

ICS 07.060

CCS N 93

团 体 标 准

T/BHES XXX—20XX

水质 总硬度及钙镁的测定 电位滴定法

Water quality—Determination of hardness,
calcium and magnesium—Potentiometric
titration method

(征求意见稿)

在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

北京水利学会 发布

目 次

目 次	I
前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	2
6 仪器设备	3
7 采样和样品保存	3
8 试验步骤	3
9 试验数据处理	4
10 精密度和正确度	5
11 质量保证和控制	5
附录 A (规范性附录) 方法精密度和正确度	6
附录 B (资料性附录) 电极保存与维护	8
附录 C (资料性附录) 参考工作条件	9
附录 D (资料性附录) 滴定曲线示例	10
参考文献	11

前　　言

本文件按照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》和T/CHES 53—2021《水质监测分析方法标准编制技术导则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由北京水利学会提出并归口。

本文件起草单位：北京市水文总站，水利部水文水资源监测预报中心，瑞士万通中国有限公司。

本文件主要起草人：

水质 总硬度及钙镁的测定 电位滴定法

1 适用范围

本文件规定了电位滴定法测定水中总硬度、钙和镁离子的方法原理、仪器设备、采样和样品保存、试剂、分析步骤、结果计算与表述、精密度和正确度及质量保证和控制。

本文件适用于地表水、地下水、大气降水、废水、生活饮用水及其水源水中总硬度、钙和镁离子含量的检测，当取样体积为50 mL时，总硬度的检出限2.50 mg/L，测量范围10.0~360mg/L；钙离子的检出限1.00 mg/L，测量范围4.00~100mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有修改单）适用于本文件。

GB/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T8170 数值修约规则与极限数值的表示与判定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 总硬度 degree of hardness

钙和镁的总浓度，1 mmol/L 的钙镁总量相当于 100.09 mg/L 以 CaCO₃ 表示的硬度。

[来源：GB/T 7477-1987 附录 A]

3.2 两步滴定法 two-step titration

两次取试料，分别滴定完成总硬度、钙和镁离子测定的方法。

3.3 连续滴定法 continuous titration

一次取试料，分段连续滴定完成总硬度、钙和镁离子测定的方法。

4 方法原理

4.1 一般规定

用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液络合滴定钙和镁离子，用钙复合电极作为终点指示电极。

4.2 两步滴定法

4.2.1 在氨-氯化铵缓冲溶液控制pH值为10的条件下，测定钙和镁离子含量。加入EDTA溶液时，钙离子先与EDTA反应，出现第一个电位突跃，继续添加EDTA，则EDTA将与镁离子反应，反应完全时出现第二个电位突跃。第二个电位突跃时EDTA用量对应钙和镁离子的总量。

4.2.2 pH值为12~13的条件下，测定钙离子的含量。用EDTA溶液滴定钙离子，出现第一个电位突跃，EDTA溶液的用量对应钙离子含量。在这个pH值条件下，镁离子形成氢氧化镁沉淀，不干扰测定。

4.2.3 镁离子的含量通过钙和镁离子的总量减去钙离子的含量得到。

4.3 连续滴定法

在加入三羟甲基氨基甲烷(TRIS)-乙酰丙酮配位溶液条件下,镁离子首先和乙酰丙酮络合,加入EDTA溶液时,钙离子先与EDTA反应,出现第一个电位突跃,对应即为钙离子的含量;继续添加EDTA溶液,则EDTA将与溶液中已经与乙酰丙酮络合的镁离子进行反应,反应完全时出现第二个电位突跃,第二个等当点时EDTA溶液的消耗量对应的是钙和镁离子的总量,第二个与第一个突跃之间的差值对应镁离子的含量。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂,实验室用水应符合GB/T 6682中二级水的要求。

5.1 试剂

- 5.1.1 氯化铵(NH₄Cl)。
- 5.1.2 氨水(NH₃•H₂O)。
- 5.1.3 氢氧化钠(NaOH)。
- 5.1.4 三羟甲基氨基甲烷(TRIS, C₄H₁₁NO₃)。
- 5.1.5 乙酰丙酮(HAA) (C₅H₈O₂)。
- 5.1.6 乙二胺四乙酸二钠(EDTA, C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂•2H₂O)。
- 5.1.7 碳酸钙(CaCO₃): 优级纯。
- 5.1.8 盐酸(HCl)。
- 5.1.9 乙醇(C₂H₅OH)。
- 5.1.10 甲基红(C₁₅H₁₅N₃O₂)。

5.2 溶液配制

5.2.1 氨-氯化铵缓冲溶液(pH=10)

