



EDTA 标准溶液的标定及其在水硬度测定中的应用研究

肖一凡

(福建中医药大学药学院, 福建 福州 350122)

摘要: EDTA 配位滴定法是测定水硬度的经典分析方法, 具有操作简便、结果可靠、仪器要求低等优点。本研究以氧化锌为基准物质标定 0.01 mol/L EDTA 标准溶液, 采用铬黑 T 指示剂在 pH=10 的氨性缓冲溶液中测定自来水总硬度, 并对缓冲溶液的配制方法进行改进。标定结果显示, EDTA 溶液浓度为 0.01005 mol/L, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.48%, 精密度良好。改进的缓冲溶液配制方法将氯化镁直接与 EDTA 二钠盐等物质的量混合, 无需预滴定, 配制时间缩短约 60%, 测定结果与传统方法无显著差异。自来水总硬度测定平均值为 156.3 mg/L (以 CaCO_3 计), RSD=0.45%, 加标回收率在 97.6%~102.3% 之间, 方法准确可靠, 对水质监测工作具有实际指导意义。

关键词: EDTA; 标准溶液标定; 水硬度; 配位滴定; 铬黑 T; 方法改进

收稿时间: 2026 年 2 月 12 日

中图分类号: R917

通讯作者: 肖一凡, 福建中医药大学药学院

Calibration of EDTA standard solution and its application in water hardness measurement

Xiao Yifan

(College of pharmacy, Fujian University of traditional Chinese medicine, Fuzhou, Fujian 350122)

Abstract: EDTA complexometric titration is a classical analytical method for determining water hardness, which has the advantages of simple operation, reliable results and low instrument requirements. In this study, zinc oxide was used as the reference material to calibrate the 0.01 mol/L EDTA standard solution, and chrome black T indicator was used to determine the total hardness of tap water in the ammonia buffer solution with pH=10, and the preparation method of buffer solution was improved. The calibration results showed that the concentration of EDTA solution was 0.01005 mol/L, the relative standard deviation (RSD) was 0.48%, and the precision was good. The improved buffer solution preparation method directly mixed the amount of magnesium chloride with EDTA disodium salt and other substances, without pre titration, and the preparation time was shortened by about 60%. There was no significant difference between the determination results and the traditional method. The average value of total hardness of tap water was 156.3 mg/l (calculated by CaCO_3), RSD=0.45%, The recovery rate of standard addition is between 97.6% and 102.3%. The method is accurate and reliable, which has practical significance for water quality monitoring.

Key words: EDTA; Calibration of standard solution; Water hardness; Complexometric titration; Chrome black T; Method improvement

1 引言

水是生命之源, 也是工业生产中不可或缺的



重要资源。天然水中溶解有多种矿物质，其中钙离子（ Ca^{2+} ）和镁离子（ Mg^{2+} ）的含量是评价水质的重要指标之一，通常用“水硬度”来表示。水硬度不仅影响日常生活，如洗涤效果、水垢形成等，还对工业用水、锅炉安全、纺织印染等产生重要影响。准确测定水的硬度，对于保障饮用水安全、控制工业用水质量、节约能源资源具有重要意义。目前测定水硬度的方法主要有 EDTA 配位滴定法、原子吸收光谱法、离子色谱法、流动注射分析法等。其中，EDTA 配位滴定法因其操作简便、仪器设备要求低、结果准确可靠，被列为国家标准方法（GB/T 7477-1987），广泛应用于环境监测、水质分析、科学研究等领域。EDTA（乙二胺四乙酸）是一种重要的氨羧配位剂，能与多种金属离子形成稳定的 1:1 配合物^[1]。在 pH=10 的氨性缓冲溶液中，以铬黑 T 为指示剂，EDTA 可与水样中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 定量反应，通过溶液颜色由紫红色变为纯蓝色判断终点，从而计算水样的总硬度。然而，EDTA 标准溶液的标定是确保测定结果准确的关键步骤，常用的基准物质有 ZnO、 CaCO_3 、金属锌等。同时，缓冲溶液的配制过程较为繁琐，传统方法需要预滴定调节至精确的化合当量，耗时且易引入误差。针对这一问题，本文对缓冲溶液的配制方法进行改进，并系统考察 PH、指示剂用量、干扰离子等因素对测定的影响，旨在建立一种简便、准确、可靠的水硬度测定方法。

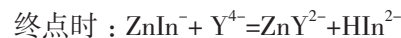
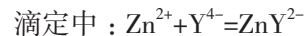
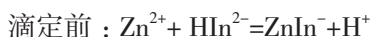
2 实验原理

2.1 EDTA 标准溶液标定的基本原理

在 EDTA 标准溶液的标定中，常采用氧化锌（ZnO）作为基准物质，这是由于它容易提纯且性质稳定。将 ZnO 溶解于稀盐酸中，产生 Zn^{2+} 离子。在 pH=10 的氨性缓冲溶液环境中， Zn^{2+} 首先与指示剂铬黑 T（常简称为 In）结合，形成紫红色的配合物 ZnIn^- 。随后，用 EDTA 标准溶液进行滴定^[2]。

滴定过程中，EDTA 先与溶液中游离的 Zn^{2+} 反应。当游离的 Zn^{2+} 完全被配合后，EDTA 便会夺取 ZnIn^- 中的 Zn^{2+} ，使指示剂 HIn^{2-} 游离出来。这一过程导致溶液颜色从紫红色转变为纯蓝色，从而指示滴定终点。

涉及的化学反应如下：



2.2 水硬度测定的基本原理

水的总硬度是指水中钙离子（ Ca^{2+} ）和镁离子（ Mg^{2+} ）的总量，通常以碳酸钙（ CaCO_3 ）的质量浓度（mg/L）来表示，这是因为 CaCO_3 是常见的硬度标准物质，便于统一比较不同水样的硬度水平。在测定总硬度时，采用 EDTA 滴定法：首先将水样调节至 pH=10 的氨-氯化铵缓冲溶液中，以维持稳定的碱性环境，此时 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 与指示剂铬黑 T 反应，形成紫红色的配合物。然后用乙二胺四乙酸（EDTA）标准溶液进行滴定，EDTA 作为一种强络合剂，与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成更稳定的无色配合物；随着滴定进行，当所有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 被络合后，铬黑 T 指示剂从金属配合物中游离出来，溶液颜色从紫红色变为纯蓝色，即为滴定终点^[3]。

2.3 缓冲溶液的作用

缓冲溶液在配位滴定中扮演着关键角色，其核心功能是确保反应体系的 pH 值保持稳定。在配位滴定过程中，EDTA 作为常用的螯合剂，与金属离子发生配位反应时会释放出氢离子，这会导致溶液 pH 降低。如果没有缓冲体系来中和这些氢离子，pH 的下降会显著影响 EDTA 与金属离子形成的配合物的稳定性，甚至可能导致滴定终点不准确或反应不完全。例如，在钙镁离子的滴定中，pH 的波动会干扰指示剂的变色点，从而影响分析结果的精确度。

氨-氯化铵缓冲溶液（pH=10）是一种常用的缓冲体系，它不仅能够有效维持 pH 在 10 左右，适合许多金属离子的滴定条件，还能与某些金属离子如铜离子（ Cu^{2+} ）和锌离子（ Zn^{2+} ）形成稳定的氨配合物。这种配合物的形成在一定程度上掩盖了这些离子，防止它们干扰主滴定反应，从而提高了滴定的选择性^[4]。此外，这种缓冲溶液还能抑制金属离子的水解或沉淀，确保滴定过程顺利进行。

在传统配位滴定实践中，为了增强终点变色的敏锐性，常在缓冲溶液中加入少量 Mg-EDTA 配合物。其作用机制是：当滴定剂 EDTA 与待测金属离子反应时， Ca^{2+} 可以置换 Mg-EDTA 中的 Mg^{2+} ，释放出游离的 Mg^{2+} 。这些释放的 Mg^{2+} 立即与指示



剂铬黑 T 结合, 产生明显的颜色变化, 从酒红色变为蓝色, 使得终点更加清晰易辨。这种方法尤其适用于硬度测定等滴定分析, 因为它能减少视觉误差, 提高检测灵敏度。

除了氨-氯化铵缓冲溶液, 其他缓冲体系如乙酸-乙酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=4 \sim 6$) 也常用于不同 pH 条件下的配位滴定, 以适应各种金属离子的特定需求。缓冲溶液的选择需综合考虑其缓冲容量、pH 范围和化学相容性, 以确保在整个滴定过程中 pH 稳定, 避免副反应发生。总之, 缓冲溶液通过维持适宜的 pH 环境和提供辅助功能, 如掩蔽干扰离子或改善指示剂性能, 极大地提升了配位滴定的准确性和可靠性, 使其在分析化学中成为不可或缺的工具。

2.4 干扰离子的影响及消除

在实际水样分析中, 常存在多种金属离子, 如 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等, 这些离子与 EDTA (乙二胺四乙酸) 形成的配合物具有较高的稳定性常数。在 EDTA 滴定过程中, 它们会竞争性地与 EDTA 结合, 消耗滴定剂, 导致测定结果偏高。此外, 某些金属离子还可能封闭常用的金属指示剂, 如铬黑 T 或钙指示剂, 使滴定终点颜色变化不明显或无法正常显示, 从而影响分析的准确性。为了消除这些干扰, 通常采用加入掩蔽剂的方法。例如, 对于 Fe^{3+} , 可以使用三乙醇胺作为掩蔽剂, 使其形成更稳定的络合物而不与 EDTA 反应; 对于 Cu^{2+} , 可采用硫代硫酸钠将其还原为 Cu^+ 并形成配合物, 从而避免干扰; 对于 Mn^{2+} , 加入盐酸羟胺可以防止其被氧化为更高价态而增强干扰; 当 Zn^{2+} 含量较高时, 由于其与 EDTA 的配合物也很稳定, 可能需要预先通过沉淀、萃取或离子交换等方法进行分离。此外, 在实际操作中, 还需根据水样的具体成分和 pH 条件选择合适的掩蔽剂和滴定条件, 以确保分析结果的可靠性。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

主要仪器: 分析天平 (感量 0.0001 g), 酸度计, 50 mL 酸式滴定管, 250 mL 锥形瓶, 100 mL 容量瓶, 10 mL、20 mL 移液管, 电炉等。

试剂: 乙二胺四乙酸二钠; 基准 ZnO (优级纯, 800℃灼烧至恒重); 铬黑 T 指示剂 (0.5% 乙醇溶

液); 氨-氯化铵缓冲溶液 ($\text{pH}=10$); 盐酸 (1:1); 三乙醇胺 (1:2 水溶液); 盐酸羟胺 (固体); 硫代硫酸钠 (5% 溶液) 等。

3.2 溶液配制

3.2.1 EDTA 标准溶液的配制

准确称取 3.8 g 乙二胺四乙酸二钠, 置于 250 mL 烧杯中, 加 200 mL 蒸馏水, 微热溶解, 冷却后转移至 1000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。转入聚乙烯试剂瓶, 放置 1 ~ 2 天后标定。

3.2.2 缓冲溶液的配制

传统方法: 首先, 精确称取 16.9 克氯化铵, 将其完全溶解于 143 毫升浓氨水中, 制备成稳定的氨性缓冲溶液。接着, 另取一个洁净的烧杯, 准确称取 0.78 克七水合硫酸镁和 1.179 克 EDTA 二钠盐, 共同溶解于 50 毫升蒸馏水中, 使用玻璃棒搅拌至完全溶解^[5]。然后, 向该溶液中加入 2 毫升上述氨性溶液以及少量铬黑 T 指示剂, 此时溶液呈现酒红色, 用标准 EDTA 溶液缓慢滴定, 并持续搅拌, 直至溶液颜色由酒红色转变为纯蓝色, 表明镁离子已被完全络合, 滴定终点到达。最后, 将滴定后的溶液与剩余的氨性溶液倒入 250 毫升容量瓶中, 用蒸馏水多次洗涤烧杯并转移至容量瓶, 定容至 250 毫升刻度线, 充分摇匀备用。

改进方法: 首先, 精确称取 16.9 克氯化铵, 将其逐步加入 143 毫升浓氨水中, 搅拌至完全溶解, 形成均一的氨性溶液。接着, 另取一个烧杯, 准确称取 1.18 克 EDTA 二钠盐和 0.244 克无水氯化镁, 两者物质的量相等以确保化学计量匹配, 共同溶解于 50 毫升蒸馏水中, 搅拌至澄清。然后, 将该溶液直接倒入上述氨性溶液中, 无需额外滴定步骤, 通过预先计算的等物质的量关系直接实现络合。最后, 将混合溶液转移至 250 毫升容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度线, 盖紧瓶塞, 反复倒置摇匀以确保溶液成分均匀分布, 即可直接使用^[6]。

