

# 实验：水硬度的测定

专业名称 姓名 学号 XXXXXXXXXXXXXXXX

20xx 年 xx 月 xx 日

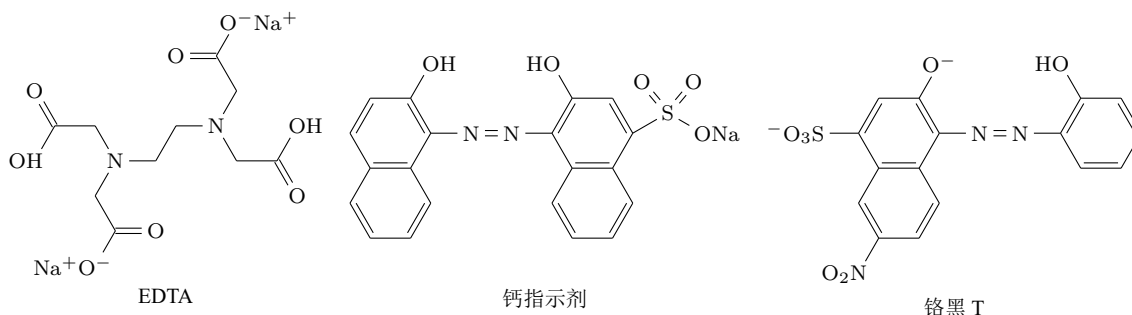
## 一、实验原理与操作方法

### (一) 实验原理

水的硬度指的是水中可溶性钙盐和镁盐的含量，如果二者含量高，水称之为硬水，反之为软水。因此水硬度的测定可以分为总硬度和钙、镁硬度。在测定时，钙、镁硬度分别用 1L 水中对应 CaO 和 MgO 的质量来表示，而总硬度则是将 MgO 转化为等摩尔数的 CaO，然后计算全部的 CaO 的质量，总硬度和钙、镁硬度的单位均是 mg/L。

使用络合滴定法可以测量出水中钙离子和镁离子的总浓度，将其转化为等摩尔数的 CaO 便可以求出总硬度。如果用 NaOH 调节水样至 pH=12，此时  $Mg^{2+}$  会成为  $Mg(OH)_2$  沉淀，然后进行络合滴定可以测出水样中钙离子的浓度，从而可以得到钙镁离子各自的浓度，并能够计算出钙、镁硬度。

实验中使用到了三种物质：EDTA，钙指示剂和铬黑 T，其结构式如下：



从结构式上容易看出，三者都是多齿配体，都易于与金属离子形成络合物，并且，后两者具有颜色，还能有明显的颜色变化。在氨缓冲溶液（pH ≈ 10）中，指示剂铬黑 T 先与  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  配位，形成酒红色的配合物，然后用 EDTA 标准溶液滴定游离的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ ，当达到滴定终点时，EDTA 将已与铬黑 T 配位的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  夺取过来，从而使得铬黑 T 完全游离出来，此时溶液由酒红色突变为游离铬黑 T 本身的纯蓝色<sup>[1]</sup>。

测量钙硬度的原理与测量总硬度类似，基于总硬度和钙硬度可以计算得到镁硬度。在测定之前，需要使用  $\text{CaCO}_3$  配置的标准溶液对所用的 EDTA 溶液进行标定，其原理与前面相同。

## （二）操作方法

(1) 配置 EDTA 溶液：使用台秤称取 0.8 g EDTA 二钠盐，用纯水溶解至溶液体积约为 400 毫升，转移到试剂瓶中。

(2) Mg-EDTA 溶液：已配制的公用试剂，直接取用。

(3) 配置钙离子溶液：减量法准确称取 0.05 ~ 0.06g  $\text{CaCO}_3$  基准物，加 5-10 滴纯水润湿，然后加入 5-6 滴 (1+1) HCl 溶液，盖上表面皿使其完全溶解。加入纯水 20mL，在电热板上加热约 2 分钟，冷却后定容至 100mL。

(4) 移取上述溶液 25.00 mL 于锥形瓶中，加 50 mL 纯水、3 mL Mg-EDTA 溶液，从滴定管 0 刻度起加入约 15 mL EDTA 待标定溶液；加入 10 mL 氨性缓冲溶液及“一平勺”固体铬黑 T 指示剂，接着用 EDTA 溶液继续滴定至由紫红刚变为纯蓝色，记录滴定体积，平行滴定三次。

(5) 测定自来水样中的  $\text{Ca}^{2+}$ ：取 100mL 水样，加入 2-3mL 2mol/L 的 NaOH 溶液以去除镁离子，后加入一满勺钙指示剂，用 EDTA 溶液滴定至由酒红色刚变为纯蓝色，记录滴定体积，平行测定三次，并计算  $\text{Ca}^{2+}$  的含量。

(6) 测定自来水样中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的总量：取 100mL 水样，加 3 mL Mg-EDTA 溶液和 5 mL pH≈10 的氨性缓冲溶液及“一平勺”固体铬黑 T 指示剂，用 EDTA 溶液滴定至由紫红色刚变为纯蓝色，记录滴定体积，平行测定三次，计算出钙镁离子总含量和  $\text{Mg}^{2+}$  的含量。

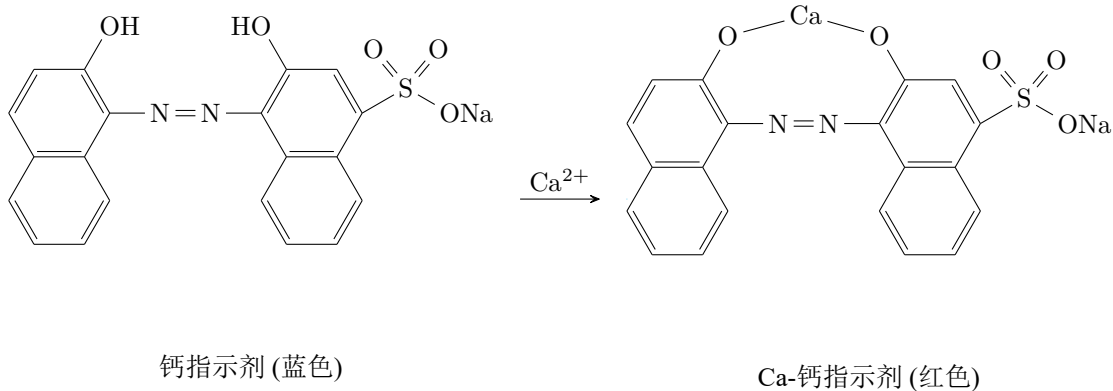
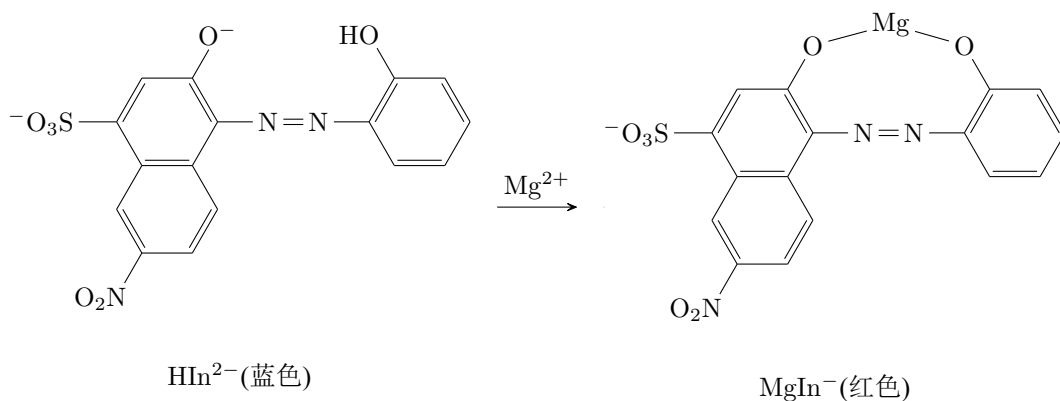
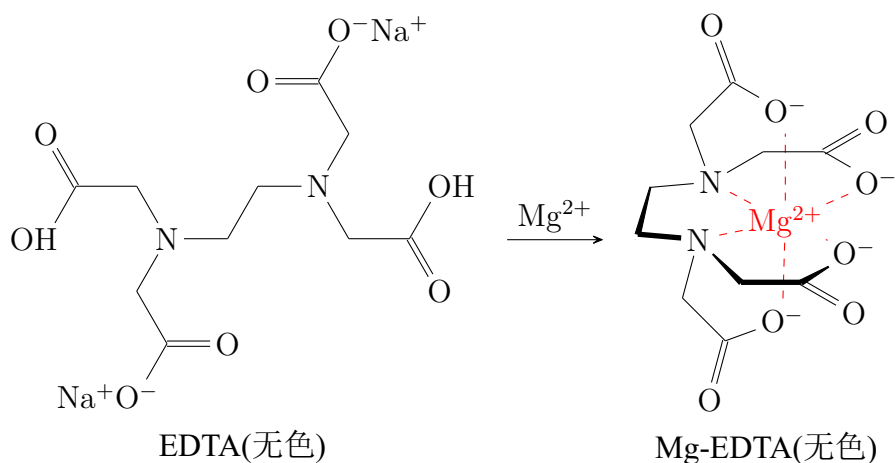
## （三）实验中待记录的数据

