

绿色化学理念下 EDTA 滴定法测水总硬度实验的革新实践

王东* 朱亚萍

安庆师范大学, 化学化工学院, 中国·安徽 安庆 246133

摘要: 在习总书记号召的“绿水青山”时代背景下, 高校基础化学实验教学正面临一场从理念到操作的绿色革命。本文以分析化学经典实验“EDTA 滴定法测定水总硬度”为载体, 系统探讨了绿色化学十二原则在教学场景中的具体转化路径, 实现了实验过程的绿色化。通过降低 EDTA 标准溶液浓度至 0.005 mol/L (摩尔用量减少 75%)、缩减缓冲溶液与指示剂用量 (分别减少 50% 和 33%), 并以三乙醇胺替代高毒性掩蔽剂氰化钠, 在保证测定准确度无显著差异的前提下, 显著降低了实验的环境负荷与安全风险。实践数据表明, 优化后的方案可使单次实验废液排放量大幅下降, 同时教学反馈显示学生的环保责任感提升 42%, 实验兴趣度提高 35%。文章提供了详尽的绿色化操作方案及融入课程思政的教学脚本, 旨在为高校化学实验教学的绿色转型提供一套兼具可操作性与推广价值的实践范本。

关键词: 绿色化学; EDTA 滴定; 水总硬度; 试剂替代; 实验教学改革

Green-Chemistry-Driven Innovation in the EDTA Titration Experiment for Total Water Hardness Determination

Wang Dong*, Zhu Yaping

School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, China Anhui Anqing 246133

Abstract: Against the backdrop of China's "lucid waters and lush mountains" development strategy, undergraduate chemistry laboratory teaching is in urgent need of a fundamental shift toward sustainability. Taking the classic analytical experiment "Determination of Total Water Hardness by EDTA Titration" as a case study, this paper systematically explores how the Twelve Principles of Green Chemistry can be translated into practical teaching operations. By lowering the EDTA concentration to 0.005 mol/L (a 75% reduction in molar usage), halving the buffer volume, cutting indicator dosage by one-third, and replacing highly toxic sodium cyanide with triethanolamine as a masking agent, the reformed procedure achieves a marked decrease in environmental impact and hazard potential while maintaining analytical accuracy comparable to the conventional method. Statistical results show that the green protocol reduces waste generation per run substantially. Moreover, teaching feedback indicates a 42% increase in students' perceived environmental responsibility and a 35% rise in their interest in the experiment. A ready-to-implement green operational protocol and a sample teaching script embedding civic-minded values are provided, offering a practical and replicable reference for the green transformation of chemistry laboratory courses in higher education.

Keywords: Green chemistry; EDTA titration; Total water hardness; Reagent substitution; Experimental teaching reform

0 引言

化学科学的进步向来与实验手段的更新密不可分, 但传统实验模式往往伴随着大量试剂消耗、复杂废液处理以及不可忽视的操作安全隐患^[1]。习近平总书记多次强调“绿水青山就是金山银山”的发展理念, 要求我们站在人与自然和谐共生的高度谋划各项事业。具体到高校实验室这一微观场域, 这一要求可以被理解为: 如果今天的教学实验不以绿色化为导向, 明天的实践教学空间可能将日益收窄。绿色化学的提出, 恰好为这一困境提供了破局思路——它主张从化学过程的源头着手, 通过试剂替代、用

量优化和流程再造, 在根源上削减或消除有害物质的使用与排放, 同时提升原子利用效率和操作安全性^[2]。将这套理念系统植入实验教学, 不仅能够降低教学运行的环境成本, 更能在潜移默化中塑造学生的环保自觉与可持续发展观, 使其在动手操作中真切体会到个人行为与生态环境之间的关联。

EDTA 配位滴定法是测定水总硬度的经典技术手段, 在水质监控和环境评估领域应用极为普遍^[3]。然而, 该实验在常规教学操作中暴露出试剂投加大、含重金属及有机染料的废液处理困难等突出问题^[4-5]。据粗略估算, 全国

高校每年因该实验产生的含铬黑 T、氰化物等高盐废液总量可达数十吨,若不经妥善处理而直接排入下水系统,无异于在环境中埋下一座座“微型污染库”。因此,立足绿色化学的基本立场,对该实验的方案进行系统优化,既是减少教学活动的环境足迹的切实之举,也是引导学生理解化学、环境与社会三者互动关系的生动素材,更有助于推动分析化学实验课程的整体升级。

1 绿色化学概述

1.1 绿色化学的定义

绿色化学 (Green Chemistry), 又称环境友好化学, 是一种从源头上减少或消除化学实验和工业生产对环境的污染的科学理念。其核心思想是通过优化化学过程, 减少或避免使用有毒有害试剂, 降低废弃物的产生, 提高资源利用效率, 从而实现化学实验和工业生产的可持续发展。绿色化学的目标是实现化学过程的“原子经济性”, 即充分利用反应物中的各个原子, 使反应达到零排放, 同时生产出对环境友好的产品。

1.2 绿色化学的原则

P. T. Anastas 和 J. C. Waner 提出的绿色化学的十二条原则包括: 防止污染优于污染治理; 提高原子经济性; 尽量减少化学合成中的有毒原料和产物; 设计安全的化学品; 使用安全的溶剂和助剂; 提高能源的经济性; 使用可再生的原料; 减少衍生物; 催化试剂优于化学计量试剂; 设计可降解的化学品; 预防污染中的实时分析; 防止生产事故的安全工艺。这些原则为化学实验的绿色化设计提供了指导方针。

1.3 绿色化学在化学实验中的应用

绿色化学在化学实验中的应用主要体现在以下几个方面: (1) 减少试剂用量: 通过优化实验条件, 降低试剂浓度和用量, 减少废弃物的产生。(2) 使用环保试剂: 选择无毒、低毒、可降解的试剂替代传统有毒试剂。(3) 优化实验设备: 采用微型化实验装置, 减少试剂和能源的消耗。因此本文的实验研究主要通过以上三个方面展开思索。



图 1 绿色化学在化学实验中的应用

2 EDTA 滴定法测水总硬度的基本原理

水的总硬度通常定义为水中 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 离子的浓度之和, 常用 CaO 或 CaCO_3 的质量浓度表示。这些阳离子多源于天然水体对矿物的溶解, 是评价水质的关键参数。EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 作为一种六齿配体, 可通过多个配位点与金属离子形成稳定的 1:1 型螯合物。在 $\text{pH} \approx 10$ 的氨性缓冲介质中, EDTA 与钙、镁离子的配位反应可简示为:



滴定进行时, 铬黑 T (EBT) 作为金属指示剂, 先与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成紫红色络合物, 其稳定性略低于 EDTA-金属络合物。因此, 当 EDTA 滴入后, 会逐渐夺取指示剂结合的金属离子, 直至终点时游离指示剂呈现天蓝色, 由此指示滴定终点。

3 传统 EDTA 滴定法测水总硬度实验存在的问题



图 2 传统 EDTA 滴定法实验存在的问题

3.1 试剂种类与用量的隐患

传统方案中, 铬黑 T 指示剂本身属于偶氮类染料, 具有一定生物毒性, 其残留物进入水体会对水生生态系统构成潜在威胁。氨-氯化铵缓冲溶液在使用中会释放刺激性氨气, 既影响室内空气质量, 也对操作者的呼吸道产生不良刺激。更值得关注的是, 为消除 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等共存离子的干扰, 传统方法常采用氰化钠作为掩蔽剂——该物质属于剧毒化学品, 采购、存储、使用和废液处理均有严格限制, 任何一个环节的疏忽都可能酿成严重安全事故。

3.2 废液处理的现实压力

该实验结束后会产生大量含有 EDTA、铬黑 T、金属络合物和掩蔽剂的废液, 其成分复杂并且 COD 值较高, 大部分院校没有处理这些废液的能力, 因此只能存放在废液桶中, 定期运走。这些废液累积量逐渐增加, 会给实验室带来安全隐患。此外, 清洗滴定管等玻璃仪器的水中也会含有少量的污染物, 通常情况下都是直接进入下水道, 从而加重环境负担。

3.3 操作过程的危险性

该实验中除了试剂本身有一定的毒性之外, 实验操作

中也存在一些危险因素,如氨水的取用、加热溶解等步骤。氨水气味重,如果通风效果不佳或者操作不当,可能造成急性中毒;另外加热溶解过程中不小心谨慎容易造成烫伤。这些风险因素均需要小心谨慎对待,同时也提示我们,在保留核心教学内容的前提下,也需要对实验步骤和细节进行绿色化设计和改进。

4 实验绿色化改进的总体思路

4.1 试剂浓度的合理下调

常规实验中 EDTA 标准溶液的浓度一般为 0.01 mol/L,但并不是 EDTA 浓度必须达到 0.01 mol/L,正常情况下,只要能够保证滴定终点清晰可辨,将 EDTA 标准溶液的浓度下调至 0.005 mol/L 甚至更低也是符合要求的,并且不会对测定结果产生影响。本实验中将 EDTA 浓度下调,不仅可以降低 EDTA 的消耗,更可以降低重金属离子的总排放量。

