

# 自来水中总硬度-乙二胺四乙酸二钠 滴定法的测定

## 关键词

生活饮用水；总硬度；自动滴定仪

## 介绍

水中硬度原系指沉淀肥皂的程度。使肥皂沉淀的原因主要由于水中的钙、镁离子，此外，铁、铝、锰、锶及锌也有同样的作用。

《GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》中规定了饮用水及其水源水的测定方法，该方法原理为水中的钙、镁离子与铬黑T指示剂形成紫红色螯合物，这些螯合物的不稳定常数大于乙二胺四乙酸钙和镁螯合物的不稳定常数。当pH=10时，乙二胺四乙酸二钠先与钙离子，再与镁离子形成螯合物，滴定至终点时，溶液呈现出铬黑T指示剂的纯蓝色。

## 1. 仪器与耗材

### 仪器和耗材

- 2.1.1 Auto Titra08 自动滴定仪
- 2.1.2 分析天平：感量为 1mg
- 2.1.3 鼓风干燥箱
- 2.1.4 试剂瓶：50X160mm、60X160mm

### 试剂

- 2.2.1 氯化铵
- 2.2.2 氨水 ( $\rho_{20}=0.88\text{g/mL}$ )
- 2.2.3 硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
- 2.2.4 乙二胺四乙酸二钠 ( $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- 2.2.5 铬黑 T
- 2.2.6 硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
- 2.2.7 盐酸羟胺 ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )
- 2.2.8 氰化钾 (KCN)
- 2.2.9 锌粒
- 2.2.10 盐酸

### 试剂配制

- 2.3.1 缓冲溶液 (pH=10)
  - 2.3.1.1 称取 16.9g 氯化铵，溶于 143ml 氨水 ( $\rho_{20}=0.88\text{g/mL}$ ) 中。
  - 2.3.1.2 称取 0.780g 硫酸镁及 1.178g 乙二胺四乙酸二钠，溶于 50ml 纯水中，加入 2ml 氯化铵-氢氧化铵溶液和 5 滴铬黑 T 指示剂，用  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色。合并 2.3.1.1 及 2.3.1.2 溶液，并用纯水稀释至 250mL。
- 2.3.2 硫化钠溶液 (50g/L)：称取 5.0g 硫化钠溶于纯水中，并稀释至 100mL。
- 2.3.3 盐酸羟胺溶液 (10g/L)：称取 1.0g 盐酸羟胺，溶于纯水中，并稀释至 100mL。
- 2.3.4 氰化钾溶液 (100g/L)：称取 10.0g 氰化钾，溶于纯水中，并稀释至 100mL。
- 2.3.5 铬黑 T 指示剂：称取 0.5g 铬黑 T 用 95%乙醇溶解，并稀释至 100mL。

### 标准溶液配制

- 2.4.1  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  标准溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{EDTA})=0.01\text{mol/L}$ ]：称取 3.72g 乙二胺四乙酸二钠溶解于 1000mL 纯水中，按 2.4.2-2.4.3 标定其准确浓度。
- 2.4.2 锌标准溶液：称取 0.6-0.7g 纯锌粒，溶于盐酸溶液 (1+1) 中，置于水浴上温热至完全溶解，移入容量瓶中定容至 1000mL。
- 2.4.3 吸取 25.00mL 锌标准溶液于 150mL 锥形瓶中，加入 25mL 纯水，加入几滴氨水调节溶液至近中性，再加 5mL 缓冲溶液和 5 滴铬黑 T 指示剂，在不断振荡下，用  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  溶液滴定至不变的纯蓝色。

## 2. 分析步骤

### 样品测定

吸取 50.0mL 自来水样（硬度过高的样品，可取 100mL）置于试剂瓶中，立即将样品全部取适量水样，用纯水稀释至 50mL，硬度过低的样品，可取 100mL）置于试剂瓶中，立即将样品全部放置于睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪的样品槽

中，仪器自动加入 1mL 缓冲溶液和 5 滴指示剂，设 液从紫红色变成纯蓝色即为终点，仪器自动判定。  
置方法参数如图 1，用 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液滴定至溶

名称	溶剂	预警体积/温度	调速档位	滴定方式	匀速	速度mL/min	40
<input checked="" type="checkbox"/> 滴定液		0	50μL	变速	阶段1	阶段2	阶段3
<input checked="" type="checkbox"/> 指示剂		0	/	比例	20%	70%	10%
<input checked="" type="checkbox"/> 试剂A		0	/	速度mL/min	40	40	40
<input type="checkbox"/> 试剂B		0	/	判定条件			
<input checked="" type="checkbox"/> 搅拌器	/	/	3	判定条件	一次判定	二次判定	
<input type="checkbox"/> 光源	/	/	/	滴定延时(S)	0	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/> 加热器	/	0	/	终点检测(S)	10	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
				终点差值	20	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

图-1 总硬度方法参数



睿科 Auto Titra 08 全自动滴定仪

### 空白试验

按 3.1 相同步骤以 50.0 mL 试剂水代替水样进行空白试验，记录下空白滴定时消耗 Na<sub>2</sub>EDTA 标准溶液的体积 V<sub>0</sub>。

## 3. 实验结果

### 结果计算

将标定浓度、空白值输入到软件界面（图 2）定体积自动计算结果。  
中，仪器内置计算公式（图 3），根据每个样品滴

计算参数	
标定浓度 (mg/L)	空白 (mL)
<input type="text" value="0.01"/>	<input type="text" value="0"/>
<input type="button" value="打开"/>	
路径	
<input type="button" value="手动录入"/>	
<input type="button" value="计算"/>	