实验中共进行了 9 次滴定，需要记录下这 9 次滴定所消耗的 EDTA 溶液体积和锥形瓶中液体的体积，还需要记录碳酸钙基准物的质量、钙离子溶液定容体积。

由于计算式涉及到  $\text{CaCO}_3$ 、CaO 和 MgO 的摩尔质量，查课本附录有：

$\text{CaCO}_3$  100.09g/mol ; CaO 56.08g/mol ; MgO 40.30g/mol

#### (四) 部分化学反应方程式



#### (五) 测定、标定的计算式

测定以及标定的计算式如下：

$$\frac{25\text{mL}}{100\text{mL}} \cdot \frac{m(\text{基准物})}{M(\text{基准物})} = V(\text{EDTA}) \cdot C(\text{EDTA}) \quad ; \quad \bar{C}(\text{EDTA}) = \frac{1}{3} \sum C(\text{EDTA})$$

$$V(\text{总,EDTA}) \cdot \bar{C}(\text{EDTA}) = \frac{\text{总硬度}}{M(\text{CaO})} \cdot V(\text{水样}) \quad ; \quad \text{总硬度平均值} = \frac{1}{3} \sum \text{总硬度}$$

$$V(1,\text{EDTA}) \cdot \bar{C}(\text{EDTA}) = \frac{\text{钙硬度}}{M(\text{CaO})} \cdot V(\text{水样}) \quad ; \quad \text{钙硬度平均值} = \frac{1}{3} \sum \text{钙硬度}$$

$$\frac{\text{总硬度平均值}}{M(\text{CaO})} = \frac{\text{钙硬度平均值}}{M(\text{CaO})} + \frac{\text{镁硬度平均值}}{M(\text{MgO})}$$

## 二、结果与讨论

原始数据记录表

标定	基准物名称		碳酸钙 $\text{CaCO}_3$		
	$m_{\text{基准物}}/\text{g}$		0.0593		
	定容体积/mL		100		
	移取体积/mL		25.00	25.00	25.00
	$V_{\text{EDTA}}/\text{mL}$		26.85	26.89	26.86
	$C_{\text{EDTA}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$5.516 \times 10^{-3}$	$5.508 \times 10^{-3}$	$5.514 \times 10^{-3}$
	EDTA 浓度平均值/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$5.513 \times 10^{-3}$		
	相对偏差/%		0.06	-0.09	0.019
	平均相对偏差/%		0.06		
测定	总硬度测定	$V_{\text{水样}}/\text{mL}$	100	100	100
		$V_{\text{总,EDTA}}/\text{mL}$	10.99	10.88	10.72
		总硬度 ( $\text{CaO mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	33.98	33.64	33.14
		总硬度 ( $\text{CaO mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 平均值	33.58		
		相对偏差/%	1.2	0.18	-1.3
		平均相对偏差/%	0.9		
	钙硬度测定	$V_{\text{水样}}/\text{mL}$	100	100	100
		$V_{\text{I,EDTA}}/\text{mL}$	8.60	8.64	8.62
		钙硬度 ( $\text{CaO mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	26.59	26.71	26.65
		钙硬度 ( $\text{CaO mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 平均值	26.65		
		相对偏差/%	-0.22	0.22	0
		平均相对偏差/%	0.15		

经过计算，总硬度 ( $\text{CaO mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 平均值为  $33.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，钙硬度 ( $\text{CaO mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 平均值为  $26.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则可以计算出镁硬度为：

$$\text{镁硬度} = \left( \frac{33.58}{56.08} - \frac{26.65}{56.08} \right) \times 40.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 4.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 三、实验分析与总结

#### (一)、实验分析

本次实验一共有 9 次滴定，前 3 次滴定为标定部分，后 6 次滴定为测定部分。根据实验结果，可以发现厦门大学翔安校区的自来水硬度低，属于软水，符合华南地区的水质特征。

