

实验 4 总硬度及钙离子的测定

1. 目的要求

- (1) 掌握总硬度及钙离子的测定原理和方法，并计算镁离子的含量；
- (2) 了解水中硬度测定的意义和常用单位表示方法。

2. 仪器与试剂

- (1) 仪器 25mL 酸式滴定管，锥形瓶，100mL 量筒等。
- (2) 试剂
 - ① $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液(pH=10)；
 - ② 0.5%EBT(或 K - B)；
 - ③ EDTA 二钠盐；
 - ④ 基准 CaCO_3 (预先在 105~110℃ 下干燥 2h)；
 - ⑤ 4mol/LHCl；
 - ⑥ 2mol/LNaOH。
 - ⑦ NN 指示剂

3. 内容与方法

(1) 0.01mol/L EDTA 标准溶液的配制与标定

配制：称取 3.7g EDTA 二钠盐，溶于水后加水至 1000mL，倾入试剂瓶中，待标定。

标定：准确称取基准 CaCO_3 0.2g于 250mL烧杯中，滴加 4mol/LHCl溶液使其完全溶解后定量转移至 200mL容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。准确计算出 C_{EDTA} 的浓度，以此浓度标定出上述EDTA溶液的准确浓度。

注意事项：

- ① 由于 CaCO_3 不溶于水，且与HCl溶液剧烈反应，小心 CaCO_3 溶液溅出；
- ② 应根据容量瓶、移液管的体积及欲消耗的体积，控制称取 CaCO_3 的质量；

③ 标定时加入缓冲溶液之前，应滴加 1 : 1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和至 pH 约为 10;

④ 取平行操作 3 份的数据，求其浓度的平均值及相对偏差。

(2) 总硬度的测定

取一定体积的水样，于干净的锥形瓶中，加入 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液及 EBT 指示剂后，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为蓝色即为终点，记下消耗 EDTA 标准溶液的体积，取平行操作 3 份的数据，分别计算出水中的总硬度，求其平均值及相对偏差。

注意事项：

① 水样加入 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液和 EBT 后应立即滴定，是为了防止氨挥发使 pH 达不到要求或因 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度较高而形成沉淀。要求整个滴定过程在 5min 内完成，在到达终点之前，每加入 1 滴 EDTA 标准溶液，都应充分摇匀，最好每滴间隔 2~3s。

② 测定含 Mg^{2+} 较低的水样，可在 250mL $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液中加入 1.25g EDTA 二钠镁(或 0.780g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1.179g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，目的是终点变色更加敏锐。

(3) 钙硬度的测定

取一定体积的水样，于干净的锥形瓶中，加入 2mol/L NaOH 溶液调 pH12~13，再加入 NN 指示剂，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色即为终点，记下消耗 EDTA 标准溶液的体积，取平行操作 3 份的数据，分别计算出水中的钙硬度，求其平均值及相对偏差。

注意事项：

① 开始滴定速度宜稍快，接近终点时应稍慢；

② 当 Mg^{2+} 含量较多时， $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ 会吸附 Ca^{2+} 造成误差，可少取水样测定，亦可通过预备试验，求出 EDTA 溶液的大致需要量，先加入比这个大致需要量少 1mL 的 EDTA 溶液于水样中，使大部分 Ca^{2+} 先被配位，再加入 NaOH 溶液后进行测定，这样就可减少误差。

(4) 镁硬度的计算

一般根据总硬度消耗EDTA标准溶液的体积减去 Ca^{2+} 消耗EDTA标准溶液的体积之差，计算出镁硬度的含量。

思考题

1. 详细列出综合实验报告表，内容应包括与计算有关的各种数据。
2. 总硬度的结果用以下单位表示：① 以 mmol/L 表示；② 以 $\text{CaCO}_3 \text{ mg/L}$ 表示；③ 以 CaO mg/L 表示；④ 以德国度表示。
3. 钙硬度和镁硬度的结果用以下单位表示：① 以 mmol/L 表示；② 以 mg/L 表示。
4. 滴定水中的总硬度时，当用 EBT 作批示剂时，在什么情况下，需在缓冲溶液中加入适量的 EDTA 二钠镁？加入 EDTA 二钠镁对测定结果有无影响？为什么？
5. 用 EDTA 滴定总硬度及钙离子时，为什么要立即滴定？
6. 如水样中含有 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} ，能否用EBT指示剂进行测定？实验应如何做？