图-2 计算参数界面

计算公式
$C = (C_{\text{标}} \times (V_1 - V_0) \times 100.09 \times 1000 \times f) / V$
C: 总硬度 (以CaCO <sub>3</sub> 计)，单位为mg/L
C标: Na <sub>2</sub> EDTA标准溶液浓度，mol/L
V0: 空白试验所消耗的Na <sub>2</sub> EDTA标准溶液的体积，mL
V1: 滴定中所消耗的Na <sub>2</sub> EDTA标准溶液的体积，mL
V: 水样的体积，mL
100.09: 与1.00mLNa <sub>2</sub> EDTA标准溶液相当的以毫克表示的总硬度 (以CaCO <sub>3</sub> 计)

图-3 计算公式界面

### 质控样测试

选择 GSB 07-3163-2014 200748 水质 总硬度 (2.73-2.89)。测定结果见表 1，滴定最终颜色质控样进行测试。质控样真值为 2.81±0.08mmol/L 见图 4。

表-1 质控样测定结果

测定方式	手动滴定		仪器滴定								空白
	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平行 7	平行 8	
滴定次数											1
体积 (mL)	1.35	1.38	1.40	1.40	1.40	1.35	1.40	1.40	1.40	1.40	0.00
浓度 (mmol/L)	2.76	2.82	2.86	2.86	2.86	2.76	2.86	2.86	2.86	2.86	/
平均值	2.79		2.85								/

RSD (%)	1.52	1.24	/
人工与仪器结果 RSD (%)		1.50	/

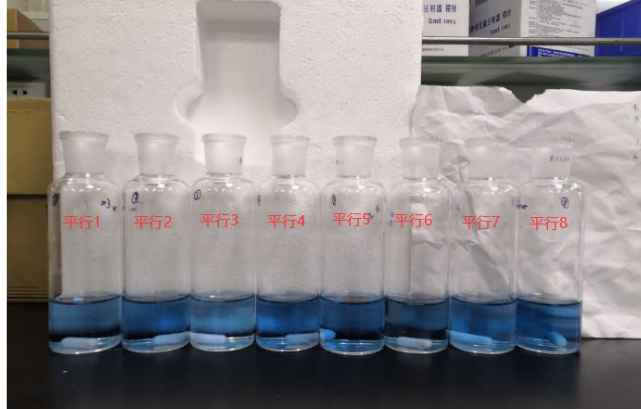


图-4 质控样测试-滴定最终颜色

### 样品测试-人机比对

取 50ml 自来水进行测试并进行人机比对，测试数据详见表 2，仪器滴定最终颜色见图 5。

表-2 自来水人机比对测试数据

测定方式	手动滴定		仪器滴定								空白
	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平行 7	平行 8	
滴定次数	平行 1	平行 2	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平行 7	平行 8	1
体积 (mL)	3.47	3.51	3.40	3.45	3.45	3.45	3.40	3.45	3.40	3.50	0.00
浓度 (mg/L)	71.1	71.9	69.6	70.7	70.7	70.7	69.6	70.7	70.7	71.7	/
平均值	71.5		70.6								/
RSD (%)	0.79		0.96								/
人工与仪器结果 RSD (%)			0.90								/



图-5 水样测试-仪器滴定最终颜色

## 4. 结果与讨论

通过 Auto Titra08 全自动滴定仪检测水质总硬度的质控样，八次测试结果均处在标准物质证书范围内，且 RSD 为 1.24%，滴定终点颜色统一，且平均值与手动滴定结果的 RSD 值为 1.50%。

通过 Auto Titra08 全自动滴定仪检测自来水样，八次测试结果的 RSD 为 0.96%，滴定终点颜色统一，且平均值与手动滴定结果的 RSD 值为 0.90%。

使用 Auto Titra08 全自动滴定仪可以完成标准物质的测定，滴定结果平行性、准确性良好。也可以达到人工滴定的标准。因此，可以使用 Auto Titra08 自动滴定仪可以代替人工进行水质总硬度

的测定。

### 注意事项

若水样中含有金属干扰离子，使滴定终点延迟或颜色变暗，可另取水样，加入 0.5mL 盐酸羟胺及 1mL 硫化钠溶液或 0.5mL 氰化钾溶液，再次滴定。

水样中钙、镁的重碳酸盐含量较大时，需要预先酸化水样，并加热除去二氧化碳，以防碱化后生成碳酸盐沉淀，影响滴定。

水样中含悬浮性或胶体有机物可影响终点的观察。可预先将水样蒸干并于 550℃ 灰化，用纯水溶解残渣后再进行滴定。

## 5. 总结

现有方法中采用的都是人工进行手动滴定及人工判定终点，对于实验人员而言，大批量的样品很容易产生视觉疲劳，而且滴定对实验人员的要求较高。睿科 Auto Titra 08 自动滴定仪采用仿生颜色识别，完全模仿滴定时人眼颜色识别动作，自动

判定滴定终点、内置实验方法、全自动运行，节省时间、操作简单，易于掌握；且仪器自动运行，自动滴定并判定终点，节省了实验人员的滴定时间，此外仪器还可自动计算结果，一键调用报告。



全自动滴定仪



睿科集团股份有限公司  
RayKol Group Corp., Ltd.

## 智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: [www.raykol.com](http://www.raykol.com)

电话: 400-885-1816

邮箱: [info@raykol.com](mailto:info@raykol.com)



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年8月版