

1.08048.0001

MQuant®

Carbonate Hardness Test

Acid capacity to pH 4.3 ("SBV", ANC)

1. Definitions

The **hardness** is defined as the content of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions ("hardness ions") in a water. A distinction is made between the **carbonate hardness (CH)** and the **non-carbonate hardness (NCH)**, which together form the **total hardness (TH)**:

$$\text{TH} = \text{CH} + \text{NCH}$$

Carbonate hardness ("temporary hardness") is that proportion of hardness ions for which there is an equivalent amount of anions of carbonic acid (hydrogen carbonate, HCO_3^- , and carbonate, CO_3^{2-}). **Non-carbonate hardness** ("permanent hardness") is that proportion of hardness ions for which there is an equivalent amount of other anions (chloride, sulfate, nitrate, phosphate, silicate).

The units for the water hardness relate to calcium or its compounds CaO ($1^\circ\text{d} \triangleq 10 \text{ mg/l CaO}$) or CaCO_3 ($1^\circ\text{e} \triangleq 14.25 \text{ mg/l CaCO}_3$; $1^\circ\text{f} \triangleq 10 \text{ mg/l CaCO}_3$), with the magnesium content being expressed as calcium content and included in the calculation accordingly.

The carbonate hardness is determined by titrating the carbonic acid anions with acid (see below). To be precise, this method measures the **acid capacity to pH 4.3** ("K_{S4.3}") (**acid-binding capacity "SBV"**, **acid-neutralizing capacity ANC**, total alkalinity, m value) in mmol/l H^+ , since in addition to the anions of carbonic acid also all other protonatable anions (e.g. phosphate) react. The presence of the latter, however, is virtually negligible in most natural waters. This is why the **ANC (K_{S4.3}) is equivalent to the carbonate hardness** (except in the case of "hardness inversion" - see section 8). The concentration ratio between HCO_3^- and CO_3^{2-} is dependent on the pH value. Since carbonate ions play a role only at pH values over about 8, the ANC value of natural waters ($4.3 < \text{pH} < 8.2$) is approximately identical to the concentration of the hydrogen carbonate ions in mmol/l.

2. Method

Titrimetric determination with titration pipette

Hydrogen carbonate and carbonate ions are titrated with hydrochloric acid against a mixed indicator. At the titration end-point (at pH 4.3) the color changes to red. The carbonate hardness (acid capacity) is determined from the consumption of titration solution.

3. Measuring range and number of determinations

Measuring range ^{1), 2)}	Graduation of the titration pipette	Number of determinations ³⁾
0.25 - 25 °e (0.2 - 20 °d)	0.25 °e (0.2 °d)	300 at 12.5 °e (10 °d)
ANC (SBV): 0.1 - 7.2 mmol/l	0.1 mmol/l	at an ANC (SBV) of 3.6 mmol/l

¹⁾ with 1 full pipette

²⁾ for conversion factors see section 9

³⁾ In the case of carbonate hardness values exceeding 12.5 °e, the maximum number of determinations possible is fewer than 300 (see section 10).

4. Applications

The carbonate hardness (acid capacity to pH 4.3) is an important parameter for the assessment of the buffering effect and the corrosive behavior of water.

Sample material:

Surface water, seawater
Drinking water and mineral water (after degassing)
Aquarium water, waters from aquaculture
Industrial water, process water
Boiler and boiler feed water, cooling water

5. Influence of foreign substances

The determination is interfered with when the water sample contains - in addition to carbonic acid and its salts - compounds that exert a buffering effect at pH 4.3 (e.g. humic acid salts, phosphates), or else when the water sample exhibits an intrinsic coloration or turbidity that makes it difficult to clearly discern any change in color. Acidic precipitating agents produce a false-low carbonate hardness, strong bases a false-high one.

6. Reagents and auxiliaries

Please note the warnings on the packaging materials!

The test reagents are stable up to the date stated on the pack when stored closed at +15 to +25 °C.

Package contents:

2 bottles of reagent CH-1 (indicator solution)
2 bottles of reagent CH-2 (titration solution)
1 graduated 5-ml plastic syringe
1 test vessel
1 titration pipette

7. Preparation

Degas strongly carbonic acid-containing waters (e.g. carbonated mineral water) at room temperature by stirring or ultrasound.

8. Procedure

Rinse the test vessel several times with the pretreated sample.

Pretreated sample (15 - 30 °C)	5 ml	Inject into the test vessel with the syringe.
Reagent CH-1	3 drops ¹⁾	Add and swirl. The solution must turn blue in color. Otherwise no carbonate hardness can be determined.

Place the titration pipette **loosely** on the open reagent bottle CH-2. **Slowly** withdraw the piston of the titration pipette from the lowest position until the **lower** edge of the black piston seal is level with the zero mark of the scale. (This fills **only the dropping tube** with titration solution.)

Remove the titration pipette and briefly wipe the tip of the dropping tube. Then **slowly** add the titration solution dropwise to the sample **while swirling** until its color changes from **blue** via **grey** (shortly before the complete color change) to **red**. Shortly before the color changes, wait a few seconds after adding each drop.

Read off the result in °d or - as SBV (ANC, K_{S4.3}) - in mmol/l from the corresponding scale of the titration pipette at the **lower** edge of the black piston seal.

