ICS 13.060.50
CCS D51

T/QAS

青 海 省 标 准 化 协 会 团 体 标 准

T/QAS 032—

卤水 钙、镁的测定 电位滴定法

2021－ －发布 2021－ －实施

青海省标准化协会 发 布

前　　言

本文件依据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》规定起草。

本文件由青海省柴达木综合地质矿产勘查院提出。

本文件由青海省标准化协会归口。

本文件起草单位：青海省柴达木综合地质矿产勘查院、青海省地质矿产测试应用中心、青海省盐化工产品质量监督检验中心。

本文件主要起草人：武丽平、袁红战、马成冰、王培艳、郭敏、薛超群、肖玉萍、李海明、包昕民、刘磊。

卤水 钙、镁的测定 电位滴定法

警示：使用本文件的人员应经培训后方能使用。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者应采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了卤水中钙、镁的测定方法。

本文件适用于卤水中钙、镁的测定；本法钙的最低检测量为0.153mg,测定范围3.06mg/L ～200000 mg/L；本法镁的最低检测量为0.112mg,测定范围：2.24mg/L ～200000 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

电位滴定法是根据滴定过程中电池电动势的变化来确定滴定终点的滴定方法。因为钙、镁离子的活度与电极电位之间的关系遵守能斯特方程，当水样中同时放入参比电极和指示电极时即形成一个原电池。在 pH≥12 的强碱性溶液中，钙离子与 Na_2EDTA 形成络合物，随着 Na_2EDTA 标准溶液的不断加入，被测溶液的钙离子浓度也不断变化，指示电极的电位也发生相应变化，在化学计量点附近发生突变，由此确定滴定终点，计算钙离子含量。镁离子在 pH≥12 的强碱性溶液中，生成氢氧化镁沉淀而不参与反应。在 pH=10 的溶液中，钙离子、镁离子均能与 Na_2EDTA 形成络合物，随着 Na_2EDTA 标准溶液的不断加入，钙离子、镁离子浓度逐渐降低，指示电极的电位也发生相应变化，在化学计量点附近发生突变，由此确定滴定终点。用差减法减去钙量，即得镁的含量。

5 干扰及消除

含镁高的样品在滴定钙时，由于形成氢氧化镁沉淀，吸附钙离子，导致结果偏低。可加入糊精阻止沉淀生成，以消除干扰。

当样品中碳酸根、碳酸氢根含量高时，加入碱后将会产生碳酸钙沉淀，应先加稀酸酸化，煮沸除去二氧化碳后再滴定。

锶在 pH≥12 和 pH=10 的条件下，均能与 Na_2EDTA 定量络合，在计算钙含量时需扣去实测的锶含量。钡在 pH≥12 时不能与 Na_2EDTA 定量络合，若含量达到干扰测定时可采取加入定量 SO_4^{2-}使其沉淀（但保留锶与溶液中）的方法，以消除干扰。

铁、铝、铜、锰等元素对测定有影响。当试样中它们的含量达到干扰测定时，可在试样未加氨缓冲溶液前，先加入三乙醇胺溶液（1+1）3mL 使铁铝等离子被络合掩蔽。

6 试剂和材料

除非另有说明，在分析中均使用优级纯试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

6.1 Na_2EDTA 标准溶液（0.025mol/L）：称取乙二胺四乙酸二钠（$Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$）9.3060g 溶解于 1000mL 水中，按 9.1 标定其准确浓度。

6.2 镁标准溶液（0.025mol/L）：称取经 800℃灼烧的高纯氧化镁 （MgO）1.0076g 于 250mL 烧杯中，加水约 25mL，加 20mL（1+1）HCl，搅拌溶解，冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.3 氢氧化铵—氯化铵缓冲溶液（pH=10）：称取 67.5 克 NH_4Cl 溶于 200mL 水中，加入 570mLNH_4OH,用水稀释至 1000mL。