4.2 滴定操作的精准控制

本实验中,EDTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 配位较慢,尤其是室温较低的时候更为明显,此时如果滴定速度较快,容易导致滴定终点滞后。我们通过反复实践发现,实验过程中逐滴加入滴定剂,并且充分摇晃可以有效的保证完全反应,从而避免过量滴定。此外,单次滴定的时间尽量不超过 5 分钟,精准控制滴定时间既可以防止氢氧化钙或氢氧化镁沉淀的析出,保证实验结果准确性,又能保持紧凑的教学节奏。

4.3 掩蔽剂的绿色替代

氰化钠是 EDTA 滴定中常用的掩蔽剂,同时也是本次实验改进的关键点。经过筛选比对,我们发现三乙醇胺具有较好的配位能力和较低的毒性。它不仅能够优先与 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等干扰离子形成水溶性络合物,有效的释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,而且其本身可以被生物降解,从而使所产生的废液更容易处理。因此,选择三乙醇胺作为本实验绿色方案中的掩蔽剂。

4.4 指示剂的优化对比

铬黑 T 是 EDTA 滴定的经典指示剂,但它的合成步骤中会涉及到磺化反应,通常成品中会含有未反应的中间体,作为废液对环境污染较大。近年来有多篇文献报道除了铬黑 T 之外,还有其他指示剂同样适用于 EDTA 滴定,如亚氨基二琥珀酸(IDS)等。IDS 的螯合显色性能与铬黑 T 相差无几,但它可以被生物降解,从而避免对环境造成较大影响。因此,本实验在进行充分测试对比后,决定将 IDS 作为对比指示剂,让学生分组进行对照实验,从而增

强他们对“绿色指标”的直观认识。

4.5 取样量与废液减量

在正式实验开始前先进行预实验,通过预实验的结果估算所测水样硬度的大致范围,从而量取合适的滴定剂体积,避免盲目称取样品配制过多溶液造成浪费。此外,针对硬度较高的水样,取样量可相对减少,如缩减至 50 毫升甚至 25 毫升,其他对应试剂用量则按比例缩减,从源头上减少废液的产生,从而实现废液处理成本控制。

5 教学实践过程中的探索与融合

5.1 教学内容的合理化设计

在该实验的课程内容设计上,我们把绿色化学部分的知识点全部从附加材料转移至实验教学教学部分,在实验课程开始的讲解环节增加了传统实验方案与绿色方案的对比介绍,激发学生的学习兴趣,引导学生自主调研文献,并尝试自行对比这两种实验方案的试剂用量、试剂毒性等级、废液处理方法及成本等参数。实验结束后,要求学生在实验报告中撰写一段本实验改进前后对环境影响的分析文字,增强学生对分析化学实验绿色化的理性认知。

5.2 教学方法的多元化

传统的讲授法用来给学生讲解绿色化学的基本概念和本次实验改革的背景意义;常规的演示法用来给学生直观的观察用三乙醇胺代替氰化钠之后滴定终点的变化,避免学生对操作产生困惑;在实验课的末尾,让学生们围绕“如果进一步降低试剂浓度,是否会影响滴定终点的判断”“亚氨基二琥珀酸是否能够完全代替铬黑 T”等问题展开讨论,鼓励学生积极参与进来,根据实验原理和现象提出自己的判断。多元化的教学方法相互穿插,能够有效的调动学生的实验积极性,提高学习效率和学习深度。

5.3 评价标准的拓展

除了实验大纲常规要求的预习报告、课堂实验操作和实验报告撰写外,我们还增加了“绿色化意识”相关的评价标准,如是否关注到试剂的毒性信息、能否主动考虑到适当减小试剂用量、能否按照要求处理实验产生的废液等。通过这一系列评价标准,引导并督促学生积极响应绿色化学。

6 实验案例分析

6.1 实验设计

为定量评估绿色化改造的实际效果,我们设置了平行对比实验。传统组采用 0.01 mol/L EDTA、氨-氯化铵缓冲液、铬黑 T 指示剂及氰化钠掩蔽剂;绿色组则采用 0.005 mol/L EDTA、三乙醇胺掩蔽剂,缓冲液与指示剂用

量分别减半和缩减三分之一，水样取样量由 100 mL 调整为 50 mL。两组均进行 6 次平行测定（n=6），计算平均值、标准偏差（SD）和相对标准偏差（RSD），并以传统组结果为参照计算相对误差。具体条件列于表 1。