¹⁾ **Hold the bottle vertically while adding the reagent!**

Notes on the measurement:

- While filling the titration pipette, it must **not** be screwed tightly on the reagent bottle!
- After the analysis inject any titration solution still remaining in the pipette back into the reagent bottle CH-2 and **close the reagent bottle tightly using the pipette instead of the screw cap**.
- In most natural waters $\text{KH} \leq \text{GH}$. On this condition, CH and ANC (K_{S4.3}) are equivalent, i.e.

$$\text{CH [mmol/l Ca}^{2+}] \times 2 = \text{ANC (K}_{\text{S4.3}}\text{) [mmol/l H}^+ \text{ or HCO}_3^-]$$

If the carbonate hardness expressed in °e is inserted into this equation with the aid of the table given in section 9, this results in $(\text{CH [}^\circ\text{e}] / 7.02) \times 2 = \text{ANC (K}_{\text{S4.3}}\text{) [mmol/l]}$ or

$$\text{CH [}^\circ\text{e}] \times 0.285 = \text{ANC (K}_{\text{S4.3}}\text{) [mmol/l]}$$

- The **total hardness should also always be determined in addition to the carbonate hardness**. In the event that a carbonate hardness value is found that is apparently higher than that for the total hardness ("hardness inversion"), the value measured for the total hardness must be taken as that for the carbonate hardness actually present: $\text{CH} = \text{TH}$ ($\text{NCH} = 0$).

The "hardness inversion" can be explained by the fact that as a rule - in addition to the hardness ions Ca^{2+} and Mg^{2+} - other cations are also dissolved in the water and hence under certain circumstances more equivalents of carbonic acid anions than of hardness ions are present.

9. Conversions

required given	K _{S4.3} (ANC) mmol/l	mmol/l CaCO ₃ (Ca)	mg/l CaCO ₃	mg/l Ca	mg/l HCO ₃ ⁻	English degree °e	French degree °f	German degree °d
K _{S4.3} (ANC) 1 mmol/l	1	0.5	50.04	20.04	61.02	3.51	5.00	2.80
1 mmol/l CaCO ₃ (Ca)	2	1	100.1	40.08	122.0	7.02	10.01	5.61
1 mg/l CaCO ₃	0.020	0.010	1	0.400	1.22	0.070	0.100	0.056
1 mg/l Ca	0.050	0.025	2.50	1	3.04	0.175	0.250	0.140
1 mg/l HCO ₃ ⁻	0.016	0.008	0.820	0.328	1	0.058	0.082	0.046
1 English degree °e	0.285	0.142	14.25	5.71	17.38	1	1.43	0.799
1 French degree °f	0.200	0.100	10.00	4.00	12.19	0.702	1	0.560
1 German degree °d	0.357	0.178	17.85	7.15	21.76	1.25	1.78	1

10. Notes

- Reclose the reagent bottles immediately after use.
- Store reagent bottle CH-2 (titration solution) **with the titration pipette firmly attached** lying flat in the corresponding depression in the pack.
- Rinse the test vessel and the syringe **with distilled water only**.
- In titrimetric determinations the consumption of titration solution is dependent on the concentration of the substance to be determined (here: the hardness ions). The quantities of indicator and titration solution contained in the reagent bottles have been calculated to suffice for 300 determinations each of 12.5 °e. The following applies for other values of the carbonate hardness:

Carbonate hardness °e	Number of determinations	Indicator solution	Titration solution
0.25 - 12.5	300	is used up completely	A remainder is left over.
>12.5	<300	A remainder is left over.	is not sufficient for 300 determinations

- Information on disposal can be obtained at www.disposal-test-kits.com.

1.08048.0001

MQuant®

Carbonathärte-Test Säurekapazität bis pH 4,3 (SBV)

1. Definitionen

Die **Härte** ist definiert als Gehalt eines Wassers an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen („Härteionen“). Man unterscheidet die **Carbonathärte (KH)** und die **Nichtcarbonathärte (NKH)**, die zusammen die **Gesamthärte (GH)** bilden:

$$\text{GH} = \text{KH} + \text{NKH}$$

Die **Carbonathärte** („temporäre Härte“) ist derjenige Anteil der Härteionen, für den eine äquivalente Menge von Anionen der Kohlensäure (Hydrogencarbonat, HCO_3^- , und Carbonat, CO_3^{2-}) existiert. Die **Nichtcarbonathärte** („permanente Härte“) ist derjenige Anteil der Härteionen, für den eine äquivalente Menge anderer Anionen (Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Silicat) vorliegt.

Die Einheiten für die Wasserhärte beziehen sich auf Calcium oder seine Verbindungen CaO ($1^\circ\text{d} \triangleq 10 \text{ mg/l CaO}$) bzw. CaCO_3 ($1^\circ\text{e} \triangleq 4,25 \text{ mg/l CaCO}_3$; $1^\circ\text{f} \triangleq 10 \text{ mg/l CaCO}_3$), wobei der Magnesium-Gehalt als Calcium-Gehalt ausgedrückt und mit eingerechnet wird.

