

F-HZ-HJ-SZ-0014

水质—钙的测定—EDTA 滴定法

本方法等效采用 ISO6058—1984 《水质—钙含量的测定—EDTA 滴定法》。

1 适用范围

本方法规定用 EDTA 滴定法测定地下水和地面水中钙含量。本方法不适用于海水及含盐量高的水。适用于钙含量 2~100mg/L(0.05~2.5mmol/L)范围。含钙量超出 100mg/L 的水应稀释后测定。

2 原理

在 pH 12~13 条件下,用 EDTA 溶液络合滴定钙离子。以钙羧酸为指示剂与钙形成红色络合物,镁形成氢氧化镁沉淀,不干扰测定。滴定时,游离钙离子首先和 EDTA 反应,与指示剂络合的钙离子随后和 EDTA 反应,达到终点时溶液由红色转为亮蓝色。

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 氢氧化钠: 2mol/L 溶液。

将 8g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100mL 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。

3.2 EDTA 二钠标准溶液: $\approx 10\text{mmol/L}$ 。

3.2.1 制备

将一份 EDTA 二钠二水合物($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在 80°C 干燥 2h,取出放在干燥器中冷至室温。称取 3.725g 溶于水,在容量瓶中定容至 1000mL。存放在聚乙烯瓶中,定期校对其浓度。

3.2.2 标定

按照第 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 20.0mL 钙标准溶液(3.3),稀释至 50mL。

3.2.3 浓度计算

EDTA 溶液的浓度 $c_1(\text{mmol/L})$ 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 溶液体积, mL。

3.3 钙标准溶液: 10mmol/L。

将一份碳酸钙(CaCO_3)在 150°C 干燥 2h,取出放在干燥器中冷至室温。称取 1.001g 于 500mL 锥形瓶中,用水润湿,逐滴加入 4mol/L 盐酸至碳酸钙完全溶解,避免加入过量酸。加 200mL 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 100mL 60% 乙醇中),逐滴加入 3mol/L 氨水直至变为橙色,在容量瓶中定容至 1000mL。此溶液 1.00mL 含 0.400mg(0.01mmol)钙。

3.4 钙羧酸指示剂干粉。

将 0.2g 钙羧酸[$\text{HO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{N}:\text{NC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{COOH}$, 2-羧基-1-(2-羧基-4-磺基-1-萘基偶氮)-3-萘甲酸, 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid, 简称 HSN, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$]与 100g 氯化钠(NaCl)充分混合,研磨后通过 40~50 目,装在棕色瓶中,紧塞。

注：①该指示剂又名钙指示剂、钙红。其钠盐称为钙羧酸钠，又名钙试剂羧酸钠， $\text{NaO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{N}$ ； $\text{NC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{COOH}$ ，或 $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot \text{Na}$ 也可使用。

②可使用紫脲酸铵代替钙羧酸(见附录 A)。

3.5 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。含氰化物的溶液不可酸化。

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

4 仪器

常用的试验室仪器及：

滴定管：50mL，分刻度至 0.10mL。

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 20~30cm，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 24h 内完成测定。否则，每升水样中应加 2mL 浓硝酸作保存剂(使 pH 降至 1.5 左右)。

6 操作步骤

6.1 试样的制备

试样应含钙 2~100mg/L(0.05~2.5mmol/L)。含量过高的样品应稀释，使其浓度在上述范围内，记录稀释因子 F。

如试样经酸化保存，可用计算量的氢氧化钠溶液(3.1)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进去。

6.2 测定

用移液管吸取 50.0mL 试样于 250mL 锥形瓶中，加 2mL 氢氧化钠溶液(3.1)、约 0.2g 钙羧酸指示剂干粉(3.4)，溶液混合后立即滴定。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，最好每滴间隔 2~3s，并充分振摇，至溶液由紫红色变为亮蓝色，表示到达终点，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，在临滴定前加入 250mg 氰化钠(3.5)或数毫升三乙醇胺(3.6)掩蔽，氰化物使锌、铜、钴的干扰减至最小，三乙醇胺能减少铝的干扰。加氰化物前必须保证溶液呈碱性。

试样含正磷酸盐超出 1mg/L，在滴定的 pH 条件下可使钙生成沉淀。如滴定速度太慢，或钙含量超出 100mg/L 会析出碳酸钙沉淀。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 结果计算

钙含量 c (mg/L)用式(2)计算：

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

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；

A ——钙的原子质量(40.08)。

如所用试样经过稀释，则需采用稀释因子 F 修正计算。

8 精密度

不同的实验室对钙含量 30~100mg/L 的同一试样测定的结果应符合± 5mg/L。

9 参考文献

GB7476-87。

附 录 A
紫脲酸铵指示剂
(补充件)

紫脲酸铵($C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$)，可代替钙羧酸，其干粉配法如下：0.2g 紫脲酸铵与 100g 氯化钠(NaCl)充分混合，研磨后通过 40~50 目，装在棕色瓶中，紧塞。该指示剂滴定至终点时，溶液由红色变为紫色。可用蒸馏水做试剂空白滴定，以便比较水样的终点颜色。