3.3 EDTA 标准溶液的标定

准确称取 0.15 ~ 0.20 g (精确至 0.0001 g) 灼烧恒重的 ZnO, 加 3 mL (1:1) 盐酸微热溶解, 冷却后转移至 250 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。移取 25.00 mL Zn^{2+} 溶液于锥形瓶, 滴加 (1:1) 氨水至刚出现白色沉淀, 加入 10 mL 缓冲溶液、3 滴铬黑 T, 用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色。



记录体积, 平行5次, 同时做空白试验。

3.4 水样总硬度的测定

取自来水样 100.00 mL 于锥形瓶中, 加入 5 mL 缓冲溶液、3 滴铬黑 T, 用 EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色, 记录体积。平行测定 3 次, 计算总硬度。

3.5 干扰实验与加标回收

在已知硬度的水样中, 分别加入一定量的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液, 使各离子浓度达到预设干扰水平, 随后按上述方法测定水样的总硬度, 记录回收率数据。接着, 向水样中加入掩蔽剂 (包括三乙醇胺、硫代硫酸钠和盐酸羟胺), 以评估其对金属离子干扰的抑制效果, 再次测定总硬度, 并计算回收率。通过比较加入掩蔽剂前

后的回收率变化, 分析掩蔽剂在消除 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 干扰方面的有效性。加标回收实验部分: 为验证测定方法的准确性与精密度, 取 100 mL 水样三份, 分别加入钙标准溶液, 使其添加量相当于 5.0、10.0、15.0 mg CaCO_3 的总硬度值, 然后按照标准操作测定水样的总硬度。根据测定结果与加入量, 计算各浓度下的回收率, 以评估方法在实际应用中的可靠性和重复性。

4 结果与讨论

4.1 EDTA 标准溶液的标定结果

五份 ZnO 平行标定的结果如表 1 所示。EDTA 溶液的平均浓度为 0.01005 mol/L, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.48%, 表明标定方法精密度高, 符合滴定分析要求。

表 1 EDTA 标准溶液标定结果

编号	ZnO 质量(g)	滴定体积(mL)	EDTA 浓度(mol/L)	平均值(mol/L)	RSD(%)
1	0.1623	19.86	0.01004		
2	0.1648	20.18	0.01003		
3	0.1586	19.40	0.01005	0.01005	0.48
4	0.1612	19.73	0.01004		
5	0.1635	19.92	0.01009		

4.2 缓冲溶液改进方法的验证

改进方法省去了预滴定步骤, 与传统方法相比配制时间由约 45 分钟缩短至 15 分钟。用两种缓冲溶液分别测定同一自来水样三次, 结果如表 2 所

示。传统方法测定平均值为 156.6 mg/L, 改进方法测定平均值为 156.7 mg/L, 二者相对偏差仅 0.06%。经 t 检验, 在 95% 置信水平下无显著性差异, 说明改进方法可行。

表 2 两种缓冲溶液测定结果比较

方法	测定值(mg/L)			平均值(mg/L)	RSD(%)
	第1次	第2次	第3次		
传统方法	156.8	155.9	157.1	156.6	0.38
改进方法	157.2	156.5	156.3	156.7	0.30

4.3 自来水总硬度测定结果

通过使用改进的缓冲溶液和经过精确标定的 EDTA 溶液, 对实验室采集的自来水样品进行了 5 次独立测定, 具体实验数据记录如表 3 所示。计算得到水样的总硬度平均值为 156.3 mg/L (以 CaCO_3 计), 相对标准偏差 (RSD) 为 0.45%, 这一较低的 RSD 值充分表明该测定方法具有优良的重复性和较高的精密度。参照世界卫生组织 (WHO) 的水质硬度分类标准, 该自来水样品的总硬度值明

确属于硬水范畴, 反映出水中钙镁离子浓度相对较高, 可能在日常生活用水和工业应用中产生一定影响^[7]。

4.4 加标回收实验

加标回收实验的结果详细列于表 4 中。针对四个不同加标水平进行的测试显示, 回收率均维持在 97.6% 至 102.3% 之间, 经计算得出平均回收率为 99.2%。这些数据充分表明该方法的准确度良好, 未检测到明显的系统误差, 验证了实验过程



的可靠性与结果的精确性。

4.5 干扰离子的影响及消除

实验考察了 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 对测定的干扰, 结果见表 5。未加掩蔽剂时, Cu^{2+} 、

Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 均导致回收率明显下降, 且终点变色不敏锐。加入相应掩蔽剂后, 回收率恢复正常, 终点清晰。 Zn^{2+} 的干扰相对较小, 但浓度较高时仍需注意。

表 3 自来水总硬度测定结果

测定次数	水样体积(mL)	滴定体积(mL)	硬度(mg/L)	平均值(mg/L)	RSD(%)
1	100.00	15.56	156.8	156.3	0.45
2	100.00	15.48	156.0		
3	100.00	15.52	156.4		
4	100.00	15.60	157.2		
5	100.00	15.44	155.6		

表 4 加标回收实验结果

本底值(mg)	加标量(mg)	测得总量(mg)	回收率(%)
15.63	5.00	20.51	97.6
15.63	10.00	25.48	98.5
15.63	15.00	30.98	102.3
15.63	20.00	35.42	98.9

表 5 干扰离子及掩蔽效果

干扰离子	加入浓度(mg/L)	未掩蔽回收率(%)	掩蔽剂	掩蔽后回收率(%)
Cu^{2+}	5.0	85.6	硫代硫酸钠	98.7
Fe^{3+}	2.0	82.3	三乙醇胺	97.8
Mn^{2+}	1.5	88.5	盐酸羟胺	98.2
Zn^{2+}	7.0	95.7	—	—

4.6 滴定条件的选择

pH 的影响: 在 $\text{pH}<9$ 时, 终点变色拖长, 结果偏低; $\text{pH}>11$ 时, Mg^{2+} 可能沉淀, 结果偏高。 $\text{pH}=10$ 时终点最敏锐, 结果准确。指示剂用量: 3 ~ 4 滴 0.5% 铬黑 T 为宜, 过少颜色变化不明显, 过多则背景色深, 干扰终点判断。滴定速度: 近终点时应缓慢滴加, 充分振摇, 避免局部过量。

5 结论

本研究以氧化锌为基准物质标定了 EDTA 标准溶液, 标定结果的相对标准偏差为 0.48%, 表明方法精密度良好; 通过对缓冲溶液配制方法的改进, 将氯化镁直接与 EDTA 二钠盐等物质的量混合, 省去了传统方法中的预滴定步骤, 配制时间缩短约 60%, 且测定结果与传统方法无显著差异; 应用该方法测定自来水总硬度, 结果为 156.3 mg/L (以 CaCO_3 计), 加标回收率在 97.6% ~ 102.3% 之间, 方法准确可靠; 同时考察了铜、铁、锰等干

扰离子的影响, 分析了其干扰机理并提出了相应的掩蔽措施。综上所述, 本研究建立的 EDTA 滴定法操作简便、结果准确、经济实用, 缓冲溶液配制方法的改进显著提高了实验效率, 适用于常规水质监测分析。

参考文献:

- [1] 焦利军, 崔文辉, 朱秀娟, 王瀚, 聂龙英. EDTA 法对成县三种水质总硬度的测定研究 [J]. 山东化工. 2020, 49 (04): 93-94
- [2] 池璐, 李子康. 络合滴定法测自来水总硬度指示剂铬黑 T 的选择 [J]. 石化技术, 2018 (03)
- [3] 马晓光, 张曼, 龙梅. 水的总硬度的测定方法对比 [J]. 赤峰学院学报 (自然科学版), 2018 (03)
- [4] 胡艳丽, 张海军, 李晓曼, 余世东, 张自全. EDTA 滴定测定水质钙和镁总量水样稀释后总硬度的计算 [J]. 四川环境, 2015 (01)
- [5] 朱万明, 杨志琼, 苏桂华, 李娜, 姜建容, 彭一萍. 铬



黑 T 指示剂的配制 [J]. 预防医学情报杂志, 2004 (04)

[6] 吴丹, 胡莹露. 实验室研究与探索 EDTA 滴定法测水总硬度 [J]. 实验方法, 2021, 40 (06) : 59-63+123

[7] 王辉, 丁昌华, 赵永梅, 韩靖. 水的总硬度测定实

验改进研究 [J]. 应用化工, 2021 (05)

作者简介: 肖一凡 (2006-), 女, 汉族, 江西赣州人, 福建中医药大学药学院 2024 级药学专业在读本科生, 主要研究方向为药学。