

水硬度的测定方法

沈永玲, 吴泓毅

(防化学院, 北京 102205)

摘要:概述了水硬度的分析测定方法,主要介绍了 EDTA 络合滴定法,分光光度法,原子吸收法,ICP-AES 法,离子色谱法,自动电位滴定法,离子选择性电极-流动技术法几种测定方法,对比了各种方法的优劣,并指出测定方法的发展方向。

关键词:水硬度测定; 仪器分析; 化学分析

Methods of Water Hardness Determining

SHEN Yong-ling, WU Hong-yi

(Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: Methods of water hardness determining were reviewed. As EDTA complexometric titration, spectrophotometry, atomic absorption spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), ion chromatographic, automatic potentiometric titration, and ion selectivity electrode were specially discussed. The advantages and disadvantages of various methods were compared, and development trend of the determination was considered.

Key words: water hardness determining; instrumental analysis; chemical analysis

水是人类最为宝贵的自然资源,也是人类以及所有动植物生存的基础。现阶段水污染却成了全世界的主要问题。污水水给工业、农业及生命健康带来了很大的危害。水硬度是水质的一个重要监测指标,通过监测可以知道其是否可以用于工业生产及日常生活,如硬度高的水可使肥皂沉淀使洗涤剂的效用大大降低,纺织工业上硬度过大的水使纺织物粗造且难以染色;烧锅炉易堵塞管道,引起锅炉爆炸事故;高硬度的水,难喝、有苦涩味,饮用后甚至影响胃肠功能等;喂牲畜可引起孕畜流产等。因此水硬度的测定方法研究是不容忽视的。目前的分析测定方法很多,主要可分为化学分析法和仪器分析法。

1 化学分析法

EDTA 络合滴定法是一种普遍使用的测定水的硬度的化学分析方法。它是在一定条件下,以铬黑 T 为指示剂, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 为缓冲溶液, EDTA 与钙、镁离子形成稳定的配合物,从而测定水中钙、镁总量。但是该方法易产生指示剂加入量、指示终点与计量点、人工操作者对终点颜色的判断等误差。

在分析样品时,如水样的总碱度很高时,滴定至终点后,蓝色很快又返回至紫红色,此现象是由钙、镁盐类的悬浮性颗粒所致,影响测定结果。可将水样用盐酸酸化、煮沸,除去碱度。冷却后用氢氧化钠溶液中和,再加入缓冲溶液和指示剂滴定,终点会更加敏锐^[1]。由于指示剂铬黑 T 易被氧化,加铬黑 T 后应尽快完成滴定,但临终点时最好每隔 2~3 s 滴一滴并充分振荡;并且在缓冲溶液中适量加入等当量 EDTA 镁盐,使终点明显;滴定时,水样的温度应以 20~30 °C 为宜^[2]。

宋健男等^[3]用将液体试剂改为固体试剂的快速测定法测定生活饮用水中总硬度,检测 10 种不同水样,与国标法的结果之间的相对误差为 0.40%~1.65%,精密度范围 0.76%~1.36%,

达到了滴定分析的要求,且精密度随着水样中总硬度含量的增高而降低,因该法为干粉试剂,总硬度含量越高,所用水样量越少,固体溶解性降低,造成其精密度降低。因此,当水样硬度过大时,可少取水样用纯水稀释后测定。

2 仪器分析法

2.1 光学分析法

2.1.1 分光光度法

分光光度法是基于朗伯-比耳定律对元素进行定性定量分析的一种方法。通过吸光强度值定量地确定元素离子的浓度值。该法应用于水硬度的测定,具有灵敏度较高、操作简便快速的优点,但是选择合适的显色剂成为方法的关键。

于桦等^[4]系统研究了酸性铬蓝 K (ACBK) 与钙镁同时作用的显色体系,在 pH = 10.2 的氨-氯化铵缓冲介质中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子均可与 ACBK 显色剂形成 1:1 的配合物,在 468 nm 波长处, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总含量在 $(0 \sim 3) \times 10^{-5}$ mol/L 浓度范围内符合比耳定律。在试验了 13 种常见共存离子干扰的基础上将此法用于 6 种水样的硬度测定,回收率在 96.5%~99.9% 之间。刘文明等^[5]研究了用络黑 T 为显色剂,用于自来水和锅炉水的硬度测定,自来水 RSD 为 1.2%,锅炉水 RSD 为 2.2%。李峰等^[6]以二甲酚橙为显色剂,采用双波长分光光度法同时对环境水样中的钙、镁进行了分析。当钙、镁含量相差悬殊时也不受限制,方法重现性好。田志茗等^[7]采用当量溶液法对钙、镁进行光度分析,研究了酸性铬蓝 K 与 (1+1) 钙、镁混合体系的显色条件,在不经分离和掩蔽的条件下同时测定出钙、镁离子含量,并对湖水和自来水水样进行分析加标回收实验,钙的回收率为 98.8%~100.4%,镁的回收率为 99.2%~100.8%。黄小梅^[8]