Die Carbonathärte wird durch Titration der Kohlensäure-Anionen mit Säure bestimmt (s. unten). Dabei wird genau genommen die **Säurekapazität bis pH 4,3 ($K_{\text{S4,3}}$) (Säurebindungsvermögen SBV, Gesamttalkalität, m-Wert)** in mmol/l H^+ gemessen, weil außer den Anionen der Kohlensäure auch alle anderen protonierbaren Anionen (z.B. Phosphat) reagieren. Letztere können jedoch bei den meisten natürlichen Wässern vernachlässigt werden. **Das SBV ($K_{\text{S4,3}}$) ist deshalb der Carbonathärte äquivalent** (außer bei „Härteumkehr“ - s. Abschnitt 8). Das Konzentrationsverhältnis zwischen HCO_3^- und CO_3^{2-} hängt vom pH-Wert ab. Da Carbonat-Ionen erst bei pH-Werten über etwa 8 eine Rolle spielen, entspricht der SBV-Wert natürlicher Wässer ($4,3 < \text{pH} < 8,2$) näherungsweise der Konzentration der Hydrogencarbonat-Ionen in mmol/l .

2. Methode

Titrimetrische Bestimmung mit Titrierpipette

Hydrogencarbonat- und Carbonat-Ionen werden mit Salzsäure gegen einen Mischindikator titriert. Am Endpunkt der Titration (bei pH 4,3) erfolgt ein Farbumschlag nach Rot. Die Carbonathärte (Säurekapazität) ergibt sich aus dem Verbrauch an Titrierlösung.

3. Messbereich und Anzahl der Bestimmungen

Messbereich ^{1, 2)}	Abstufung der Titrierpipette	Anzahl der Bestimmungen ³⁾
0,2 - 20 °d	0,2 °d	300 bei 10 °d
SBV: 0,1 - 7,2 mmol/l	SBV: 0,1 mmol/l	bei einem SBV von 3,6 mmol/l

¹⁾ mit 1 Pipettenfüllung

²⁾ Umrechnungsfaktoren s. Abschnitt 9

³⁾ Bei Carbonathärte-Werten über 10 °d ist die mögliche Anzahl der Bestimmungen kleiner als 300 (s. Abschnitt 10).

4. Anwendungsbereich

Die Carbonathärte (Säurekapazität bis pH 4,3) ist ein wichtiger Parameter für die Beurteilung der puffernden Wirkung und des Korrosionsverhaltens von Wasser.

Probenmaterial:

Oberflächenwasser, Meerwasser
Trink- und Mineralwasser (nach Entgasen)
Aquarienwasser, Wässer aus Aquakultur
Brauchwasser, Prozesswasser
Kessel- und Kesselspeisewasser, Kühlwasser

5. Einfluss von Fremdstoffen

Die Bestimmung wird gestört, wenn die Wasserprobe außer Kohlensäure und ihren Salzen Verbindungen enthält, die bei pH 4,3 puffernd wirken (z.B. Salze von Huminsäuren, Phosphate), oder wenn sie eine Eigenfärbung oder Trübung aufweist und dadurch der Farbumschlag nicht deutlich zu erkennen ist.

Saure Fällungsmittel täuschen eine zu geringe Carbonathärte vor, starke Basen eine zu hohe.

6. Reagenzien und Hilfsmittel

Gefahrenkennzeichnung auf den einzelnen Bestandteilen der Packung beachten!
Die Testreagenzien sind - bei +15 bis +25 °C verschlossen aufbewahrt - bis zu dem auf der Packung angegebenen Datum verwendbar.

Packungsinhalt:

2 Flaschen Reagenz CH-1 (Indikatorlösung)
2 Flaschen Reagenz CH-2 (Titrierlösung)
1 graduierte 5-ml-Kunststoffspritze
1 Testglas
1 Titrierpipette

7. Vorbereitung

Stark kohlensäurehaltige Wässer (z.B. Mineralwasser) bei Raumtemperatur durch Rühren oder Ultraschall entgasen.

8. Durchführung

Testglas mehrmals mit der vorbereiteten Probe spülen.		
Vorbereitete Probe (15 - 30 °C)	5 ml	Mit der Spritze in das Testglas geben.
Reagenz CH-1	3 Tropfen ¹⁾	Zugeben und umschwenken. Die Lösung muss sich blau färben. Andernfalls kann keine Carbonathärte bestimmt werden.
Titrierpipette lose auf die geöffnete Reagenzflasche CH-2 aufsetzen. Stempel der Titrierpipette von der untersten Position aus langsam herausziehen, bis der untere Rand der schwarzen Stempeldichtung mit der Nullmarkierung der Skala übereinstimmt. (Dabei füllt sich nur das Tropfrohr mit Titrierlösung.)		
Titrierpipette herausnehmen und Spitze des Tropfrohrs kurz abstreifen. Dann die Titrierlösung langsam und unter Umschwenken zur Probe tropfen, bis deren Farbe von blau über grau (kurz vor dem Farbumschlag) nach rot umschlägt. Kurz vor dem Farbumschlag nach jedem Tropfen einige Sekunden warten.		
Am unteren Rand der schwarzen Stempeldichtung Messwert in °d bzw. - als SBV ($K_{\text{S4,3}}$) - in mmol/l auf der entsprechenden Skala der Titrierpipette ablesen.		

¹⁾ Flasche während der Zugabe des Reagenzes senkrecht halten!

