

水质中总硬度的检测方法

曲健伟^{1*}, 李秀娟¹, 陈志强¹, 王丹慧², 王佳², 智丽慧²,
王丹², 腾云¹, 陈启慧¹

(1. 蒙牛乳业(乌兰浩特)有限责任公司, 乌兰浩特 137400;
2. 内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司, 呼和浩特 010000)

摘要: 目的 建立快速检测水质总硬度的检测方法。**方法** 基于工厂实际生产需求, 采用快速试纸条方法对工厂内使用的配料用水、清洗用水、源水的总硬度进行检测, 并通过方法优劣性分析、适用性验证、准确性验证、精密度验证等维度进行分析总结, 同时与国标方法进行结果差异对比。**结果** 通过对 4 个维度的实验证明, 快速试纸条法检测结果与国标方法对比无显著差异。**结论** 本研究中试纸条快速检测方法, 可以满足生产过程中配料用水、清洗用水、源水的质量检测。

关键词: 水质; 总硬度; 试纸条

Test method for total hardness in water

QU Jian-Wei^{1*}, LI Xiu-Juan¹, CHEN Zhi-Qiang², WANG Dan-Hui², WANG Jia²,
ZHI Li-Hui², WANG Dan², TENG Yun², CHEN Qi-Hui²

(1. Mengniu Dairy (Ulan Hot) Co., Ltd., Ulan Hot 137400, China;
2. Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co., Ltd., Hohhot 010000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid test method for detecting the total hardness of water quality. **Methods** Based on the actual production requirements of the factory, the total hardness of the water used for batching, cleaning and source in the factory was measured by the rapid strip test method, the method was analyzed and summarized through the advantages and disadvantages analysis, applicability verification, accuracy verification and precision verification, and the results were compared with the national standard method. **Results** There was no significant difference between the rapid strip method and the national standard method by the verification of the four dimensional experiments. **Conclusion** The rapid strip test method in this study can meet the quality test of batching water, cleaning water and source water in the production process.

KEY WORDS: water quality; total hardness; test strip

1 引言

水的硬度, 通常是指水沉淀肥皂能力大小的程度。科学地讲, 是指水中钙离子和镁离子等矿物质的含量, 水的硬度不是平衡不变的, 地区不同, 水质不一, 其硬度也各有差异^[1]。生活饮用水的硬度过高会形成白色水垢, 影响

水的适用性, 对人体健康、食物加工都会有一定的影响, 还可能会引起胃肠功能性紊乱, 饮用水的硬度过高或过低都不利于人体健康^[2]。硬度是监测水质的重要指标, 因此测定和改善饮用水硬度, 对人们的健康生活具有重要的价值和意义^[2]。

水的硬度是源于碱性稀土成分, 包含钙、镁、锶、钡

*通讯作者: 曲健伟, 技术员, 主要研究方向为乳品检测。E-mail: qujianwei@mengniu.cn

*Corresponding author: QU Jian-Wei, Technician, Mengniu Dairy (Ulan Hot) Co., Ltd., Ulan Hot 137400, China. E-mail: qujianwei@mengniu.cn

等。由于锶、钡等成分在水中只有痕量存在,因此总硬度测定为所有的钙离子 Ca^{2+} 和镁离子 Mg^{2+} 的总和。国标 GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标》方法中对水样中的钙、镁离子与铬黑 T 指示剂形成紫红色的螯合物,这些螯合物的不稳定常数大于乙二胺四乙酸钙和镁螯合物的不稳定常数^[3]。水的硬度单位以钙或其化合物氧化钙 ($1^\circ\text{d}\square 10\text{ mg/L CaO}$) 碳酸钙 ($1^\circ\text{e}\square 14.25\text{ mg/L CaCO}_3$; $1^\circ\text{f}\square 10\text{ mg/L CaCO}_3$) 来定义,并将镁离子作为钙离子合并计算。

试纸条方法检测水质总硬度:适用于地下水、地表水、生活饮用水、矿泉水等水质中总硬度的检测。下表为国家质量标准中各类水质中总硬度指标限量标准:

如表 1 可见:GB 14481-2013《食品安全国家标准 食品生产通用卫生规范》^[10]中 5.1.1.2 中规定食品加工用水的水质应符合 GB 5749-2006^[7]的规定,结合以上的各类水质中总硬度的限量标准,试纸条法检测总硬度的检测范围为 55~375 mg/L,能够满足水质的检测需求。

试纸条方法检测硬度的原理:在绿色指示剂存在环境下,硬度离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 首先与 Titriplex® III(乙二胺四乙酸二钠盐)生成稳定的无色络合物,而剩余的过量钙镁离子会和试纸条反应区的绿色指示剂反应生成红色的化合物,试纸条各反应区块浸渍了不同量的 Titriplex® III,会按水中钙镁离子的含量显示红色或绿色。因此可以根据各反应块的颜色进行目视比较半定量测定水的硬度。

乳制品生产使用水中总硬度检测的方法为 GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标》^[3]中 7 硬度,检测步骤复杂,需要检测时间在 20~35 min。因此本研究使用快速试纸条法检测水质总硬度,旨在

建立一种操作简便、快速分析的检测方法,为有效监控水质中硬度的指标检测提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器设备与耗材

AL204 万分之一电子天平、FE20 酸度计[梅特勒托利多仪器(上海)有限公司];水质总硬度试纸条(北京希凯创新科技有限公司)。

2.2 试剂

氢氧化钠[分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司];盐酸[优级纯,福晨(天津)化学试剂有限公司];碳酸钙[基准试剂,福晨(天津)化学试剂有限公司]。

(1)碳酸钙(1000 $\mu\text{g/mL}$):称取碳酸钙药品 0.2 g 用水定容至 200 mL。如配制加标样品浓度为 30 mg/L:吸取碳酸钙(1000 $\mu\text{g/mL}$)3 mL 定容至 100 mL 容量瓶中用于检测。

(2)氢氧化钠溶液(1 mol/L):配制方法可参照 GB/T 5750.1-2006《生活饮用水标准检测方法总则》^[11]中 5.5 条款要求。用于调节样品 PH 值。

(3)盐酸溶液(1 mol/L):配制方法可参照 GB/T 5750.1-2006《生活饮用水标准检测方法总则》^[11]中 5.5 条款要求。用于调节样品 PH 值。

以上药品配置过程中涉及的水溶剂符合 GB/T 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》^[12]中三级水的标准。

2.3 实验方法

2.3.1 操作步骤

需要将待检样品的温度控制在 15~30 $^\circ\text{C}$ 之间,将试纸条全部反应区浸入待检样品中持续 1 s(不可使用流动水)甩掉多余液体。

表 1 各类水质中总硬度指标限量标准

Table 1 Limitation standard of total hardness index in various water quality

序号	水质类型	级别	国家标准依据	总硬度(以 CaCO_3 计)限量值/(mg/L)
1	饮用净水水质标准	/	CJ 94-2005 ^[4]	300
2	生活饮用水水源水质标准	一级	CJ 3020-1993 ^[5]	≤ 350
		二级	CJ 3020-1993 ^[5]	≤ 450
3	城市供水水质标准	/	CJ/T 206-2005 ^[6]	450
4	生活饮用水卫生标准	/	GB 5749-2006 ^[7]	450
5	小型集中式供水和分散式供水	/	GB 5749-2006 ^[7]	550
		I类	GB/T 14848-2017 ^[8]	≤ 150
		II类	GB/T 14848-2017 ^[8]	≤ 300
		III类	GB/T 14848-2017 ^[8]	≤ 450
		IV类	GB/T 14848-2017 ^[8]	≤ 650
6	地下水质量标准	V类	GB/T 14848-2017 ^[8]	> 650
		/	HG/T 3923-2007 ^[9]	≤ 700

2.3.2 检测过程中的注意事项

(1)取出试纸时请勿接触试纸反应端,以免污染试纸,影响检测结果;

(2)使用后请立即紧闭试纸条容器;

(3)在达到规定 1 min 反应时间后,反应区颜色可能继续发生变化,该变化不可计入测量结果^[8];

(4)如样品 PH 值未达到 5~8 之间^[13],需要用 1 mol/L 氢氧化钠溶液或盐酸溶液对样品的 PH 值进行调节。因水样 PH 值过高、过低都会所形成的络合物形成影响,导致测定结果的准确性^[14]。

(5)方法操作中使用的水建议为三级水或以上的水,以避免水中硬度对结果带来影响^[15]。

2.3.3 结果判定

静置 1 min 后,将反应区块的颜色与下方图 1 中的比色卡进行比对,若样品试纸条反应区颜色全部为绿色,则水质总硬度结果 < 55 mg/L(以 CaCO₃ 计),若试纸条反应区有一个颜色变为红色,则水质总硬度结果 > 70 mg/L,以此类推,按照试纸条比色卡进行对照,判定样品检测结果。

3 结果与分析

3.1 快速试纸条与国标方法的优劣势分析

如表 2 可见,通过快速检测方法与国标方法对比,国标检测方法存在检测步骤复杂、使用的药品种类多、检测周期长。测定实验易受到缓冲溶液、滴定速度、水样温度、pH 值、试剂配置等诸多因素的影响,导致检测结果不确定,影响到测定的实际效果^[14]。快速检测方法操作步骤简便、对人体危害小、反应灵敏、仅检测 1 min 即可出具结果。

3.2 快速试纸条适用性验证

选取 5 组生产乳制品过程中使用的配料用水、清洗用水、源水,以国标方法的检测结果为对照,对快速试纸条方法进行适用性的验证。如表 3 可见,当国标检测结果低于 55 mg/L 时,试纸条检测结果均为 < 55 mg/L,当国标检测结果 > 125 mg/L 时,试纸条检测结果均为 125~250 mg/L,国标检测结果与试纸条检测结果相吻合,试纸条法能够满足乳制品生产过程中配料用水、清洗用水、源水中总硬度指标的检测。

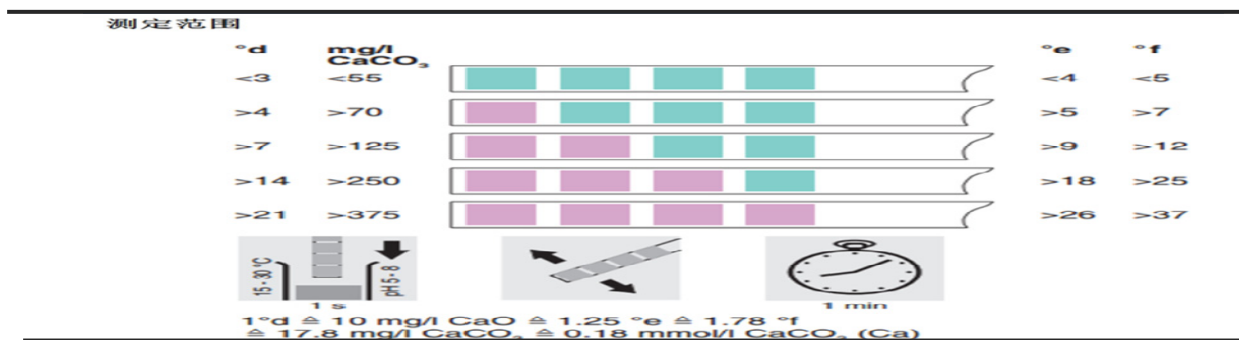


图 1 总硬度试纸条法标准色判定卡

Fig.1 Standard color card for total hardness test strip method

表 2 两种方法优劣势分析

Table 2 Analysis of advantages and disadvantages of 2 kinds of methods

类别	快速检测方法	快速检测方法	国标检测方法
优劣势分析	操作简便	试纸条插入待处理的水样中即可完成检测	操作复杂 吸取 50 mL 水样置于 150 mL 锥形瓶中,加入 1~2 mL 缓冲溶液,5 滴铬黑 T 指示剂,立即用乙二胺四乙酸二钠标准溶液从紫红色转变为纯蓝色为止,同时做空白,参与计算
	药品种类少	盐酸、氢氧化钠、快速试纸条	药品种类多 氯化铵、氨水、硫酸镁、乙二胺四乙酸二钠、铬黑 T 指示剂、盐酸、95%乙醇、锌粒、乙二胺四乙酸二钠标准溶液
	检测周期短	1 min	检测周期长 检测时间: 20~35 min 药品标定时间: 2 h 左右
	反应灵敏	试纸条插进入水中 1 min, 即可出具结果	反应灵敏 使用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至纯蓝色
	用途广泛	适用于地下水、地表水、生活饮用水、矿泉水等水质	用途广泛 适用于生活饮用水及其水源水
	准确可靠	半定量检测: 能够作为初筛方法使用	准确可靠 定量检测: 出具具体检测数值
	影响因素	少	影响因素多

3.3 快速试纸条准确性验证

以实验室三级水为本底, 选取 16 组不同浓度的加标样品, 分别依据 GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标》^[3]和快速试纸条的检测方法进行方法对比试验。如表 4 可见, 根据以上检测结果显示, 快速试纸条法与国标方法的检测结果相接近。

3.4 快速试纸条精密度验证

选取 5 组不同浓度的加标样品, 在同一环境条件下采用快速检测方法进行精密度试验检测。如表 5 可见, 采用快速检测方法分别对浓度点 50、70、130、250、380 mg/L 的样品连续重复检测 5 次, 精密度检测结果一致。

表 3 试纸条适用性检测数据
Table 3 Suitability test data of test strip

样品类别	国标检测结果/(mg/L)	试纸条检测结果/(mg/L)	试纸条检测图片
配料用水	8.4	< 55	
清洗用水	35.6	< 55	
清洗用水	48.2	< 55	
源水	170.2	125~250	
源水	171.3	125~250	

表 4 国标方法与快速检测方法的对比数据
Table 4 Comparison data between national standard method and rapid detection method

加标浓度/(mg/L)	国标结果/(mg/L)	试纸条结果/(mg/L)	试纸条检测图片	加标浓度/(mg/L)	国标结果/(mg/L)	试纸条结果/(mg/L)	试纸条检测图片
50	55.4	> 55		160	165.2	125~250	
55	56.1	> 55		170	174.4	125~250	
60	63.4	> 55		260	262.6	250~375	
70	67.7	70~125		275	277	250~375	
80	80.5	70~125		375	370.4	> 375	
110	113.9	125~250		380	383.7	> 375	
125	129.4	125~250		400	401.1	> 375	
130	129.3	125~250		450	454.5	> 375	

表 5 试纸条精密度实验数据
Table 5 Precision test data of test strip

样品浓度/(mg/L)	国标结果/(mg/L)	试纸条精密度结果(mg/L)	试纸条检测图片	样品浓度/(mg/L)	国标结果/(mg/L)	试纸条精密度结果(mg/L)	试纸条检测图片
50	55.4	>55		130	129.3	125~250	
		>55				125~250	
		>55				125~250	
		>55				125~250	
		>55				125~250	
70	67.7	>55		250	248.3	250~375	
		>55				250~375	
		>55				250~375	
		>55				250~375	
		>55				250~375	
380	383.7	>375		380	383.7	>375	
		>375				>375	
		>375				>375	

4 结论与讨论

水质总硬度的检测,是水质分析的一项重要工作,在水质各项指标中,适宜的总硬度是健康水的重要部分,其值过高或过低都将对健康造成危害^[16]。硬度过高的水如果应用于工业,会对管道、锅炉、水泵设施造成破坏,大量结垢会影响热传导,严重了会带来爆炸的危险;硬度大的水如果应用于生活用水特别是饮用水,则会引起肠胃不适,影响健康^[17]。本研究采用快速方法进行水质中总硬度的检测,采用方法优劣性、适用性验证、准确性验证、精密密度验证共计 4 个维度进行测试对比,试纸条快速检测方法可以满足生产过程中配料用水、清洗用水、源水的检测。

试纸条快速检测方法为半定量快速检测方法,检测范围为 55~375 mg/L。可以作为水质总硬度检测的初步筛选方法,当出现检测结果异常时,需严格执行国标方法。

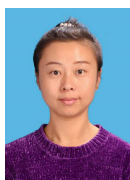
在适用性、准确性、精密密度验证结果均符合的前提下,与 GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标》^[3]进行比较,本研究使用快速试纸条法检测水质总硬度只需要 1 min,方法反应灵敏、操作简便、快速分析、检测周期短。在提升检测工作效率的同时,也缩短了下一道生产工序的检测时间。

参考文献

- [1] 王玉. 水的硬度与健康[J]. 金属世界, 1995, (5): 27.
Wang Yu. Hardness and health of water [J]. Metal World, 1995, (5): 27.
- [2] 翟晓萍. 饮用水硬度测定和改善方法研究[J]. 化工管理, 2019, (27): 35-36.
Zhai XP. Determination and improvement of drinking water hardness [J]. Chem Manag, 2019, (27): 35-36.
- [3] GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标[S].
GB/T 5750.4-2006 Standard test methods for drinking water sensory properties and physical indicators [S].
- [4] CJ 94-2005 饮用纯净水水质标准[S].
CJ 94-2005 Water quality standards for purified drinking water [S].
- [5] CJ 3020-1993 生活饮用水水源水质标准[S].
CJ 3020-1993 Water quality standards for drinking water sources [S].
- [6] CJ/T 206-2005《城市供水水质标准》[S].
CJ/T 206-2005 Water quality standards for urban water supply [S].
- [7] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Hygienic standard for drinking water [S].
- [8] GB/T 14848-2017 地下水质量标准[S].
- [9] HG/T 3923-2007 循环冷却水用再生水水质标准[S].
HG/T 3923-2007 Water quality standard for recycled cooling water [S].
- [10] GB 14481-2013 食品安全国家标准 食品生产通用卫生规范[S].
GB 14481-2013 National food safety standard-General hygiene code for food production [S].
- [11] GB/T 5750.1-2006 生活饮用水标准检测方法总则[S].
GB/T 5750.1-2006 General rules for standard test methods of drinking water [S].
- [12] GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法[S].
GB/T 6682-2008 Specification and test method of water for analytical laboratory [S].
- [13] 叶玲, 于成宝. 关于测定水中总硬度的分析[J]. 污染防治技术, 2016, 29(5): 51-52.
Ye L, Yu CB. Analysis on determination of total hardness of water [J]. Pollu Prev Control Technol, 2016, 29(5): 51-52.
- [14] 赵艳. 乙二胺四乙酸二钠测定饮用水中硬度影响因素及注意事项[J]. 现代食品, 2019, (19): 138-141.
Zhao Y. Factors affecting the determination of hardness in drinking water by ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt and points for attention [J]. J Mod Food, 2019, (19): 138-141.
- [15] 金珠, 夏飞飞, 王丹慧, 等. 水质总硬度的定性检测方法[J]. 硅谷, 2013, 5(1): 210.
Jin Z, Xia FF, Wang DH, *et al.* Qualitative test method of total hardness of water quality [J]. Silicon Val, 2013, 5(1): 210.
- [16] 赵莉, 周篇篇, 刘波, 等. 饮用水硬度对口感及人体健康的影响[J]. 城镇供水, 2019, (5): 45-50.
Zhao L, Zhou PP, Liu B, *et al.* Effects of hardness of drinking water on taste and Human Health [J]. City Town Water Supply, 2019, (5): 45-50.
- [17] 张明芊. EDTA 滴定法测定水硬度的影响因素探析[J]. 齐鲁石油化工, 2018, 46(3): 237-240.
Zhang MQ. Discussion on the influence factors in EDTA titration determination of water hardness [J]. Qilu Petrochem Technol, 2018, 46(3): 237-240.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



曲健伟, 技术员, 主要研究方向为乳品检测。

E-mail: qujianwei@mengniu.cn