作者简介:沈永玲(1982-),女,讲师,主要从事分析化学教育与研究工作。

利用置换反应将水中的钙定量地转换为镁,用变色酸 2R 作显色剂,变色酸 2R 溶液的浓度以 0.75 g/L 为宜,在 pH = 10 的氨性缓冲溶液中测定,线性范围为 0 ~ 100 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 。

孙广清等^[9]提出一种基于化学计量学方法的水硬度的测量方法。以分光光度法为基础,结合传统的 EDTA 络合滴定法和现代光电子技术,应用新型的凹型结构的光学传感器阵列,采用单片机控制,以三个特定波长的单色光实现非连续光谱分析,研究了一种基于分光光度法的水的硬度的便携式仪器,从而可实现水硬度的现场测定,达到满意的效果。比传统的光谱分析系统在简单性和单色性上要好。在不具备实验室条件的情况下,这种方法具有简便、实时和便携等优点。

2.1.2 原子吸收法

自 1955 年原子吸收法(AAS)作为一种分析方法以来,得到了迅速发展和普及。由于其对元素的测定具有快速、灵敏和选择性好等优点,成为分析化学领域应用最为广泛的定量分析方法之一,是测量气态自由原子对特征谱线的共振吸收强度的一种仪器分析方法。

邓敬颂等^[10]采用原子吸收分光光度法检测水的总硬度方法的相对标准偏差为 1.7%,检出限为 0.04 mg/L。吴炳焱等^[11]研究以火焰原子吸收法测定水的硬度,并与 EDTA 滴定法进行比较。取 10 个水样,分别用原子吸收法和 EDTA 滴定法,结果显示火焰原子吸收法和 EDTA 滴定法测定水的硬度无显著性差异,测定水硬度时,可以把火焰原子吸收法视为 EDTA 滴定法的等效方法。

2.1.3 ICP - AES 法

ICP - AES 法即电感耦合等离子体发射光谱法,自从 20 世纪 60 年代等离子体光源发展以来,得到了普遍应用。ICP - AES 可进行水溶液或有机溶液及溶解的固体元素分析,大约可同时检测试样中 72 种元素(包括 P、B、Si、As 等非金属元素),浓度范围痕量至 $\mu\text{g}/\text{L}$ 量级。具有连续单元素操作、连续多元素操作的特点。

王轶晗等^[12]用 ICP - AES 测定生活用水的总硬度,钙、镁离子的相关系数分别为 0.9999 和 0.9998,总硬度的线性范围在 2.08 ~ 667 mg/L 之间,RSD 在 1.3% ~ 2.6% 之间,回收率为 98.0% ~ 102.0%。许瑶等^[13]用 ICP - AES 测定酿造用水的总硬度,变异系数为 1.7% ~ 2.1%,回收率为 98% ~ 104%,一个样品硬度分析只需 3 min,且结果准确可靠。

2.2 色谱分析法

离子色谱法(IC)是液相色谱的一种,是分析离子的一种液相色谱方法。离子色谱技术于 1977 年开始在水处理领域应用,已经解决了许多高纯水样品中的实际测定难题。用离子色谱法测定水中硬度能有效避免有机物干扰,并且不用考虑镁离子的影响,在镁含量过低时仍可直接测定。此法具有用量少、简便、快速、准确的特点。

何振宇等^[14]报道 IC 法测定水中总硬度,以 11 mmol/L H_2SO_4 为淋洗液,流速为 1.00 mL/min,抑制电流为 100 mA。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子检出限分别为 0.038 mg/L、0.057 mg/L 大大低于 EDTA - 2Na 法(1.0 mg/L),测定结果与经典的 EDTA - 2Na 比较,无显著性差异。黄海^[15]用 IC 法测定水中钙和镁,方法回收率 98.2% ~ 102%,相对标准偏差 0.94% ~ 1.21%,当镁的浓度 ≥ 5 mg/L 时,若标样 pH ≤ 1.5 ,镁出现双峰。但随着镁浓度的降低,pH 值可相应低些,如镁浓度为 2 mg/L 时 pH 降至 1,仍不会出现双峰,建议配制标样时需注意溶液的 pH 值。