Hinweise zur Messung:

- Die Titrierpipette darf beim Füllen **nicht** fest mit der Reagenzflasche verschraubt sein!
- Nach beendeter Analyse restliche Titrierlösung aus der Titrierpipette in die Reagenzflasche CH-2 zurückdrücken und **die Pipette anstelle der Schraubkappe fest auf die Reagenzflasche aufschrauben**.
- Bei den meisten natürlichen Wässern ist $\text{KH} \leq \text{GH}$** . Unter dieser Voraussetzung sind KH und SBV ($K_{\text{S4,3}}$) äquivalent, d.h.

$$\text{KH} [\text{mmol/l Ca}^{2+}] \times 2 = \text{SBV} (K_{\text{S4,3}}) [\text{mmol/l H}^+ \text{ bzw. } \text{HCO}_3^-]$$

Setzt man in diese Gleichung mit Hilfe der Tabelle in Abschnitt 9 die Carbonathärte in °d ein, so ergibt sich ($\text{KH} [\text{°d}] / 5,61 \times 2 =$

$$= \text{SBV} (K_{\text{S4,3}}) [\text{mmol/l}] \text{ bzw.}$$

$$\text{KH} [\text{°d}] \times 0,357 = \text{SBV} (K_{\text{S4,3}}) [\text{mmol/l}]$$

- Außer der Carbonathärte sollte immer auch die Gesamthärte bestimmt werden.** Falls für die Carbonathärte ein scheinbar höherer Wert gefunden wird als für die Gesamthärte („Härteumkehr“), ist für die tatsächlich vorliegende Carbonathärte der für die Gesamthärte ermittelte Wert zu übernehmen: $\text{KH} = \text{GH}$ ($\text{NKH} = 0$). Die „Härteumkehr“ erklärt sich dadurch, dass im Wasser außer den Härteionen Ca^{2+} und Mg^{2+} in der Regel noch andere Kationen gelöst sind und deshalb u. U. mehr Äquivalente an Kohlensäure-Anionen als an Härteionen vorliegen.

9. Umrechnungen

gesucht gegeben	$K_{\text{S4,3}}$ (SBV) mmol/l	mmol/l CaCO_3 (Ca)	mg/l CaCO_3	mg/l Ca	mg/l HCO_3^-	Dt. Grad °d	Engl. Grad °e	Franz. Grad °f
$K_{\text{S4,3}}$ (SBV)	1	0,5	50,04	20,04	61,02	2,80	3,51	5,00
1 mmol/l CaCO_3 (Ca)	2	1	100,1	40,08	122,0	5,61	7,02	10,01
1 mg/l CaCO_3	0,020	0,010	1	0,400	1,22	0,056	0,070	0,100
1 mg/l Ca	0,050	0,025	2,50	1	3,04	0,140	0,175	0,250
1 mg/l HCO_3^-	0,016	0,008	0,820	0,328	1	0,046	0,058	0,082
1 Dt. Grad °d	0,357	0,178	17,85	7,15	21,76	1	1,25	1,78
1 Engl. Grad °e	0,285	0,142	14,25	5,71	17,38	0,799	1	1,43
1 Franz. Grad °f	0,200	0,100	10,00	4,00	12,19	0,560	0,702	1

10. Hinweise

- Flaschen nach Reagenzentnahme umgehend wieder verschließen.
- Reagenzflasche CH-2 (Titrierlösung) **mit fest aufgeschraubter Titrierpipette** liegend in der dafür vorgesehenen Vertiefung der Packung aufbewahren.
- Testglas und Spritze **nur mit dest. Wasser** spülen.
- Bei titrimetrischen Bestimmungen hängt der Verbrauch an Titrierlösung von der Konzentration des zu bestimmenden Stoffs (hier: der Härteionen) ab. Die in den Reagenzflaschen enthaltenen Mengen an Indikator- und Titrierlösung sind so berechnet, dass sie für 300 Bestimmungen von jeweils 10 °d ausreichen. Bei anderen Carbonathärte-Werten gilt:

Carbonathärte °d	Anzahl der Bestimmungen	Indikatorlösung	Titrierlösung
0,2 - 10	300	wird aufgebraucht	Rest bleibt übrig.
>10	<300	Rest bleibt übrig.	reicht nicht für 300 Bestimmungen

- Hinweise zur Entsorgung können auf www.disposal-test-kits.com angefordert werden.**

1.08048.0001

MQuant®

Test Dureté carbonatée

Capacité pour acides jusqu'à pH 4,3

(« SBV », TAC)

1. Définitions

La **dureté** est définie comme la teneur d'une eau en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (« ions dureté »). On différencie la **dureté carbonatée** (« KH ») de la **dureté non carbonatée** (« NKH ») qui forment ensemble la **dureté totale** (titre hydrotimétrique, TH, « GH ») :

$$\text{TH} = \text{KH} + \text{NKH}$$

La **dureté carbonatée** (« dureté temporaire ») est la partie des ions dureté pour laquelle il existe une quantité équivalente d'anions de l'acide carbonique (hydrogencarbonate, HCO_3^- , et carbonate, CO_3^{2-}). La **dureté non carbonatée** (« dureté permanente ») est la partie des ions dureté pour laquelle il existe une quantité équivalente d'autres anions (chlorures, sulfates, nitrates, phosphates, silicates).

Les unités pour la dureté d'une eau se réfèrent au calcium ou à ses composés CaO ($1^\circ \triangleq 10 \text{ mg/l de CaO}$ ou CaCO_3 ($1^\circ \triangleq 14,25 \text{ mg/l de CaCO}_3$; $1^\circ \triangleq 10 \text{ mg/l de CaCO}_3$), la teneur en magnésium étant exprimée comme teneur en calcium et y étant incluse.

La dureté carbonatée est dosée par titrage des anions de l'acide carbonique avec de l'acide (voir plus bas). Avec cette méthode strictement parlant la **capacité pour acides jusqu'à pH 4,3** (« $\text{K}_{\text{S4,3}}$ ») (capacité de fixation en acide « SBV », titre alcalimétrique complet TAC, alcalinité totale, valeur m) en mmol/l de H^+ est mesurée, parce qu'en dehors des anions de l'acide carbonique tous les autres anions (p.ex. des phosphates) réagissent aussi. Ces derniers peuvent être cependant négligés pour la plupart des eaux naturelles. Pour cela le **TAC ($\text{K}_{\text{S4,3}}$) est équivalent à la dureté carbonatée** (excepté en cas d'« inversion de la dureté » - cf. § 8). Le rapport entre les concentrations de HCO_3^- et CO_3^{2-} dépend du pH. Les ions carbonates ne commencent à apparaître en concentration perceptible qu'à partir d'une valeur pH supérieure à env. 8, la valeur TAC des eaux naturelles ($4,3 < \text{pH} < 8,2$) correspond approximativement à la concentration des ions hydrogencarbonates en mmol/l.

2. Méthode

Dosage titrimétrique avec pipette de titrage

Les ions hydrogencarbonates et carbonates sont titrés contre un indicateur mixte avec de l'acide chlorhydrique. À la fin du titrage (à pH 4,3) la couleur vire au rouge. La dureté carbonatée (capacité pour acides) résulte de la consommation de solution de titrage.

3. Domaine de mesure et nombre de dosages

Domaine de mesure ^{1), 2)}	Graduation de la pipette de titrage	Nombre de dosages ³⁾
0,36 - 36 °f (0,2 - 20 °d)	0,36 °f (0,2 °d)	à 17,8 °f (10 °d)
TAC (SBV) : 0,1 - 7,2 mmol/l	0,1 mmol/l	à un TAC (une SBV) de 3,6 mmol/l

¹⁾ avec 1 volume de pipette

²⁾ facteurs de conversion, cf. § 9

³⁾ Pour des valeurs de dureté carbonatée supérieures à 17,8 °f, moins de 300 dosages sont possibles (cf. § 10).

4. Applications

La dureté carbonatée (capacité pour acides jusqu'à pH 4,3) est un paramètre important pour l'évaluation de l'effet tamponnant et du comportement corrosif d'une eau.

Echantillons :

Eaux de surface, eau de mer
Eaux potables et minérales (après dégazage)
Eaux d'aquarium, eaux de l'aquaculture
Eaux industrielles, eau de processus
Eaux de chaudières et d'alimentation de chaudières, eaux de refroidissement

5. Influence des substances étrangères

Le dosage est perturbé quand l'échantillon d'eau, outre l'acide carbonique et ses sels, contient des composés tamponnants à pH 4,3 (p.ex. sels des acides humiques, phosphates) ou quand l'échantillon d'eau présente une coloration propre ou un trouble et ainsi le virage de la couleur n'est pas nettement perceptible.

Les précipitants acides simulent une dureté carbonatée trop faible, les bases fortes des valeurs trop élevées.

6. Réactifs et produits auxiliaires

Tenir compte de tous les avertissements figurant sur l'emballage et les réactifs.

Conservés hermétiquement fermés entre +15 et +25 °C, les réactifs-test sont utilisables jusqu'à la date indiquée sur l'emballage.

Contenu d'un emballage :

2 flacons de réactif CH-1 (solution indicatrice)
2 flacons de réactif CH-2 (solution de titrage)
1 seringue plastique graduée de 5 ml
1 tube à essai
1 pipette de titrage

Aux États-Unis et au Canada, l'activité Life Science de Merck opère sous le nom de MilliporeSigma.

© 2024 Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne et/ou ses sociétés affiliées. Tous droits réservés. Merck, Supelco, Sigma-Aldrich et MQuant sont des marques de Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne. Toutes les autres marques citées appartiennent à leurs propriétaires respectifs. Des informations détaillées sur les marques sont disponibles via des ressources accessibles au public.

7. Préparation

Dégazer à température ambiante par agitation ou aux ultrasons les eaux de forte teneur en acide carbonique (p.ex. l'eau minérale).

8. Mode opératoire

Rincer le tube à essai plusieurs fois avec l'échantillon préparé.		
Echantillon préparé (15 - 30 °C)	5 ml	Introduire à la seringue dans le tube à essai.
Réactif CH-1	3 gouttes ¹⁾	Ajouter et agiter légèrement. La solution doit virer au bleu . Sinon, aucune dureté carbonatée ne peut être déterminée.
Poser simplement la pipette de titrage sur le flacon de réactif CH-2 ouvert. Tirer lentement le piston de la pipette de titrage depuis la position la plus basse jusqu'à ce que le bord inférieur du joint noir du piston coïncide avec la marque zéro de l'échelle. (Et seule le tube compte-gouttes se remplit de solution de titrage).		
Retirer la pipette de titrage et frotter brièvement la pointe du tube compte-gouttes. Puis ajouter lentement , goutte à goutte et en agitant légèrement , la solution de titrage à l'échantillon jusqu'à ce que sa couleur vire du bleu au rouge en passant par le gris (juste avant le virage). Juste avant le virage, attendre quelques secondes après chaque goutte.		
Lire le résultat sur le bord inférieur du joint noir du piston en °d ou - comme SBV (TAC, $\text{K}_{\text{S4,3}}$) - en mmol/l sur l'échelle correspondante de la pipette de titrage.		

¹⁾ Pendant l'addition du réactif tenir le flacon verticalement.

Remarques concernant la mesure :

- Au cours du remplissage la pipette de titrage **ne doit pas** être vissée à fond sur le flacon de réactif.
- L'analyse étant terminée, réinjecter dans le flacon de réactif CH-2 la solution de titrage restant dans la pipette et **bien la visser sur le flacon de réactif à la place du bouchon fileté**.
- Pour la plupart des **eaux naturelles KH ≤ TH**. Dans ces conditions, KH et TAC ($\text{K}_{\text{S4,3}}$) sont équivalents, c'est-à-dire :
 $\text{KH} [\text{mmol/l de Ca}^{2+}] \times 2 = \text{TAC} (\text{K}_{\text{S4,3}}) [\text{mmol/l de H}^+ \text{ ou } \text{HCO}_3^-]$
Si, à l'aide du tableau du § 9, on introduit la dureté carbonatée en °f dans cette équation, on obtient $(\text{KH} [^\circ\text{f}] / 10,01) \times 2 = \text{TAC} (\text{K}_{\text{S4,3}}) [\text{mmol/l}]$ ou $\text{KH} [^\circ\text{f}] \times 0,200 = \text{TAC} (\text{K}_{\text{S4,3}}) [\text{mmol/l}]$
- En dehors de la dureté carbonatée, la **dureté totale devrait aussi toujours être dosée**. Au cas où on trouve une valeur apparemment plus élevée pour la dureté carbonatée que pour la dureté totale (« inversion de la dureté »), il faut prendre pour la dureté carbonatée effectivement présente la valeur déterminée pour la dureté totale: $\text{KH} = \text{TH}$ ($\text{NKH} = 0$). L'« inversion de la dureté » s'explique par là, qu'en dehors des ions dureté Ca^{2+} et Mg^{2+} , en règle générale, d'autres cations sont dissous dans l'eau, et c'est pourquoi le cas échéant on est en présence de plus d'équivalents d'anions de l'acide carbonique que d'ions dureté.

9. Conversions

cherché donné	$\text{K}_{\text{S4,3}}$ (TAC) mmol/l	mmol/l de CaCO_3 (de Ca)	mg/l de CaCO_3	mg/l de Ca	mg/l de HCO_3^-	degré français °f	degré anglais °e	degré allemand °d
$\text{K}_{\text{S4,3}}$ (TAC)								
1 mmol/l	1	0,5	50,04	20,04	61,02	5,00	3,51	2,80
1 mmol/l de CaCO_3 (de Ca)	2	1	100,1	40,08	122,0	10,01	7,02	5,61
1 mg/l de CaCO_3	0,020	0,010	1	0,400	1,22	0,100	0,070	0,056
1 mg/l de Ca	0,050	0,025	2,50	1	3,04	0,250	0,175	0,140
1 mg/l de HCO_3^-	0,016	0,008	0,820	0,328	1	0,082	0,058	0,046
1 degré français °f	0,200	0,100	10,00	4,00	12,19	1	0,702	0,560
1 degré anglais °e	0,285	0,142	14,25	5,71	17,38	1,43	1	0,799
1 degré allemand °d	0,357	0,178	17,85	7,15	21,76	1,78	1,25	1

10. Remarques

- Reboucher les flacons immédiatement après le prélèvement des réactifs.
- Conservé couché le flacon de réactif CH-2 (solution de titrage), **pipette de titrage vissée**, dans l'alvéole de l'emballage prévue à cet effet.
- Ne** rincer le tube à essai et la seringue **qu'avec de l'eau distillée**.
- Pour les dosages titrimétriques, le volume utilisé de solution de titrage dépend de la concentration de la substance à doser (ici des ions dureté). Les quantités de solution indicatrice et de solution de titrage contenues dans les flacons de réactifs sont calculées pour pouvoir effectuer 300 dosages à chacun 17,8 °f. Pour d'autres valeurs de la dureté carbonatée :

Dureté carbonatée °f	Nombre de dosages	Solution indicatrice	Solution de titrage
0,36 - 17,8	300	toute utilisée	Il y a un reste.
>17,8	<300	Il y a un reste.	ne suffit pas pour 300 dosages

- Pour commander les instructions sur l'élimination des déchets, cf. www.disposal-test-kits.com.