6.4 氢氧化钠溶液（10g/L）。

6.5 糊精溶液（100 g/L）：称取 10.0g 糊精于烧杯中，加入 100mL 水，边搅拌边加热，煮至溶液清亮即可，冷却后使用。

7 仪器设备

7.1 自动电位滴定仪；复合钙离子选择电极；

7.2 加液单元 3 个（20mL 或 50mL）。

8 试样

试样保存在蜡封的聚四氟乙烯瓶中。

9 分析步骤

9.1 Na_2EDTA 溶液的标定

移取 10mL 的镁标准溶液（6.1））四份于 150mL 的烧杯中，加水至 90mL。加入氢氧化铵—氯化铵缓冲溶液（6.3）10mL，用 Na_2EDTA 标准溶液进行电位滴定至终点。同时做空白实验，所用试剂须取自同一试剂瓶。

按公式(1)计算Na_2EDTA标准溶液的浓度：

$$C(Na_2EDTA) = \frac{C(Mg) \times V}{V_1 - V_0} \quad \text{.....(1)}$$

式中：

C（Na_2EDTA）—Na_2EDTA标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

C（Mg）—镁标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

V—所取镁标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_1—滴定镁标准溶液时消耗Na_2EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0—滴定空白溶液时消耗Na_2EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

结果数值修约按照GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》进行。

9.2 样品的测定

9.2.1 钙的测定

取经过适当稀释后的卤水样品 10mL 至 150mL 的烧杯中，加水至 80mL，加入 10mL 糊精溶液（6.5），放入样品盘中，加入 10mL 氢氧化钠溶液（6.4），用 Na_2EDTA 标准溶液进行电位滴定至终点，同时做空白实验。

9.2.2 镁的测定

取经过适当稀释后的卤水样品 10mL 至 150mL 的烧杯中，加水至 80mL，放入样品盘中，加入氢氧化铵—氯化铵缓冲溶液（6.3）10mL，用 Na_2EDTA 标准溶液进行电位滴定至终点，同时做空白实验。

10 数据处理

根据样品滴定体积，按公式（2）、公式（3）计算样品中钙、镁的浓度：

$$\rho(Ca)=\frac{C\times(V_1-V_0)\times 40.08}{V}\times N \quad\text{.....(2)}$$

式中：

ρ（Ca）—样品中钙的浓度，单位为克每升（g/L）；

C—Na_2EDTA标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

V_1—滴定钙时消耗Na_2EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0—滴定空白时消耗Na_2EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V—所取样品体积，单位为毫升（mL）；

40.08—钙离子的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

N—稀释倍数。

$$\rho(Mg)=\frac{C\times(V_1-V_0)\times 24.305}{V}\times N-\rho(Ca)\times 0.6064 \quad\text{.....(3)}$$

式中：

ρ（Mg）—样品中钙的浓度，单位为克每升（g/L）；

C—Na_2EDTA标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

V_1—滴定钙镁合量时消耗Na_2EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0—滴定空白时消耗Na_2EDTA标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V—所取样品体积，单位为毫升（mL）；

24.305—镁离子的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

N—稀释倍数。

ρ（Ca）—样品中钙的浓度，单位为克每升（g/L）；

0.6064—钙换算为镁的换算因数。

结果数值修约按照GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》进行。

11 质量控制

11.1 准确度控制

同类型试样，每一批次试样数在10个以下时，取至少一个加标回收试样，10个以上试样时，加标回收试样数比例10%。试样中待测组分的加标回收率控制在90%～110%，超出此范围判定为不合格。加标回收率按公式（2）计算：

$$P=\frac{X_1-X_0}{X}\times 100\% \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

P—回收率，%；

X_1—加标试样测定值，mg/L；

X_0—试样测定值，mg/L；

X—加标量，mg/L。

11.2 精密度控制

每一批试样随机抽取10%的试样作为检查分析样。一批少于10个试样，取至少一个检查分析样。重复分析相对偏差允许限依据公式（3）计算：

$$Y=11CX^{-0.28} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

Y—重复分析相对偏差允许限，%；

C—重复分析相对偏差允许限系数，参照DZ/T 0130取C=1.5；

X—各组分分析结果的浓度值，mg/L；

重复分析结果的相对偏差依据相应的重复分析相对偏差允许限判断，小于等于重复分析相对偏差允许限时，为合格；大于重复分析相对偏差允许限时，为不合格。

12 废物处理

实验过程中产生的废渣和废液，应置于密闭容器中分类保管，并送有资质的单位无害化处理。