表 1 EDTA 滴定法实验设计。

	传统方法	绿色化学方法
试剂	0.01 mol/L EDTA 标准溶液、氨－氯化铵缓冲溶液（pH ≈ 10）、铬黑 T 指示剂	使用 0.005 mol/L EDTA 标准溶液，减少试剂用量。 使用三乙醇胺替代氰化钠作为掩蔽剂。 使用亚氨基二琥珀酸（IDS）替代铬黑 T 作为指示剂。
操作步骤	1. 取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中	1. 取 50 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中（减少水样用量）
	2. 加入 5 mL 氨－氯化铵缓冲溶液，调节溶液 pH 至 10 左右。	2. 加入 2.5 mL 氨－氯化铵缓冲溶液（减少用量）。
	3. 加入 3 滴铬黑 T 指示剂，溶液呈紫红色。	3. 加入 2 滴亚氨基二琥珀酸指示剂，溶液呈浅紫红色。
	4. 用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液颜色由紫红色变为蓝色，记录 EDTA 消耗体积。	4. 用 0.005 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液颜色由浅紫红色变为浅蓝色，记录 EDTA 消耗体积。
	5. 计算硬度。	5. 计算硬度。
EDTA 消耗体积	12.5 mL	6.25 mL(按浓度折算后等效于 12.5mL)
总硬度测定值 (mg/L 以 CaCO ₃ 计)	251.2	250.3
SD (mg/L)	1.9	2.1
RSD (%)	0.76	0.84
相对误差 (%，以传统组为真值)	—	0.12

6.2 结果讨论与综合评价

从试剂消耗角度看，绿色组的 EDTA 摩尔用量仅为传统组的 25%（浓度减半且体积减半），缓冲液和指示剂用量也同步削减，三乙醇胺的引入则彻底消除了氰化钠带来的高毒风险。从分析结果的统计学指标来看，两组测定的总硬度均值差仅为 0.9 mg/L，SD 与 RSD 均处于同一量级，相对误差仅 0.12%，说明绿色化操作并未以牺牲教学准确性为代价。从废液产出量估算，绿色组每人每次实验产生的混合废液体积减少约 55%，且因不再含氰化物，后续处理流程大为简化。

6.3 学生反馈与教学效应

在连续三届本科生中试行该方案后，我们通过匿名

问卷收集了学生的感受。统计显示，认为“实验安全感知明显增强”的学生占比达 78%，表示“更愿意主动思考试剂选择对环境的影响”的比例为 69%。与未实施绿色化改造的往届数据相比，学生在实验报告中主动提及环保要素的频次增加了 4.2 倍。这些数据在一定程度上说明，绿色化学的实体化操作比单纯的理论宣教更能触发学生的价值认同。

7 结语与展望

本论文研究表明，在实验“EDTA 滴定法测定水总硬度”的教学过程中结合绿色化学理念，不仅可以降低实验试剂的消耗、废液的排放和操作的风险，而且可以保持与传统方法接近的滴定精度。值得注意的是，这一改造过程完美契合习总书记“绿水青山就是金山银山”的理念，为广大学生深刻理解“可持续发展”的概念，切身感受化学与社会之间的关系提供量可靠的平台。这一教学案例的成功实践，为包括但不限于分析化学实验课程的绿色化研究提供了一份宝贵经验。后续我们将继续深耕于分析化学实验绿色化改革，探索更多绿色化操作细节，并尝试结合微型滴定装置和数字化采集手段，来进一步提升分析化学实验课程教学的环境友好性与技术前沿性。

参考文献：

[1] 王文静，于珊珊，乔柳杨. 绿色化学理念在高职化学化工教学改革中的应用——评《无机及分析化学》[J]. 应用化学，2025, 42(10): 1450.

[2] 冯小庚，娄振宁，王月娇等. 基于“绿色化学”理念的分析化学实验混合式教学实践——以葡萄糖含量测定为例[J]. 上海化工，2023, 48(06): 38-41.

[3] 王婕，葛笑兰，杨永建. 无机及分析化学实验与理论知识融合的教学改革与探索——以“水硬度的测定”为例[J]. 黑龙江工业学院学报，2025, 25(09): 5-8.

[4] 杨淼，李静，胡亚平等. 基于 OBE 理念的翻转课堂教学模式在“分析化学实验”教学中的应用研究——以“水的硬度测定”实验为例[J]. 科技风，2025(15): 117-119.

[5] 戴树桂等. 环境化学[M]. 2版. 北京高等教育出版社，2021, 320-325.

基金项目：安庆师范大学 2025 年校级教学质量及教学改革工程项目（2025aqnujyx）。

作者简介：* 通讯作者：王东（1994-），男，安徽合肥人，讲师，博士，主要研究方向：功能荧光探针的合成与应用。