称取5.4g氯化铵(NH₄Cl)溶于35mL浓氨水(NH₃•H₂O)中,用水稀释至100mL。

5.2.2 氢氧化钠溶液, C(NaOH)=2mol/L

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

5.2.3 辅助配位溶液, C(TRIS)=0.2mol/L, C(HAA)=0.11mol/L

三羟甲基氨基甲烷(TRIS)和乙酰丙酮(HAA)水溶液。称取24.2g的TRIS粉末至100mL烧杯中,用水溶解,转移至1000mL容量瓶中,加入12mL乙酰丙酮,用纯水定容至刻度。

5.3 钙标准溶液, C(Ca²⁺)=0.0100mol/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盐酸至碳酸钙全部溶解,避免滴加过量酸。加200mL水,煮沸数分钟以赶除二氧化碳,冷至室温,加入数滴甲基红指示液(0.1g溶于100mL 60%乙醇),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0.4008mg(0.01mol/L)钙。

5.4 标准滴定溶液配制

5.4.1 乙二胺四乙酸二钠标准溶液, C(EDTA)≈0.01mol/L

5.4.2 制备:称取乙二胺四乙酸二钠的二水合物(C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂•2H₂O)3.725g,在容量瓶中定容至1000mL,定时标定其浓度。

5.4.3 标定:用钙标准溶液标定EDTA溶液。取5.00mL钙标准溶液稀释至50mL后,用EDTA标准溶液滴定,两步法测定方法同8.2.1.1,连续滴定法测定方法同8.2.2。

5.4.4 浓度计算: EDTA溶液的浓度C₁(mol/L),按下式计算:

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1}$$

式中：

C_2 ——钙标准溶液的浓度 (mol/L)；

V_2 ——钙标准溶液的体积 (mL)；

V_1 ——EDTA 溶液体积 (mL)。

6 仪器设备

6.1 电位滴定仪

电位范围-1200~1200 mV, 电位分辨率0.1 mV。

6.2 钙复合电极或等效电极。

6.3 附件

6.3.1 测量杯

容积不小于200mL。

6.3.2 搅拌器

7 采样和样品保存

7.1 一般规定

采集水样可采用硬质玻璃或聚乙烯容器, 采样时用水样冲洗 3 次, 再采集于瓶中。

7.2 采集方法

采集自来水及有抽水设备的样品时, 应先放数分钟, 使滞留在水管中的杂质流出, 然后将水样收集于瓶中。无抽水设备时, 可将采样设备浸入水中, 使采样瓶口位于水面下20~30 cm。

7.3 样品保存

水样采集后, 应于10 d 内完成测定。

8 试验步骤

8.1 试样制备

一般样品不需要预处理, 如样品中存在大量微小颗粒物, 需要用中速滤纸或者0.45 μ m孔径滤膜过滤。

8.2 样品测定

8.2.1 两步滴定法

8.2.1.1 钙离子和镁离子总量的测定:

取50.0 mL水样于电位滴定仪的测量杯中, 加入4 mL氨-氯化铵缓冲溶液 (pH=10), 用EDTA标准溶液滴定至出现第二个等当点, EDTA标准溶液的用量为 V_1 。

8.2.1.2 钙离子含量测定:

取50.0 mL水样于电位滴定仪的测量杯中, 加入2 mL氢氧化钠溶液, 用EDTA标准溶液滴定至出现第一个等当点, EDTA标准溶液的用量为 V_2 。

8.2.2 连续滴定法

取50.0 mL水样于测量杯中,加入10 mL辅助配位溶液,用EDTA 标准溶液滴定至出现第一个等当点,EDTA 标准溶液的用量为V₂,继续滴定至出现第二个等当点,EDTA 标准溶液用量为V₁。

8.3 空白试验

8.3.1 两步测定法

取50.0 mL纯水替代水样,分别按照8.2.1.1和8.2.1.2的操作步骤两步测定。钙和镁离子总量测定空白消耗的EDTA 体积为V₀₁; 钙离子测定的空白,消耗的EDTA 体积为V₀₂。

8.3.2 连续测定法

取50.0 mL纯水替代水样,按照8.2.2的操作步骤连续测定,第一个等当点时,消耗的EDTA 体积为V₀₂; 第二个等当点时,消耗的EDTA 体积为V₀₁。

9 试验数据处理

9.1 一般规定

结果计算中数值的修约按照GB/T 8170规定执行。

9.2 总硬度

总硬度以碳酸钙 (CaCO₃) 的质量体积比浓度ρ₁计, 数值以毫克每升 (mg/L) 表示, 按下式计算:

$$\rho_1 = \frac{C_1 \times (V_1 - V_{01}) \times 100.09}{V} \times 1000$$

式中:

C₁——EDTA 溶液的浓度, mol/L;

V₁——消耗 EDTA 溶液的体积, mL;

V₀₁——空白消耗 EDTA 溶液的体积, mL;

V——水样体积, mL;

100.09——碳酸钙的摩尔质量, g/mol。

9.3 钙

钙以钙离子 (Ca²⁺) 的质量体积比浓度ρ₂计, 数值以毫克每升 (mg/L) 表示, 按下式计算:

$$\rho_2 = \frac{C_1 \times (V_2 - V_{02}) \times 40.08}{V} \times 1000$$

式中:

C₁——EDTA 溶液浓度, mol/L;

V₂——消耗 EDTA 溶液的体积, mL;

V₀₂——消耗 EDTA 溶液的体积, mL;

V——水样体积, mL;

40.08——钙的摩尔质量, g/mol。

9.4 镁

镁以镁离子 (Mg²⁺) 的质量体积比浓度ρ₃计, 数值以毫克每升 (mg/L) 表示, 按下式计算:

$$\rho_3 = \frac{C_1 \times [(V_1 - V_{01}) - (V_2 - V_{02})] \times 24.305}{V} \times 1000$$

式中:

C₁——EDTA 溶液浓度, mol/L;

V_1 ——测定钙镁的含量消耗 EDTA 溶液的体积, mL;
 V_{01} ——测定钙镁的含量空白消耗 EDTA 溶液的体积, mL;
 V_2 ——测定钙消耗 EDTA 溶液的体积, mL;
 V_{02} ——测定钙空白消耗 EDTA 溶液的体积, mL;
 V ——水样体积, mL;
24.305——镁的摩尔质量, g/mol。

9.5 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。

10 精密度和正确度

两步法和连续滴定法的实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限、加标回收率最终值范围等精密度和正确度数据见附录A。

11 质量保证和控制

- 11.1 每批检测样品均应进行空白实验、加标回收率和平行样品的检测。
- 11.2 每间隔20个样品, 加一组质量控制样品, 样品批量不足20个时, 也视为一批, 完整实施质量控制。
- 11.3 每批检测抽10%样品做室内平行, 取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果的绝对差值应满足表1的要求。

表1 允许差

测定结果 (mmol/L)	允许差 (mmol/L)
≤ 1.0	≤ 0.02
> 1.0	$\leq 0.01+0.01 \bar{X}$
注: \bar{X} 为两次平行测定结果的平均值。	

- 11.4 加标回收率应符合第10章中的要求。
- 11.5 检测有证标准样品, 对正确度进行检查, 检测结果要在标准样品保证值的不确定度范围内。
- 11.6 进行检测之前, 应按照附录B检查准备钙电极。

附录A

(规范性附录)

方法精密度和正确度

A.1 两步滴定法

表A.1 给出了6家(组)实验室采用两步滴定法测定的方法重复性限、再现性限等精密度指标, 和相对误差及其范围等正确度指标。

表A.1 精密度和正确度(两步滴定法)

化合物名称	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限r(mg/L)	再现性限R(mg/L)	标准样品保证值与不确定度(mg/L)	检测值(mg/L)	相对误差范围(%)	相对误差(%)
总硬度	2.1	4.3	1.58	1.80	58.1±2.9	59.0	-4.2~4.7	1.5
	1.2	3.6	1.27	1.95	112±5.6	109	-3.4~4.2	-2.7
	0.5	2.9	1.12	2.69	332±3.3	331	-2.7~3.5	-0.3
钙离子	1.6	4.3	0.72	0.86	15.0±0.75	15.8	-3.1~4.3	3.3
	0.7	3.1	0.65	0.71	30.9±1.5	31.0	-1.4~3.2	0.3
	0.9	2.6	0.37	0.67	100±2	101	-1.2~3.0	1.0
镁离子	8.4	6.4	0.44	0.63	5.00±0.25	4.88	-10.4~8.2	-9.7
	4.2	4.7	0.38	0.54	8.49±0.85	7.67	-7.5~5.6	-4.4
	2.8	3.6	0.32	0.47	20.0±1.5	19.4	-5.4~1.0	-3.0

表A.2 给出了6家(组)实验室测定地表水、地下水、大气降水、废污水及饮用水时, 方法的加标回收率及其最终值等正确度指标。

表A.2 实际水样加标回收率(两步滴定法)

