

## 【研究报告】

## 自动电位滴定法测定水中总硬度方法的研究

姜丽娟, 魏建荣

(北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

**[摘要]** 目的:建立自动电位滴定仪在线测定水中总硬度的检测方法。方法:确立本检测方法的条件及测定模式的方法学试验。结果:选用 DET电位滴定模式,若取 50 ml水样,本方法最低检测质量浓度为 1.00 mg/L,回收率为 95.0% ~ 104%,相对标准偏差 RSD为 0.88% ~ 11.9%,自动电位滴定法(仪器法)与国家标准方法(容量法)对比测定结果( $n=28$ ),采用配对  $t$ 检验进行分析,仪器法与容量法测定的结果无显著性差异( $P>0.50$ )。实际样品测定,结果满意。结论:自动电位仪在线滴定法配有直观的屏幕,实时显示滴定曲线;能够自动控制滴定过程,判断终点、处理数据;具有快速、简单的特点;结果准确可靠,重现性好,适用于检测水中总硬度的含量。

**[关键词]** 电位滴定;在线滴定;总硬度;饮用水

**[中图分类号]** R123.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1004-8685(2005)05-0538-02

## On-line determination of hardness in drinking water by potentiometer

Jiang Li-juan, Wei Jiang-rong

(Beijing Municipal Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a method for on-line determination of hardness in drinking water. **Methods:** Some experimental conditions and the type of the method were found through test. **Results:** Dynamic equivalence point titration was used in this method, the lowest detection concentration was 1.00 mg/L if 50 ml sample was taken, the recovery was 95.0% ~ 104.0%, and the relative standard deviation (RSD) was 0.88% ~ 11.9%. Through partnership  $t$  test ( $n=28$ ), it was concluded that there were no significant difference ( $P>0.50$ ) between on-line titropressor method (equipment method) and national standard method (capacity method). By detecting real samples, the result was satisfied. **Conclusion:** On-line titropressor with screen can directly show titration curve, automatically control titration process, judge titration end point and treat data; The method is fast, simple, accurate, precise and suitable for determination of hardness in drinking water.

**[Key words]** Titropressor; On-line analysis; Hardness; Drinking water

2001年卫生部《生活饮用水水质卫生规范》中将总硬度列为生活饮用水水质常规监测项目,与其相配套的《生活饮用水检验规范》<sup>[1]</sup>中总硬度的检测方法为乙二胺四乙酸二钠滴定法,是目前应用最广泛的常规滴定分析方法。然而滴定方法在滴定过程中的滴定速度、摇动的程度、终点的判断及滴定管的读数等都可能给结果带来一定的误差。而电位滴定法依据待测离子的活度与其电极电位之间的关系遵守能斯特方程。通过测量滴定过程中电池电动势的变化确定终点的滴定分析方法。利用微电脑程序自动控制滴定过程、处理数据及计算结果。本文使用 Metrohm 796型自动电位滴定仪对测定水中总硬度的检测方法进行了研究。

## 1 材料与方法

## 1.1 仪器

Metrohm 796型自动电位滴定仪(瑞士万通); 717型自动样品转换器(瑞士万通); 铜( $\text{Cu}^{2+}$ )电极。

## 1.2 试剂

标准溶液:  $c(\text{EDTA}-2\text{Na})=0.0250\text{ mol/L}$ ;  $c(\text{EDTA}-2\text{Na})=0.00250\text{ mol/L}$ ; 缓冲溶液( $\text{pH}=10$ ):将 67.5 g 氯化铵溶解于 300 ml 纯水中,加入氢氧化氨( $\rho=90\text{ g/ml}$ ) 570 ml,用纯水稀释至 1 000 ml; EDTA-Cu 溶液:称 3.122 g 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶于 500 ml 纯水中,与 500 ml 0.0250 mol/L EDTA-2Na 标准溶液等体积混合。总硬度的标准溶液购自国家标准物质研究中心;总硬度的标准参考样购自环境保护总局标准样品研究所。

## 1.3 方法

1.3.1 样品的预处理 a:取 25.0 ml 水样置样品杯内(若水中总硬度过高,可取适量水样,用纯水稀释至 25.0 ml),加入 25.0 ml 纯水,再加入 4.0 ml EDTA-Cu 溶液及 1.0 ml 缓冲溶液,混匀,使用 796 型自动电位滴定仪,用 0.0250 mol/L EDTA-2Na 标准溶液进行在线滴定。b:取 50.0 ml 水样置样品杯内(适用于纯水及净化水),加入 4.0 ml EDTA-Cu 溶液及 1.0 ml 缓冲溶液,混匀,使用 796 型自动电位滴定仪,用 0.0025 mol/L EDTA-2Na 标准溶液进行在线滴定。