1.08048.0001

MQuant®

Test Dureza de carbonatos

Capacidad de ácido hasta pH 4,3 ("SBV", TAC)

1. Definiciones

La **dureza** se define como el contenido de un agua en iones Ca^{2+} y Mg^{2+} ("iones de dureza"). Se diferencia entre **dureza de carbonatos o carbonatada** ("KH") y **dureza no carbonatada** ("NKH") que juntas forman la **dureza total** (título hidrotimétrico, TH, "GH"):

$$\text{TH} = \text{KH} + \text{NKH}$$

La **dureza de carbonatos** ("dureza temporal") es aquella porción de los iones de dureza para la que existe una cantidad equivalente de aniones del ácido carbónico (hidrogenocarbonato, HCO_3^- , y carbonato, CO_3^{2-}). La **dureza no carbonatada** ("dureza permanente") es aquella porción de los iones de dureza para la que existe una cantidad equivalente de otros aniones (cloruro, sulfato, nitrato, fosfato, silicato).

Las unidades para la dureza del agua se refieren al calcio o a sus compuestos CaO ($1^\circ\text{d} \triangleq 10 \text{ mg/l de CaO}$) o CaCO_3 ($1^\circ\text{e} \triangleq 14,25 \text{ mg/l de CaCO}_3$; $1^\circ\text{f} \triangleq 10 \text{ mg/l de CaCO}_3$), donde el contenido en magnesio se expresa y se incluye en el cálculo como contenido en calcio.

La dureza de carbonatos se determina por valoración con ácido de los aniones del ácido carbónico (ver abajo). Considerado estrictamente aquí se mide la **capacidad de ácido hasta pH 4,3** ("K_{S4,3}") (**capacidad de fijación de ácido "SBV", título alcalimétrico completo TAC**, alcalinidad total, valor m) en mmol/l de H^+ , porque además de los aniones del ácido carbónico reaccionan también todos los otros aniones protonizables (p.ej. fosfato). Sin embargo estos últimos pueden desprejarse en la mayoría de aguas naturales. Por esto **el TAC (K_{S4,3}) es equivalente a la dureza de carbonatos** (excepto en caso de "inversión de la dureza" - ver apartado 8). La relación de concentraciones entre HCO_3^- y CO_3^{2-} depende del valor pH. Dado que los iones carbonato sólo empiezan a presentarse a partir de los valores pH superiores a aprox. 8, el valor TAC de las aguas naturales ($4,3 < \text{pH} < 8,2$) corresponde aproximadamente a la concentración de iones hidrogenocarbonato en mmol/l.

2. Método

Determinación volumétrica con pipeta de valoración

Los iones hidrogenocarbonato y carbonato se valoran con ácido clorhídrico frente a un indicador mixto. En el punto final de la valoración (a pH 4,3) tiene lugar un viraje a rojo. La dureza de carbonatos (la capacidad de ácido) se deduce del consumo de solución valorante.

3. Intervalo de medida y número de determinaciones

Intervalo de medida ^{1), 2)}	Graduación de la pipeta de valoración	Número de determinaciones ³⁾
0,36 - 36 °f (0,2 - 20 °d)	0,36 °f (0,2 °d)	300 para 17,8 °f (10 °d)
TAC (SBV): 0,1 - 7,2 mmol/l	0,1 mmol/l	para un TAC (una SBV) de 3,6 mmol/l

¹⁾ con 1 carga de pipeta

²⁾ factores de conversión, ver apartado 9

³⁾ En caso de valores de dureza de carbonatos superiores a 17,8 °f, el número de determinaciones posibles es inferior a 300 (ver apartado 10).

4. Campo de aplicaciones

La dureza de carbonatos (capacidad de ácido hasta pH 4,3) es un parámetro importante para la evaluación del efecto amortiguador y del comportamiento corrosivo de un agua.

Material de las muestras:

Aguas superficiales, agua de mar
Aguas potables y minerales (tras desgasificar)
Aguas de acuario, aguas de la acuicultura
Aguas industriales, agua de proceso
Agua de calderas y agua de alimentación de calderas, agua de refrigeración

5. Influencia de sustancias extrañas

La determinación es interferida si la muestra de agua, además de ácido carbónico y sus sales, contiene compuestos con efecto amortiguador a pH 4,3 (p.ej. sales de ácidos húmicos, fosfatos), o si la muestra de agua presenta coloración propia o turbidez y con ello no se puede reconocer claramente el viraje del color.

Los agentes precipitantes ácidos simulan valores de dureza de carbonatos demasiado bajos, mientras que las bases fuertes simulan valores demasiado altos.

6. Reactivos y auxiliares

¡Tener en cuenta las advertencias de peligro que se encuentran en los diferentes componentes del envase!

Los reactivos del test son utilizables hasta la fecha indicada en el envase si se conservan cerrados entre +15 y +25 °C.

Contenido del envase:

2 frascos de reactivo CH-1 (solución indicadora)
2 frascos de reactivo CH-2 (solución valorante)
1 jeringa de plástico graduada de 5 ml
1 recipiente de ensayo
1 pipeta de valoración

7. Preparación

Desgasificar a temperatura ambiente las aguas con elevado contenido de ácido carbónico (p.ej. aguas minerales) revolviendo o con ultrasonidos.

8. Técnica

Enjuagar varias veces el recipiente de ensayo con la muestra preparada.

