

水质 钙和镁总量的测定
EDTA滴定法

UDC 614.777:543
.24:546.41
:546.46
GB 7477-87

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

本标准等效采用ISO 6059—1984《水质 钙与镁总量的测定 EDTA滴定法》。

1 适用范围

本标准规定用EDTA滴定法测定地下水和地面水中钙和镁的总量。本方法不适用于含盐量高的水，诸如海水。本方法测定的最低浓度为0.05 mmol/L。

2 原理

在pH 10的条件下，用EDTA溶液络合滴定钙和镁离子。铬黑T作指示剂，与钙和镁生成紫红或紫色溶液。滴定中，游离的钙和镁离子首先与EDTA反应，跟指示剂络合的钙和镁离子随后与EDTA反应，到达终点时溶液的颜色由紫变为天蓝色。

3 试剂

分析中只使用公认的分析纯试剂和蒸馏水，或纯度与之相当的水。

3.1 缓冲溶液 (pH 10)。

3.1.1 称取1.25g EDTA二钠镁($C_{10}H_{12}N_2O_8Na_2Mg$)和16.9g氯化铵(NH_4Cl)溶于143 ml浓的氨水($NH_3 \cdot H_2O$)中，用水稀释至250 ml。因各地试剂质量有出入，配好的溶液应按3.1.2方法进行检査和调整。

3.1.2 如无EDTA二钠镁，可先将16.9g氯化铵溶于143 ml氨水。另取0.78g硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)和1.179g EDTA二钠二水合物($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)溶于50 ml水，加入2 ml配好的氯化铵、氨水溶液和0.2 g左右铬黑T指示剂干粉(3.4)。此时溶液应显紫红色，如出现天蓝色，应再加入极少量硫酸镁使变为紫红色。逐滴加入EDTA二钠溶液(3.2)直至溶液由紫红转变为天蓝色为止(切勿过量)。将两溶液合并，加蒸馏水定容至250 ml。如果合并后，溶液又转为紫色，在计算结果时应减去试剂空白。

3.2 EDTA二钠标准溶液： ≈ 10 mmol/L。

3.2.1 制备

将一份EDTA二钠二水合物在80℃干燥2 h，放入干燥器中冷至室温，称取3.725g溶于水，在容量瓶中定容至1000 ml，盛放在聚乙烯瓶中，定期校对其浓度。

3.2.2 标定

按第6章的操作方法，用钙标准溶液(3.3)标定EDTA二钠溶液(3.2.1)。取20.0 ml钙标准溶液(3.3)稀释至50 ml。

3.2.3 浓度计算

EDTA二钠溶液的浓度 c_1 (mmol/L) 用式(1)计算：

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c_2 ——钙标准溶液(3.3)的浓度, mmol/L;

V_2 ——钙标准溶液的体积, ml;

V_1 ——标定中消耗的EDTA二钠溶液体积, ml。

3.3 钙标准溶液: 10 mmol/L。

将一份碳酸钙(CaCO_3)在150℃干燥2 h, 取出放在干燥器中冷至室温, 称取1.001g于500 ml锥形瓶中, 用水润湿。逐滴加入4 mol/L盐酸至碳酸钙全部溶解, 避免滴入过量酸。加200 ml水, 煮沸数分钟赶除二氧化碳, 冷至室温, 加入数滴甲基红指示剂溶液(0.1g溶于100 ml 60%乙醇), 逐滴加入3 mol/L氨水至变为橙色, 在容量瓶中定容至1000 ml。此溶液1.00 ml含0.4008 mg(0.01 mmol)钙。

3.4 铬黑T指示剂。

将0.5g铬黑T [$\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}:\text{N}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$, 又名媒染黑11, 学名: 1-(1-羟基-2-萘基偶氮)-6-硝基-2-萘酚-4-磺酸钠盐, sodium salt of 1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonic acid]溶于100 ml三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$], 可最多用25 ml乙醇代替三乙醇胺以减少溶液的粘性, 盛放在棕色瓶中。或者, 配成铬黑T指示剂干粉, 称取0.5g铬黑T与100g氯化钠(NaCl , GB 1266—77)充分混合, 研磨后通过40~50目, 盛放在棕色瓶中, 紧塞。

3.5 氢氧化钠: 2 mol/L溶液。

将8g氢氧化钠(NaOH)溶于100 ml新鲜蒸馏水中。盛放在聚乙烯瓶中, 避免空气中二氧化碳的污染。

3.6 氰化钠(NaCN)。

注意: 氰化钠是剧毒品, 取用和处置时必须十分谨慎小心, 采取必要的防护。含氰化钠的溶液不可酸化。

3.7 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$]。

4 仪器

常用的实验室仪器及:

滴定管: 50 ml, 分刻度至0.10 ml。

5 采样和样品保存

采集水样可用硬质玻璃瓶(或聚乙烯容器), 采样前先将瓶洗净。采样时用水冲洗3次, 再采集于瓶中。

采集自来水及有抽水设备的井水时, 应先放水数分钟, 使积留在水管中的杂质流出, 然后将水样收集于瓶中。采集无抽水设备的井水或江、河、湖等地面水时, 可将采样设备浸入水中, 使采样瓶口位于水面下20~30 cm, 然后拉开瓶塞, 使水进入瓶中。

水样采集后(尽快送往实验室), 应于24 h内完成测定。否则, 每升水样中应加2 ml浓硝酸作保存剂(使pH降至1.5左右)。

6 步骤

6.1 试样的制备

一般样品不需预处理。如样品中存在大量微小颗粒物, 需在采样后尽快用0.45 μm孔径滤器过滤。样品经过滤, 可能有少量钙和镁被滤除。

试样中钙和镁总量超出3.6 mmol/L时, 应稀释至低于此浓度, 记录稀释因子F。

如试样经过酸化保存, 可用计算量的氢氧化钠溶液(3.5)中和。计算结果时, 应把样品或试样

由于加酸或碱的稀释考虑在内。

6.2 测定

用移液管吸取50.0ml试样于250ml锥形瓶中，加4ml缓冲溶液(3.1)和3滴铬黑T指示剂溶液或50~100mg指示剂干粉(3.4)，此时溶液应呈紫红或紫色，其pH值应为 10.0 ± 0.1 。为防止产生沉淀，应立即在不断振摇下，自滴定管加入EDTA二钠溶液(3.2)，开始滴定时速度宜稍快，接近终点时应稍慢，并充分振摇，最好每滴间隔2~3s，溶液的颜色由紫红或紫色逐渐转为蓝色，在最后一滴紫的色调消失，刚出现天蓝色时即为终点，整个滴定过程应在5min内完成。记录消耗EDTA二钠溶液体积的毫升数。

如试样含铁离子为30mg/L或以下，在临滴定前加入250mg氰化钠(3.6)，或数毫升三乙醇胺(3.7)掩蔽。氰化物使锌、铜、钴的干扰减至最小。加氰化物前必须保证溶液呈碱性。

试样如含正磷酸盐和碳酸盐，在滴定的pH条件下，可能使钙生成沉淀，一些有机物可能干扰测定。

如上述干扰未能消除，或存在铝、钡、铅、锰等离子干扰时，需改用原子吸收法测定。

7 结果的表示

钙和镁总量 c (mmol/L)用式(2)计算：

$$c = \frac{c_1 V_1}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中： c_1 ——EDTA二钠溶液浓度，mmol/L；

V_1 ——滴定中消耗EDTA二钠溶液的体积，ml；

V_0 ——试样体积，ml。

如试样经过稀释，采用稀释因子 F 修正计算。

关于硬度的计算，见附录A。1mmol/L的钙镁总量相当于100.1mg/L以 CaCO_3 表示的硬度。

8 精度

本方法的重复性为 $\pm 0.04\text{mmol/L}$ ，约相当于 ± 2 滴EDTA二钠溶液。

附录 A
水硬度的概念
(参考件)

硬度，不同国家有不同的定义概念，如总硬度、碳酸盐硬度、非碳酸盐硬度。

A.1 定义

A.1.1 总硬度——钙和镁的总浓度。

A.1.2 碳酸盐硬度——总硬度的一部分，相当于跟水中碳酸盐及重碳酸盐结合的钙和镁所形成的硬度。

A.1.3 非碳酸盐硬度——总硬度的另一部分，当水中钙和镁含量超出与它们结合的碳酸盐和重碳酸盐含量时，多余的钙和镁就跟水中氯化物、硫酸盐、硝酸盐结成非碳酸盐硬度。

A.2 硬度的表示方法

A.2.1 德国硬度——1 德国硬度相当于CaO含量为10mg/L或为0.178mmol/L。

A.2.2 英国硬度——1 英国硬度相当于CaCO₃含量为1 格令/英加仑，或为0.143mmol/L。

A.2.3 法国硬度——1 法国硬度相当于CaCO₃含量为10mg/L或为0.1mmol/L。

A.2.4 美国硬度——1 美国硬度相当于CaCO₃含量为1 mg/L或为0.01mmol/L。

A.3 硬度换算表

		mmol/L	德国	英国	法国	美国
			°DH	°Clark	degreeF	mg/L
	mmol/L	1	5.61	7.02	10	100
德国	°DH	0.178	1	1.25	1.78	17.8
英国	Clark	0.143	0.08	1	1.43	14.3
法国	degreeF	0.1	0.56	0.70	1	10
美国	mg/L	0.01	0.056	0.070	0.1	1

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所负责起草。

本标准主要起草人黄承武。

本标准由中国环境监测总站负责解释。