2.3 电化学分析法

2.3.1 自动电位滴定法

自动电位滴定法是根据滴定曲线自动确定终点,化学计量点与终点的误差非常小,准确度高,避免了化学分析滴定的误差,自动电位滴定因无需指示剂,故对有色试样、浑浊和无合适指示剂的试样均可滴定。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。

姜丽娟等^[16]建立自动电位滴定仪在线滴定水中总硬度的检测方法。选用 DET 电位滴定模式,若取 50 mL 水样,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%,自动电位滴定法与 EDTA 络合滴定法对比测定结果($n = 28$),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($P > 0.50$)。林玉娜等^[17]分别用自动滴定仪法和人工滴定法测定同一自来水样的总硬度和钙各 5 次,自动滴定仪法测定总硬度的相对标准偏差为 0.45%,人工滴定法的相对标准偏差为 0.91%;自动滴定仪法测定钙的相对标准偏差为 0,人工滴定法的相对标准偏差为 0.95%,表明自动滴定仪法的精密度优于人工滴定法。

2.3.2 离子选择性电极法

离子选择性电极是一种对于某种特定的离子具有选择性的指示电极。该类电极有一层特殊的电极膜,电极膜对特定的离子具有选择性响应,电极膜的点位与待测离子含量之间的关系符合能斯特公式。此法具有选择性好、平衡时间短、设备简单、操作方便等特点。

范玲^[18]用离子选择性电极及流动技术,代替传统的络合滴定化学方法,对软化水中的硬度进行了在线分析研究。选择管长 100 ~ 150 cm,内径 3 mm,流速 1 mL/s,该法简单、快速,变异系数 0.3%,与传统的络合滴定法比较,结果较好。王文理等^[19]利用离子选择性电极对锅炉软化水中钙离子浓度的进行测量,采用二次标准加入法,并采用 C8051F 系列高速单片机控制,实现自动化,提高精密度,且缩短了分析时间。

3 结语

水硬度检测分析是水质分析的一项重要工作,影响到了公共生产、生活安全,但是目前的测定方法多数为实验室测定较多,现场在线分析较少,同时测定多种元素的分析方法没有普及应用。随着现代分析化学的发展,传统的水硬度分析方法在分析效率、分析能力上具有一些局限性,在复杂水体体系分析中的应用仍受到一定的限制。将传统而成熟的分析方法微型化、集成化、自动化和商品化可进一步提升方法的分析性能,有利于分析技术的推广普及,也是当前分析科学中极具发展潜力的一个研究方向。

参考文献

- [1] 宋永乐,徐衍忠,王均乐,等.测定水中总硬度应该注意的几个问题[J].环境检测管理与技术,1998,10(1):47-48.
- [2] 金中华,刘海洋.EDTA 滴定法测定水中总硬度的几点体会.内蒙古环境保护[J],2000,12(1):20-21.
- [3] 宋健男,杨慧芳,杨晓非,等.饮用水中总硬度的简易快速测定法[J].中国公共安全管理,2006,22(18):119-120.
- [4] 于桦,姚一建,陈慧敏,等.分光光度法测定水中钙镁总量[J].西北轻工业学院学报,1999,17(4):56-60.
- [5] 刘文明,马卫兴,钱保华.络黑 T 光度法测定水的硬度[J].理化检验 2:化学分册,2000,36(9):426-427.

(下转第 45 页)

K ——容量系数

K_s ——用质量浓度表示的米氏常数

为了验证聚乙烯醇发酵过程中菌体生长和基质降解是否相偶联,利用上两式对其发酵过程进行定量描述,用数值法求解得到的方程,由人机对话方式确定参数 K 、 K_s 、 μ_s 、 Y_0 与实验中的实验点进行比较,并绘出理论拟合曲线与实验点的比较图,见图3,可见拟合结果与实验点基本吻合。因而,可以得出,在聚乙烯醇发酵过程中,其菌体生长和基质降解是相偶联的。

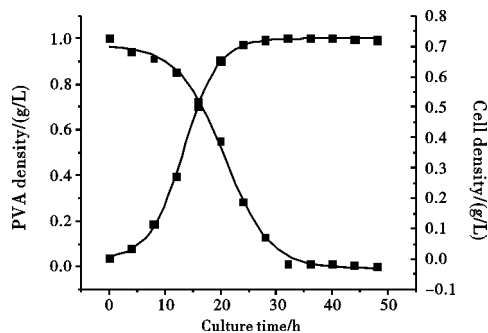


图3 聚乙烯醇降解过程中菌体生长、基质降解的实验值与拟合值间的比较

3 结论

本文研究了聚乙烯醇生物降解的动力学,利用 Logistic 方程拟合出菌体生长的参数,建立了聚乙烯醇降解过程的菌体生长数学模型。并首次利用与 Lu - edeking - Piret 相似的方程拟合出聚乙烯醇生物降解过程中基质消耗数学模型。同时,论证了

