงจุดยุติ สารละลายเป็นสีน้ำเงิน
 3. ตัวอย่างที่มีค่า Total Hardness ต่ำกว่า 5 mg/L สามารถเพิ่มปริมาตรของตัวอย่างเป็น 100-1,000 มิลลิลิตร ในการไทเทรต และเพิ่มปริมาตรของสารละลายบัฟเฟอร์ และอินดิเคเตอร์ตามสัดส่วน
 4. จุดยุติจะชัดเจนที่มีค่า pH ของสารละลายสูง แต่ถ้าหากสูงเกินไปจะเกิดตะกอนของ CaCO_3 หรือ Mg(OH)_2 ค่า pH ของสารละลายควรอยู่ในช่วง 10 ± 0.1 และใช้เวลาในการไทเทรตหลังเติมสารละลายบัฟเฟอร์ ภายใน 5 นาที ซึ่งมีวิธีการลดการเกิดตะกอน คือ
 - เจือจางตัวอย่างน้ำเพื่อลดความเข้มข้นของ CaCO_3 หากเจือจางอัตราส่วน 1:1 ยังเกิดตะกอน ให้ประมาณค่าความกระด้างแล้วเติม titrant ให้ได้ 90 % หรือมากกว่าลงไปในตัวอย่งก่อนปรับค่า pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ หรือทำตัวอย่างให้เป็นกรด แล้วกวน 2 นาที เพื่อไล่ CO_2 ก่อนปรับ pH การไทเทรตควรทำที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากอุณหภูมิต่ำสปีเปลี่ยนช้า และอุณหภูมิสูง อินดิเคเตอร์จะสลายตัว

10. การคำนวณ

$$\text{Total Hardness as mg CaCO}_3 \text{ mg/L} = \frac{(S - B) \times M \times 100.09 \times 1000}{V}$$

เมื่อ: S = ปริมาตรของ EDTA 0.01 M ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตรของ EDTA 0.01 M ที่ใช้ในการไทเทรตแบลิ่งค์ (มิลลิลิตร)

V = ปริมาตรตัวอย่างที่ใช้ (มิลลิลิตร)

M = ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน EDTA (M)

เนื่องจากความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน EDTA (M) $\times 100.09$ คือ mg ของ CaCO_3 ซึ่งสมมูลกับ 1 ml EDTA

11. การควบคุมคุณภาพภายใน

- 11.1 Method Blank (MB) โดยใช้น้ำกลั่นแทนตัวอย่าง และใช้ปริมาตรเดียวกับตัวอย่าง โดยเตรียมเช่นเดียวกัน ซึ่งจะทำทุกชุดการทดสอบและนำปริมาตร EDTA ที่ได้จากการไทเทรตไปลบออกจาก EDTA ที่ได้จากการไทเทรตตัวอย่าง
- 11.2 ทำการทดสอบสองซ้ำ (Duplicate) ทุก 10% ของชุดตัวอย่าง โดย %RPD ของการทดสอบสองซ้ำ ควรได้ค่าไม่เกิน 5%

12. อ้างอิง

Standard Methods for the Examination of water and Wastewater. 23rd edition ,2017,Part2340C.

ภาคผนวก



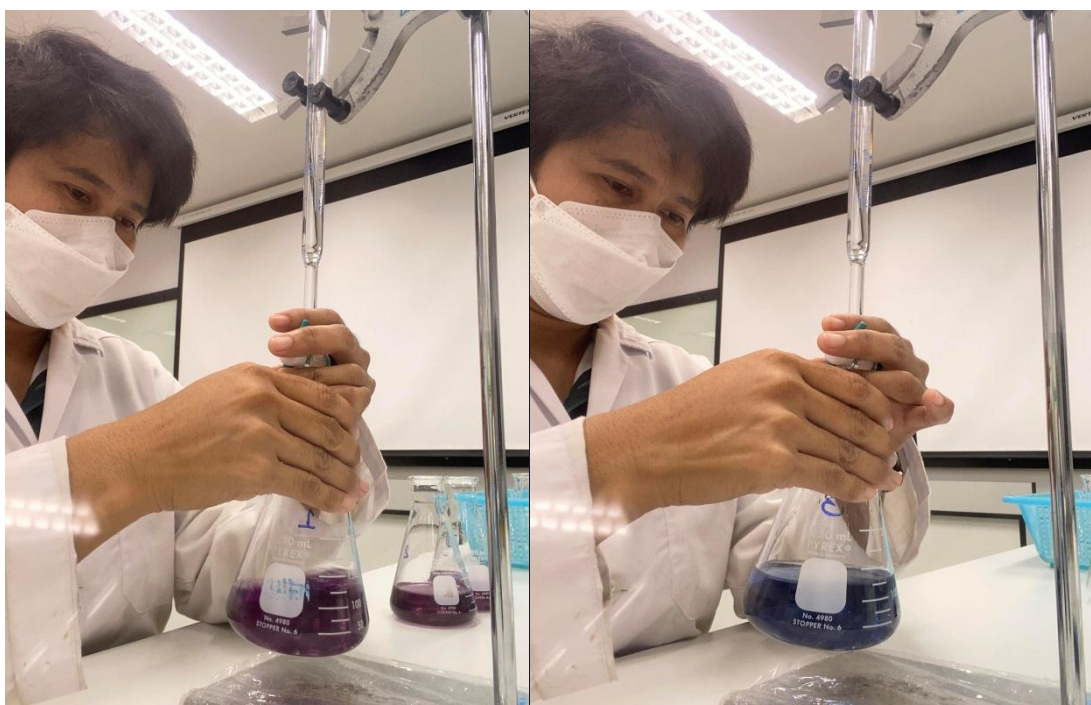
ภาพที่ 2 ชุดอุปกรณ์และสารเคมี



ภาพที่ 3 ปีเปดตัวอย่างน้ำและแบลิ่งค้ลงในขวดรูปชมพู่



ภาพที่ 4 สีของสารละลายเมื่อเติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10 และ Eriochrome Black T



ภาพที่ 5 ไทเทรตสารละลายตัวอย่างด้วยสารละลายมาตรฐาน 0.01 M EDTA
(สารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงแดงเป็นสีน้ำเงิน)



ภาพที่ 6 สีของสารละลายเมื่อถึงจุดยุติ

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวฤทัยทิพ อโนมณี
ที่อยู่	99 หมู่ที่ 4 ตำบลควนโพธิ์ อำเภอเมืองสตูล จังหวัดสตูล 91140
โทรศัพท์	094-5805195
อีเมล	r_pai10@hotmail.com
ประวัติการศึกษา	ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา ระดับปริญญาโท การศึกษามหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยทักษิณ สงขลา
ประสบการณ์การทำงาน	พ.ศ. 2553-2563 ตำแหน่ง: นักวิทยาศาสตร์ หน่วยงาน : งานศูนย์เครื่องมือกลาง มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา พ.ศ. 2563-ปัจจุบัน ตำแหน่ง: นักวิทยาศาสตร์ชำนาญการ หน่วยงาน : คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสงขลา