

水质 总硬度的测定——全自动电位 滴定法

Water quality Determination of total hardness—Automatic
potentiometric titration

xxxxxx 发布

xxxxxxxxxxxxxx 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定编写。

本标准由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：银川中铁水务集团有限公司、宁夏计量质量检验检测研究院、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：王旭乾、韩新盛、何康丽、王庆利、孟红福、汪寅莹、宋云、杨宏娟、赵羽、徐宁宁、张任丽、陈浩浩、雷岩斌、李晓强、黄永亮、刘铭、袁廷彦、张彦文、田永霞、刘欣明、唐晓宇、晋雪婷、陶乐。

本标准为首次发布。

水质 总硬度的测定——全自动电位滴定法

1 范围

本文件规定了全自动电位滴定法测定水中总硬度的方法。

本文件适用于水源水和生活饮用水中总硬度的测定。

若去水样体积为 50 mL 时，本方法最低检测质量浓度（以 CaCO_3 计）为 1.0 mg/L。

2 规范性引用文件

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。

T/BHES 0001-2022 水质 总硬度和钙镁测定 自动电位滴定法。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件

3.1 电位突跃点 potentiometric inflection point

电位发生急剧变化，在标准滴定溶液消耗体积与电位的滴定曲线中，一阶微分曲线的极值点，通过二阶微商法即 $\Delta^2 E/\Delta V^2=0$ 计算滴定终点，并根据 EDTA 标准溶液的浓度计算出饮用水中钙镁含量。

3.2 滴定终点 titration endpoint

在化学计量点前后，溶液中被测物质浓度变化引起电位的急剧变化，此时的电位突跃点定义为滴定终点。

4 方法原理

以光度电极作为终点指示电极，乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液（EDTA 标准滴定溶液）络合滴定样品中的钙和镁，在 $\text{pH}\approx 10$ 氢氧化铵-氯化铵碱性缓冲溶液条件下，只有一个滴定终点，测定的是钙和镁的总含量，从而测定水中总硬度的含量。

5 干扰消除

5.1 水中铁、锰、铜、铝等金属离子干扰

水样中含有铁、锰、铜、铝等金属离子会影响滴定终点，硫化钠和氰化钾能够消除重金属干扰，盐酸羟胺可以将高价铁离子和锰离子还原为低价态，从而消除干扰。

6. 试剂和材料除

6.1 纯水，GB/T6682，三级。

6.2 氢氧化钠（NaOH）。

6.3 氯化铵（ NH_4Cl ）。

6.4 乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na， $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

6.5 硫化钠溶液 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\rho=0.050$ g/mL)

称取 5.0 g 九水合硫化钠溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

6.6 盐酸羟胺溶液 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ $\rho=0.88$ g/mL)

称取 1.0 g 盐酸羟胺溶于纯水，并稀释至 100 mL。

6.7 浓氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\rho=0.010$ g/mL)

6.8 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液 (pH=10)。

称取 16.9 g 氯化铵 (6.3) 溶于 143mL 浓氨水 (6.6)，用纯水稀释至 250mL。

6.9 扣除试剂空白

称取 0.780 g 七水合硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及 1.178 g 二水合乙二胺四乙酸二钠 (6.5)，冗余 50 mL 纯水中，加入 2 mL 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液 (6.7) 和 5 滴铬黑 T 指示剂 (此时，溶液为紫红色，若为纯蓝色，在加入极少量的硫酸镁使其变为紫红色)，用 EDTA-2Na 滴定至纯蓝色。之后，合并 6.7 及以上溶液，用纯水稀释至 250 mL。合并后如果溶液变为紫红色，在计算结果时应扣除空白。

6.10 氰化钾溶液 (KCN $\rho=0.100$ g/mL)

称取 10.0 g 氰化钾溶于纯水，并稀释至 100 mL。

6.11 锌标准溶液 $c(\text{Zn}^{2+})=0.0100\text{mol/L}$ 。

称取 0.6~0.7 g 纯锌粒，溶解于 (1+1) 盐酸中，置于水浴上温水溶解，转移至容量瓶中，纯水定容至 1000 mL，并按式 (1) 计算锌标准溶液浓度：

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{M}{65.39V} \quad (1)$$

$c(\text{Zn}^{2+})$ —— 锌标准溶液浓度 (mol/L)；

M —— 锌质量，单位为克 (g)；

V —— 定容体积，单位为升 (L)；

65.39 —— 锌的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)。

6.12 EDTA 标准滴定溶液： $c(\text{EDTA-2Na}) \approx 0.0100\text{mol/L}$ 。

称取乙二胺四乙酸二钠 (6.4) 3.725 g，用纯水溶解，转移至 1000 mL 容量瓶中定容，定期标定其浓度。用锌标准溶液 (6.11) 标定 EDTA 标准滴定溶液。移取 25.00mL 锌标准溶液用纯水稀释至 50mL，滴加入 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液 (6.8)，和 5 mL 铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至出现电位突跃点。另取 50mL 纯水替代钙标准溶液，测定空白值。

$$c(\text{EDTA-2Na}) = \frac{c(\text{Zn})V_2}{(V_1-V_0)} \quad (2)$$

EDTA 标准滴定溶液的浓度 $c(\text{EDTA-2Na})$ ，按公式 (2) 计算：

$C(\text{Zn})$ —— 锌标准溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_2 —— 锌标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V1 ——锌标准溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0 ——空白消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

6.13 铬黑 T 指示剂溶液。

称取 0.5 g 铬黑 T 溶于 100 mL 60%乙醇。

7 仪器和设备

7.1 自动电位滴定仪：电位范围-1000mV~1000mV，电位分辨率 0.1mV。计量性能应符合 JJG814 关于 0.5 级以上自动电位滴定仪的相关规定。

7.2 光度电极或等效电极。

7.3 滴定管：20mL，容量允差应符合 JJG814 关于 0.5 级以上自动电位滴定仪的相关规定。7.4

测量杯：容积不小于 150mL。

7.5 搅拌器。

7.6 一般实验室常用器皿和设备。

8 分析步骤

8.1 样品预处理

8.1.1 若含量高超出测定范围，应取适量样品，用纯水稀释至测定范围内测定。

8.1.2 如果样品浑浊且影响测定结果时，应用中速滤纸或者 0.45 μ m 孔径滤膜过滤。

8.1.3 当样品中的铜和锰对测定有干扰时，可在测定前加入 1mL 硫化钠溶液（6.5）和 1mL 氰化钾（6.10）进行联合掩蔽消除干扰。

8.1.4 对加酸保存的样品，测定时应先调节其 pH 值近中性。

8.2 样品测定

移取 50.0mL 样品于测量杯中，加入 5 滴铬黑 T 指示剂（6.13），将测量杯置于滴定台上，插入电极和滴定头于样品液面之下，开启仪器和搅拌器，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至出现第电位突跃点时，消耗的体积记为 V1。

注 1：辅助溶液为纯水

注 2：电极及搅拌器滴定管在检测前需要冲洗、浸洗，以 10mL 纯水冲洗 10s，冲洗速度为 30%；浸洗间隔为 1s。

8.3 空白值测定

用 50mL 纯水替代样品，按照 8.2 的操作步骤测定。测定空白消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积记为 V0。

9 实验数据处理

9.1 总硬度以碳酸钙（CaCO₃）的质量浓度 ρ_2 （mg/L）计，按公式（3）计算：

$$C(\text{CaCO}_3) = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{\text{EDTA-2Na}} \times 100.09}{V} \times 1000$$

EDTA-2Na —— EDTA 标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V₁ —— 测定钙和镁总量消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

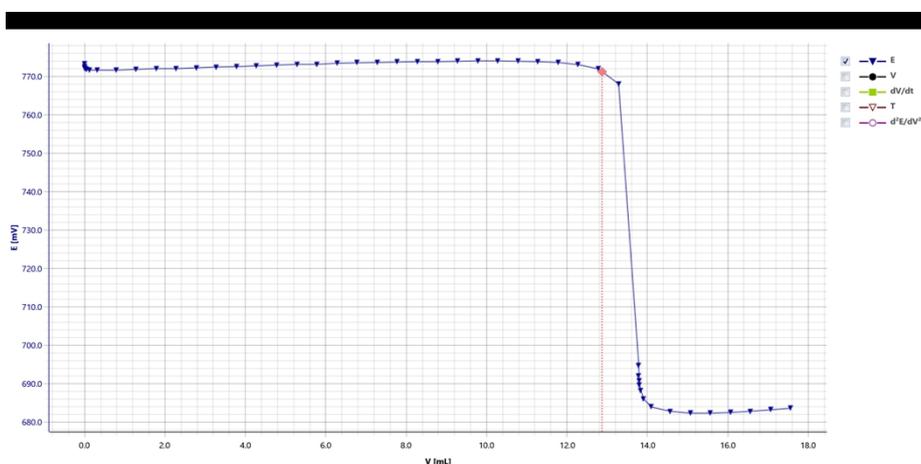
V₀ —— 测定钙和镁总量空白消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V —— 样品体积，单位为毫升 (mL)；

100.09 —— 碳酸钙的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)。

9.2 结果表示结果保留小数位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。数值修约应按照 GB/T8170 的规定执行。

9.3 测试结果图



10 精密度测试

同一质控样品测定三次之后，经计算精密度为 1.81%。