样品类型	化合物名称	浓度(mg/L)	加标浓度(mg/L)	加标回收率(%)	加标回收率最终值(%)
地表水	总硬度	132	141	103	103±3
	钙	37.4	40.0	104	104±3
	镁	9.48	10.0	98.2	98.2±2.1
地下水	总硬度	340	166	101	101±2
	钙	86.3	50	102	102±3
	镁	24.4	10	96.7	96.7±4.5
大气降水	总硬度	35.3	33.1	102	102±4
	钙	9.62	5.00	105	105±3
	镁	2.75	5.00	101	101±6
饮用水	总硬度	230	166	99.3	99.3±3.7
	钙	65.2	50	104	104±3
	镁	16.5	10	96.4	96.4±3.3
废污水	总硬度	98.5	141	97.2	97.2±4.1
	钙	27.9	40.0	98.7	98.7±3.5
	镁	7.07	10.0	95.8	95.8±4.6

A.2 连续滴定法

表A.3 给出了6家（组）实验室采用连续滴定法测定的方法重复性限及再现性限等精密度指标和相对误差等正确度指标。

表A.3 精密度和正确度（连续滴定法）

化合物名称	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限r (mg/L)	再现性限R (mg/L)	标准样品保证值与不确定度 (mg/L)	检测值 (mg/L)	相对误差范围（%）	相对误差（%）
总硬度	1.3	4.1	1.65	1.95	58.1±2.9	58.7	-2.5~3.7	1.0
	0.8	3.5	1.22	1.78	112±5.6	111	-2.3~3.0	-0.9
	0.4	2.7	1.24	1.64	332±3.3	334	-0.5~1.5	0.6
钙离子	1.0	4.5	0.63	0.74	15.0±0.75	15.2	-3.1~4.3	1.3
	0.6	3.5	0.54	0.62	30.9±1.5	31.7	-1.4~3.2	2.6
	0.9	2.2	0.32	0.48	100±2	102	-1.2~2.8	2.0
镁离子	3.6	6.1	0.42	0.59	5.00±0.25	5.04	-10.4~8.2	-9.0
	3.3	4.5	0.38	0.51	8.49±0.85	7.73	-5.4~7.0	4.2
	2.1	3.3	0.33	0.47	20.0±1.5	19.3	-4.5~2.6	-3.5

表A.4 给出了6家（组）实验室测定地表水、地下水、大气降水、废污水及饮用水时，方法的加标回收率及其最终值等正确度指标。

表A.4 实际水样加标回收率（连续滴定法）

样品类型	化合物名称	浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
地表水	总硬度	132	141	101	101±4
	钙	37.4	40.0	97.6	97.6±3.4
	镁	9.48	10.0	102	102±3
地下水	总硬度	340	166	96.7	96.7±3.2
	钙	86.3	50	99	99±4
	镁	24.4	10	95.4	95.4±4.1
大气降水	总硬度	35.3	33.1	103	103±5
	钙	9.62	5.00	101	101±3
	镁	2.75	5.00	102	102±5
饮用水	总硬度	230	166	104	104±2
	钙	65.2	50	99.3	99.3±4.1
	镁	16.5	10	99.4	99.4±1.2
废污水	总硬度	98.5	141	102	102±3
	钙	27.9	40.0	98.7	98.7±2.3
	镁	7.07	10.0	97.8	97.8±4.2

附录B

(资料性附录)

电极保存与维护

B. 1 工作准备

B.1.1 测定时打开电极填充孔，平衡压力。

B.1.2 长期不用的电极，测量前将电极浸泡在 $c(\text{Ca}^{2+})=0.01\text{mol/L}$ 钙离子标准溶液中 1~2h，用水清洗后使用。

B. 2 电极检查

B. 2. 1 进行样品检测之前，可用一个已知大概浓度的样品，对电极工作状态进行检查。检查测定总硬度时的电位突跃，当滴定曲线与附录 D.2示例相似时，认为电极处于较好工作状态，可用于样品检测。也可按照 B. 2. 2 规定进行电极测试。

B. 2. 2 电极测试

B. 2. 2. 1 连接电极和仪器，将仪器切换至 mV 状态。

B. 2. 2. 2 将电极浸入盛有100mL 水的滴定杯中，在搅拌下加入1mL $c(\text{Ca}^{2+})=0.1\text{mol/L}$ 钙离子标准溶液，当读数稳定时，记录电位值 (mV)。

B. 2. 2. 3 再移取10mL $c(\text{Ca}^{2+})=0.1\text{mol/L}$ 钙离子标准溶液于该滴定杯中，充分搅拌。当读数稳定时，记录电位值 (mV)，在溶液温度20°C~25°C 条件下，两个电位值的差值应当在25 mV~30 mV左右。

