

水质 钙的测定 EDTA 滴定法

Water quality—Determination of calcium—EDTA titrimetric method

本标准等效采用ISO 6058—1984《水质 钙含量的测定 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pH12~13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: 2 mol/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: ≈10mmol/L。

3.2.1 制备

将一份EDTA二钠二水合物(C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O)在80℃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c₁(mmol/L)用式(1)计算:

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

式中: c₂——钙标准溶液(3.3)的浓度, mmol/L;

V₂——钙标准溶液的体积, ml;

V₁——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(CaCO₃)在150℃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3 mol/L氨水直至变为橙色，在容量瓶中定容至1000ml。此溶液1.00ml含0.4008mg(0.01mmol)钙。

3.4 钙羧酸指示剂干粉。

将0.2g钙羧酸[HO₃SC₁₀H₇(OH)N:NC₁₀H₇(OH)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, C₂₁H₁₄N₂O₇S]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, NaO₃SC₁₀H₇(OH)N:NC₁₀H₇(OH)COOH, 或C₂₁H₁₃N₂O₇S·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[N(CH₂CH₂OH)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 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 结果的表示

钙含量 c (mg/L) 用式(2)计算:

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

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, 应采用稀释因子 F 修正计算。

8 精度

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

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。

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。