Muestra preparada (15 - 30 °C)	5 ml	Introducir con la jeringa en el recipiente de ensayo.
Reactivo CH-1	3 gotas ¹⁾	Añadir y agitar por balanceo. La solución debe colorearse de azul . De lo contrario, no será posible determinar ninguna dureza de carbonatos.

Colocar la pipeta de valoración **suelta** sobre el frasco de reactivo CH-2 abierto. Tirar **lentamente** del émbolo de la pipeta de valoración desde la posición más baja, hasta que el borde **inferior** de la junta negra del émbolo coincida con la raya de marcado cero de la escala. (Aquí se llena **solamente el tubo cuenta-gotas** con solución valorante.)

Sacar la pipeta de valoración y rozar brevemente la punta del tubo cuentagotas para eliminar el exceso de líquido adherido. **Lentamente y agitando por balanceo**, gotear luego la solución de valoración a la muestra, hasta que su color vire de **azul a rojo** pasando por **gris** (poco antes del viraje). Poco antes de llegar al viraje de color esperar unos segundos después de cada gota.

En el borde **inferior** de la junta negra del émbolo leer el valor de medición en °d o - como SBV (TAC, K_{S4,3}) - en mmol/l en la correspondiente escala de la pipeta de valoración.

¹⁾ **¡Mantener el frasco verticalmente durante la adición del reactivo!**

Notas sobre la medición:

- ¡Al llenarla, la pipeta de valoración **no** debe estar firmemente enroscada con el frasco de reactivo!
- Después de acabado el análisis hacer retroceder, presionando, la restante solución de valoración desde la pipeta de valoración al frasco de reactivo CH-2 y **enroscar firmemente la pipeta, en lugar de la tapa roscada, sobre el frasco de reactivo**.
- En la mayoría de aguas naturales KH ≤ TH.** En estas condiciones, KH y TAC (K_{S4,3}) son equivalentes, esto es
 $\text{KH [mmol/l de Ca}^{2+}] \times 2 = \text{TAC (K}_{\text{S4,3}}) \text{ [mmol/l de H}^+ \text{ o HCO}_3^-]$
Si se introduce en esta ecuación la dureza de carbonatos en °f con ayuda de la tabla del apartado 9 resulta $(\text{KH [°f]} / 10,01) \times 2 = \text{TAC (K}_{\text{S4,3}}) \text{ [mmol/l]}$ o resp.
 $\text{KH [°f]} \times 0,200 = \text{TAC (K}_{\text{S4,3}}) \text{ [mmol/l]}$

- Además de la dureza de carbonatos, debería medirse siempre también la dureza total.** En caso de que para la dureza de carbonatos se encuentre un valor aparentemente superior al de la dureza total ("inversión de la dureza"), para la dureza de carbonatos realmente presente debe tomarse el valor determinado para la dureza total: KH = TH (NKH = 0). La "inversión de la dureza" se explica porque en el agua, además de los iones de dureza Ca^{2+} y Mg^{2+} , normalmente están disueltos además otros cationes y por lo tanto según el caso están presentes más equivalentes de aniones de ácido carbónico que de iones de dureza.

9. Conversiones

buscado dado	K _{S4,3} (TAC) de CaCO ₃ mmol/l	mmol/l de CaCO ₃ (de Ca)	mg/l de CaCO ₃ de Ca	mg/l de Ca	mg/l de HCO ₃ ⁻	grado francés °f	grado inglés °e	grado alemán °d
K_{S4,3} (TAC) 1 mmol/l	1	0,5	50,04	20,04	61,02	5,00	3,51	2,80
1 mmol/l de CaCO₃ (de Ca)	2	1	100,1	40,08	122,0	10,01	7,02	5,61
1 mg/l de CaCO₃	0,020	0,010	1	0,400	1,22	0,100	0,070	0,056
1 mg/l de Ca	0,050	0,025	2,50	1	3,04	0,250	0,175	0,140
1 mg/l de HCO₃⁻	0,016	0,008	0,820	0,328	1	0,082	0,058	0,046
1 grado francés °f	0,200	0,100	10,00	4,00	12,19	1	0,702	0,560
1 grado inglés °e	0,285	0,142	14,25	5,71	17,38	1,43	1	0,799
1 grado alemán °d	0,357	0,178	17,85	7,15	21,76	1,78	1,25	1

10. Notas

- Cerrar de nuevo inmediatamente los frascos tras la toma de los reactivos.
- Guardar el frasco de reactivo CH-2 (solución valorante) **con la pipeta de valoración firmemente enroscada** en posición horizontal en la cavidad prevista del envase.
- Enjuagar el recipiente de ensayo y la jeringa **solamente con agua destilada**.
- En determinaciones volumétricas el consumo de solución valorante depende de la concentración de la sustancia a determinar (aquí: los iones de dureza). Las cantidades de solución indicadora y solución valorante contenidas en los frascos de reactivos están calculadas para que sean suficientes para 300 determinaciones de 17,8 °f cada una. Para otros valores de la dureza de carbonatos vale lo siguiente:

Dureza de carbonatos °f	Número de determinaciones	Solución indicadora	Solución valorante
0,36 - 17,8	300	es consumida	Queda un resto.
>17,8	<300	Queda un resto.	insuficiente para 300 determinaciones

- Podrá pedirse información sobre los procedimientos de eliminación en www.disposal-test-kits.com.**