在聚乙烯醇降解过程中,其菌体生长与基质降解是偶联的。

参考文献

- [1] Hideo Nishkawa, Yukio Fujita. Chem. Econ. Eng. Rev. ,1989, 7(4): 33-41.
- [2] 王宜田译. 废水中聚乙烯醇的微生物降解的最佳条件[J]. 印染译丛, 1997(04): 67-68.
- [3] Fujita M, Ike M, Kwagoshi Y, Miyata N. Biotreatment of persistent substances using effective microorganisms. Water Science & Technology, 2000.
- [4] Shimao M, Tamogami T, Kishida S, et al. The gene pvaB encodes oxidized polyvinyl alcohol hydrolase of Pseudomonas sp. Strain VM15C and forms an operon with the polyvinyl alcohol dehydrogenase gene pvaA. Microbiology 2000.
- [5] 俞俊棠, 唐孝宣. 生物工艺学[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1992: 98-104.
- [6] 杨琳. 碘量分析新指示剂 PVA [J]. 理化检验: 化学分册, 1994, 30(2): 114.
- [7] 罗纪旦, 林少宁. 聚乙烯醇生化矿化度及自然降解的研究[J]. 环境科学, 1990, 12(3): 2-6.
- [8] 伦世仪. 生化工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993: 77-85.
- [9] 戚以政, 汪叔雄. 生化反应动力学与反应器[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 56-64.
- [10] Kawai F. Microbiol aspects of the degradation of water-soluble synthetic polymers. Macromol Symp, 1997, 123: 177-187.
- [11] Marten FL, Zvanut CW. In: Finch CA, editor. Polyvinylalcohol development. Chichester: Wiley, 1992: chapters 2-3.
- [12] 隋军. 微生物生长与基质降解偶联的动力学[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 1993(03): 355-360.

(上接第21页)

- [6] 李峰, 周芝芹. 双波长分光光度法同时测定环境水样中钙和镁[J]. 光谱实验室, 2001, 18(2): 278-230.
- [7] 田志茗, 李宜华. 当量溶液分光光度法同时测定微量钙和镁[J]. 光谱实验室, 2004, 21(2): 328-331.
- [8] 黄小梅. 分光光度法测定水的总硬度[J]. 四川文理学院学报, 2007, 17(2): 48-49.
- [9] 孙广清, 王磊. 光学传感器阵列在测定水硬度中的应用[J]. 传感器技术, 2003, 22(2): 38-39.
- [10] 邓敬颂, 王佛娇, 戴修纯, 等. 原子吸收分光光度法测定水的总硬度[J]. 化学分析计量, 2007, 16(6): 40-42.
- [11] 吴炳焱, 郭鹤鸣. 火焰原子吸收法测定水的硬度[J]. 辽宁化工, 2002, 31(5): 227-228.
- [12] 王秩晗, 陈麓. 生活饮用水总硬度的电感耦合等离子体发射光谱间接测定法[J]. 人民珠江, 2003, 6: 76-77.
- [13] 许瑶, 王成红, 杨梅, 等. ICP-AES 法快速测定酿造水的硬度[J]. 酿酒科技, 2001, 103(1): 77-78.
- [13] 孙广清, 王磊. 光学传感器阵列在测定水硬度中的应用[J]. 传感器技术, 2003, 22(2): 38-39.
- [14] 何振宇, 方祥玉, 彭汉桥, 等. 离子色谱法测定水中的总硬度及与 EDTA-2Na 法的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(3): 334-335.
- [15] 黄海. 离子色谱法测定水的硬度[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(2): 64-65.
- [16] 姜丽娟, 魏建荣. 自动电位滴定法测定水中总硬度方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(2): 538-539.
- [17] 林玉娜, 卢玉棋. 用自动电位滴定仪代替人工滴定法测定水的总硬度和钙含量[J]. 广东卫生防疫, 2000, 26(2): 19-20.
- [18] 范玲. 离子选择性电极-流动技术测定锅炉软水中硬度[J]. 水处理技术, 1999, 25(3): 155-157.
- [19] 王文理, 李盼盼, 王红. 锅炉水自动检测装置设计[J]. 化工自动化及仪表, 2010, 37(11): 38-40.