由于水质偏软，使得滴定时所用溶液体积偏小，最终导致滴定的误差偏大，并有可能放大读数误差，应当调整 EDTA 溶液的浓度。另外，查阅文献得知铬黑 T 指示剂和钙指示剂均不稳定<sup>[2][3]</sup>，这样会导致颜色变化不明显，从而产生误差。

#### (二)、实验改进

(1) 可以将 EDTA 溶液进行稀释，使其浓度变为原来的一半，从而增加滴定体积，减小误差。

(2) 铬黑 T 盐酸羟胺溶于三乙醇胺乙醇配制溶液，该体系下溶液的稳定性较强，可以保证颜色变化明显<sup>[3]</sup>。

(3) 构建钙指示剂—三乙醇胺—无水乙醇—吐温—80 液体钙指示剂体系，以增强钙指示剂的稳定性，保证颜色变化明显<sup>[2]</sup>。

### 四、思考题

(1) 用  $\text{CaCO}_3$  基准物质标定 EDTA 或水样中  $\text{Mg}^{2+}$  含量较少而进行  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  总量的滴定（用铬黑 T 为指示剂）时，为什么滴定前需加入 Mg-EDTA 溶液？为什么配制 Mg-EDTA 溶液时，两者量的比例一定要恰好 1:1？

因为铬黑 T 与钙离子形成的络合物不如与镁离子形成的络合物稳定，当水样中  $\text{Mg}^{2+}$  含量较低时，显色灵敏度较低，所以可在滴定前加入一定量的 Mg-EDTA 溶液，Mg-EDTA 与  $\text{Ca}^{2+}$  发生反应生成 Ca-EDTA 的同时置换出  $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  与铬黑 T 形成的红色络合物可以提高显色灵敏度。

而配制 Mg-EDTA 溶液时，两者量的比例一定要恰好 1:1，这是为了避免因为加入 Mg-EDTA 溶液而造成误差，不增加 EDTA 的滴定体积。

(2)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与 EDTA 的配合物哪个更稳定？为什么滴定  $\text{Mg}^{2+}$  时要控制  $\text{pH}=10$ ，而滴定  $\text{Ca}^{2+}$  时则需  $\text{pH}=12$ ？

$\text{Ca}^{2+}$  与 EDTA 的配合物更稳定, 因为钙离子半径更大, 更容易被极化, 和 EDTA 的配位能力更强, 而且钙离子的配位数通常更大。

在滴定  $\text{Ca}^{2+}$  时需要去除  $\text{Mg}^{2+}$ , 调节  $\text{pH}=12$ , 可以将镁离子转化为氢氧化镁沉淀, 从而便于测定钙离子浓度; 而测定  $\text{Mg}^{2+}$  时, 是通过总浓度间接计算的, 控制  $\text{pH}=10$  是因为铬黑 T 最适宜的  $\text{pH}$  值为  $6.5\sim 11.5$ , 这可以提高显色灵敏度。

(3) 用  $\text{Ca}^{2+}$  标准溶液标定 EDTA 及测定水的硬度时, 通常要求加入氨性缓冲溶液后立即滴定, 为什么? 用  $\text{Ca}^{2+}$  标定 EDTA 时, 加入氨性缓冲溶液前, 要先加入一部分 EDTA 溶液, 为什么?

因为铬黑 T 最适宜的  $\text{pH}$  值为  $6.5\sim 11.5$ , 而且铬黑 T 易变质, 加入氨性缓冲溶液后立即滴定, 可以有效减少铬黑 T 的分解, 保证显色灵敏度。

因为铬黑 T 易变质, 先加入一部分 EDTA 溶液可以减少滴定时间, 从而避免铬黑 T 快速变质。

(4) 测定钙硬度中, 若  $\text{pH}>13.5$  时, 将会产生什么结果?

若  $\text{pH}>13.5$ , 大多数钙离子被沉淀, 导致钙硬度偏小, 镁硬度偏大。

## 参考文献

- [1] 黄冬兰, 焦琳娟, 丘秀珍, 罗建民, and 王宇琳, “Edta 配位滴定法测定水总硬度实验的课程思政设计,” 韶关学院学报, vol. 45, no. 08, pp. 7–11, 2024.
- [2] 吴晓红, 刘硕, 蒋彩云, 王维敏, 胡静华, and 李小华, “钙指示剂体系稳定性研究,” 广州化工, vol. 42, no. 18, pp. 74–75+98, 2014.
- [3] 田力 and 谭永放, “铬黑 t 作为络合滴定指示剂稳定性的研究,” 山东化工, vol. 38, no. 07, pp. 14–17, 2009.