B. 3 保存与维护

B.3.1 测量结束后关闭电极填充孔，按照使用说明书的要求保存和维护。

B.3.2 电极套内滴加电极填充液 4-5 滴，电极放入电极套内存放。

B.3.3 电极液缺少时，补充电极填充液至填充孔下 1cm 左右处，轻轻晃动去除内部气泡。

附录C

(资料性附录)

参考工作条件

C.1 样品测定工作条件

总硬度和钙的滴定，可采用动态等当点滴定（Dynamic Equivalence point Titration）模式（以下简称DET），加液步长由滴定仪根据电位信号变化计算，每次滴加的滴定液体积由前面滴加产生的电位变化确定，电位变化大则体积小，否则加入体积大。采用DET滴定模式，样品测定时可按照表C.1对仪器工作条件进行设置。

表C.1 DET模式测定仪器条件

序号	内容	参数	设置值
1	滴定参数	加液最小增量	20 μ L
		加液最大增量	100 μ L
		信号飘移	50 mV/min
		最大等待时间	26 S
		最小等待时间	0 S
		测量点密度	4
		滴定速率	Maximum
		搅拌速率	10
2	电位评估	等当点识别标准	5 mV
		等当点识别	全部

附录D

(资料性附录)

滴定曲线示例

D. 1 EDTA标准溶液标定

EDTA 标准溶液标定滴定曲线见图 D.1。

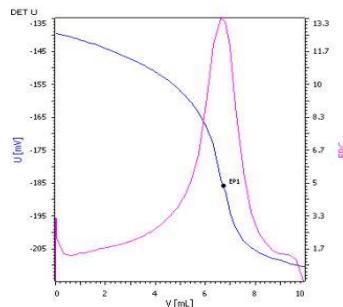


图 D.1 EDTA 标准溶液标定滴定曲线

D. 2 两步滴定法

总硬度测定滴定曲线示例见图D.2, 钙离子滴定曲线示例见图D.3。

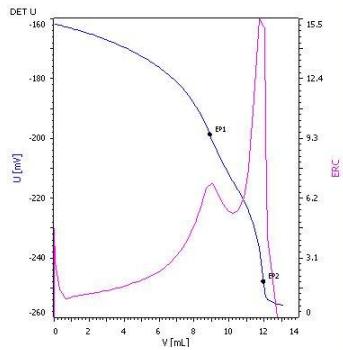


图 D.2 总硬度测定滴定曲线

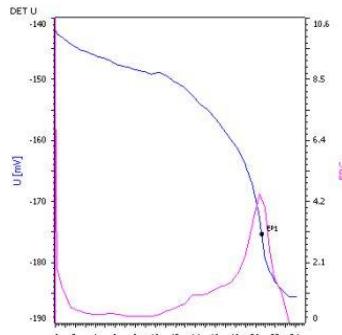


图 D.3 钙离子测定滴定曲线

D. 3 连续滴定法

测定滴定曲线示例见图D.4。

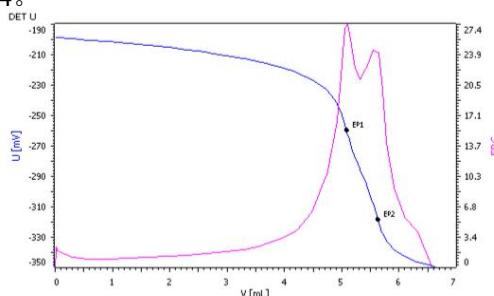


图 D.4 连续滴定曲线

参考文献

- [1] GB/T6909-2008 锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定
 - [2] GB/T34322-2017 锅炉用水和冷却水水质自动连续测定 电位滴定法
 - [3] GB/T 7477-1987 水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法
 - [4] GB/T 7476-1987 水质 钙的测定 EDTA 滴定法
 - [5] ISO 6059:1984 Water quality-Determination of the sum of calcium and magnesium -EDTA titrimetric method
 - [6] GB/T32465-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
 - [7] GB/T32467-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制术语及定义
 - [8] GB3838-2002 《地表水环境质量标准》
 - [9] GB/T14848-2017 《地下水质量标准》
 - [10] GB5749-2022 《生活饮用水卫生标准》
 - [11] GB/T5750-2006 《生活饮用水标准检测方法》
 - [12] SL219-2013 《水环境监测规范》
 - [13] HJ 168-2020 《环境监测分析方法标准制订技术导则》
 - [14] T/CHES 53-2021 《水质监测分析方法标准编制技术导则》
-