1.3.2 测量模式 a:选用单塔自动样品转换器(717 Sample Changer),可放置 12 个样品杯,1~11 号样品杯用于连续样品

**[作者简介]** 姜丽娟(1944-),女,副主任技师,主要从事环境卫生理化检验工作。

的在线分析,12号样品杯固定为冲洗位置,可通过滴定仪内置的冲洗泵从不同角度彻底冲洗,保证结果的重现性。b:标准滴定模式选择动态滴定(dynamic equivalence point titration, DET)。DET的测量密度值为4,等当点(EPC)评价值设定为5.0,信号漂移或电位变化率为40 mV/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 滴定模式

选用 DET 滴定模式对饮用水中的总硬度进行分析,不同浓度样品的测定结果均可获得图 1 的滴定效果。

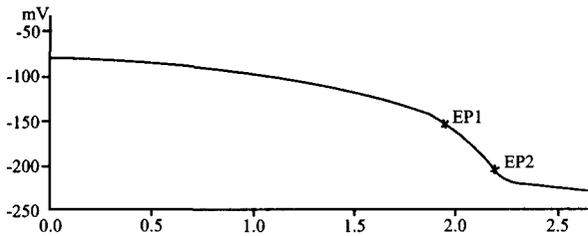


图 1 DET 模式测定水中总硬度

### 2.2 滴定条件的选择

影响 DET 滴定模式的主要参数:信号漂移或电位变化率(signal drift)和滴定时搅拌的速度;电位变化率(signal drift)的不同,表示反映的速度及达到平衡电位的时间不同,一般的选值为 0~50 mV/min 之间,选值如果越高,导致滴定过快,反应达到电位平衡的时间越短,相反,如果选值偏低,反应达到电位平衡的时间相对就短,造成测定结果偏高。本次实验选定 signal drift 值为 40 mV/min。滴定时搅拌速度如果较慢,使 signal drift 值不稳定,所以搅拌速度选定为 12。

### 2.3 方法的准确度

分别选用不同种浓度的水样,加入相当于 100 及 50 mg/L 总硬度(CaCO<sub>3</sub>)的标准溶液,进行重复测定,回收率为 95.0%~104%,其结果见表 1。

表 1 水中总硬度准确度试验(n=6)

序号	加标值(100 mg/L)			加标值(50 mg/L)		
	本底值	测得值	回收率(%)	本底值	测得值	回收率(%)
1	190	288	98.0	93.2	143	99.6
2	281	376	95.0	93.2	143	99.6
3	270	371	101	93.2	142	97.6
4	192	291	99.0	93.2	144	102
5	192	290	98.0	93.2	145	104
6	280	380	100	93.2	141	95.6
平均回收率(%)	-	-	98.5	-	-	99.7

### 2.4 方法的精密度

分别选用高、中、低不同浓度的样品进行试验,每种浓度的样品分别测定 6 次,进行统计学分析,其结果见表 2。高、中、低不同浓度的样品(平均浓度为 0.37~142 mg/L)重复测定的结果其 RSD 值为 0.88%~11.9%,结果非常满意。

表 2 水中总硬度精密度试验(n=6)

序号	测定结果(mg/L)				
	低浓度	低浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	0.30	1.25	13.4	93.2	143
2	0.37	1.39	12.4	94.7	143
3	0.34	1.22	13.4	95.2	140
4	0.41	1.11	12.8	93.4	142
5	0.41	1.35	13.0	93.4	144
6	0.40	1.20	12.5	93.6	141
$\bar{x}$	0.37	1.25	12.9	93.9	142
s	0.044	0.10	0.43	0.83	1.47
RSD(%)	11.9	8.0	3.33	0.88	1.03

### 2.5 2种检验方法的比对

使用自动电位滴定法(仪器法)与国家标准方法(容量法)同时对样品进行测定(n=26),2种方法获得的结果进行统计学检验,仪器法与容量法所获得的结果无显著性差异(P>0.05, t=0.474)。

## 3 结论

自动电位滴定法测定水中的总硬度,能够自动控制滴定的过程完成经典的容量法滴定,避免了分析人员的主观因素和操作技术引起的误差,直观屏幕实时显示滴定曲线,具有较好的精密度和准确度,具有快速、简单的特点,在进行大批量样品测定时,自动电位滴定仪会节省大量人力,适用于常规的水质分析工作。

### [参考文献]

- [1] 生活饮用水水质卫生规范[S]. 2001.
- [2] 生活饮用水检验规范[S]. 2001.
- [3] 生活饮用水检验规范注解[M]. 北京:科学技术文献出版社, 2001. 27-29.

(收稿日期: 2005-01-12)