

JTJ

中华人民共和国交通部部标准

JTJ 056—84

公路工程水质分析操作规程

Operating rules for water-quality
analysis of highway engineering

1984—12—27 发布

1985—05—01 实施

中华人民共和国交通部发布

中华人民共和国交通部部标准

公路工程水质分析操作规程

**Operating rules for water-quality analysis of
highway engineering**

JTJ 056—84

主编部门 交通部第一公路勘察设计院

批准部门 中华人民共和国交通部

施行日期 1985 年 5 月 1 日

关于颁发《公路工程水质分析 操作规程》的通知

(不另行文) (84)交公路字2538号

兹批准《公路工程水质分析操作规程》，编号 JTJ056-84，作为交通部部颁标准，自1985年5月1日起实行。

有关本规程的解释工作，由我部第一公路勘察设计院负责。希各有关单位在实践中注意积累资料，不断总结经验，将发现的问题和修改的意见函告交通部第一公路勘察设计院（西安市），以便修订时参考。

中华人民共和国交通部
一九八四年十二月二十七日

编制说明

《公路工程水质分析操作规程》(以下简称《规程》)的编写工作,是根据交通部(79)公路程字193号文件的精神和“公路工程地质分类标准研究课题”的要求进行的。

目前,由于公路工程中水质分析工作基础比较薄弱,开展不够平衡,致使公路工程的专题研究、勘察、设计、施工以及养路等工作深受影响。为了适应公路建设发展的需要,特编制本规程。

《规程》由交通部第一公路勘察设计院与西安公路研究所为主编单位。参加单位有黑龙江省公路勘察设计院、新疆公路勘察设计院、宁夏交通局公路工程处、云南省公路规划设计院。协作单位有冶金工业部勘察科学技术研究所,内蒙、新疆、宁夏、吉林、广东、福建等省(区)交通科学研究所,青海省交通厅公路处,甘肃、青海、吉林、湖南、广东、广西、江西、福建等省(区)交通(公路)设计院,新疆公路局库尔勒公路总段,新疆公路局若羌公路总段,宁夏固原地区养路段,黑龙江省绥化地区交通局,辽宁省营口市公路管理处和辽宁省大连市公路管理处等。

在《规程》的编写过程中,比较广泛地搜集了国内外专题情报资料,进行了必要的调查研究 and 对比试验,在初步总结专业经验的基础上,先后广泛听取了各省(市、区)有关单位的意见,经历了征求意见稿和修订稿两个阶段。

1982年8月在呼和浩特市召开了工程化学科研工作会议,对《规程》进行了评议,认为《规程》基本上能满足公路工程混凝土侵蚀性鉴定的需要,可供生产单位使用。其中公路混凝土工程环境水侵蚀性技术标准的报审稿,于1982年10月在南宁市召开的

公路工程地质勘测规程评审会议中进行了审议，最后根据评审的意见，进一步修改后予以定稿。

《规程》共分4章（14节）和8项附录。其内容主要是：总则、试剂的配制、分析项目及测试方法、分析结果的表示与审查等。

对《规程》的修改意见，请寄陕西省西安市交通部第一公路勘察设计院《规程》管理小组。

参加《规程》科研工作的人员主要有王铠高级工程师、左希光、刘谦、吴毓珍、陈秀琴、陈淑贞工程师和李虹同志等。《规程》的编写工作由吴毓珍工程师完成。

目 录

第一章 总则	1
第一节 水质分析的目的与任务	1
第二节 水质分类标准	1
第三节 水样的采取与保存	1
第二章 试剂的配制	3
第三章 分析项目及测定方法	9
第一节 总固体、溶解性固体	9
第二节 pH 值	12
第三节 游离二氧化碳	14
第四节 侵蚀性二氧化碳	17
第五节 总碱度	18
第六节 氯离子	23
第七节 硫酸根	25
第八节 总硬度	34
第九节 钙离子	39
第十节 镁离子	40
第十一节 钠、钾离子	41
第四章 分析结果的表示与审查	42
附录一 原子量表	45
附录二 主要试剂的分子量及当量	47
附录三 重量和当量换算表	51
附录四 常用酸碱溶液的配制	52
附录五 常用基准试剂的称量和处理方法	54
附录六 EDTA 滴定中常用的掩蔽剂及其实例表	55
附录七 天然水分类法	58
附录八 拌合混凝土用水标准	60

第一章 总 则

第一节 水质分析的目的与任务

第1.1.1条 水质分析的目的

公路工程水质化学分析的目的主要是为桥隧与道路工程的勘察、设计、施工与养护提供必须的水质化学分析指标。因此，应选用适宜的试验方案，选取代表性的试样，进行准确的分析和正确的资料整理。

第1.1.2条 水质分析的任务

在进行初步工程地质勘察时，为编制公路初步设计文件提供的水质分析成果，宜进行化学定性分析，其余均宜进行化学定量分析。

第二节 水质分类标准

第1.2.1条 环境水对公路混凝土工程侵蚀性判定标准

一、混凝土受环境水的化学性侵蚀分为结晶性侵蚀、分解性侵蚀和结晶分解复合性侵蚀三类。

二、混凝土被侵蚀的程度，分为无侵蚀、弱侵蚀、中等侵蚀和强侵蚀四级。

第1.2.2条 公路混凝土工程环境水侵蚀性技术标准，根据《公路工程地质勘察规程》(JTJ056-84)附录三的规定进行。

第三节 水样的采取与保存

第1.3.1条 水样的采取与保存是水质分析的重要环节，是取得水样分析良好结果的基础。使用正确的采样及保存方法，是保证分析结果能够正确反映水中被测指标的真实含量的必要条

件。如果取样发生错误或代表性不强，分析结果即使很精确也无用，因此在任何情况下，都必须严格遵守取样规则，以保证分析结果的质量

采取水样的地点、位置、时间、次数、数量和方式等，都应仔细酌定，对采样现场、水的来源、水质变化等都要作认真的调查研究，使所采取的水样尽量符合水质分析的目的要求并应具有代表性，以不改变其理化性质为原则。例如，在河流取水样时，要注意支流的上下游，丰水或枯水期，测定侵蚀性二氧化碳时，要在取样的同时，立即加入碳酸钙粉末等。取水数量根据需测项目多少而定，一般简易分析需500ml(毫升)水样。

第1.3.2条 水样采取

一、装水样用的玻璃瓶（连同瓶盖）应先以铬酸洗液或肥皂水洗去油污或尘垢，再用清水洗净，最后用蒸馏水洗两遍。装水样前，应用所采水样冲洗2~3次。

严禁使用装过油或其他物质而未经彻底清洗的瓶子和塞子（更不能用纸塞、破布塞等）。

二、采取水样时，应使水样缓缓流入瓶中，不得产生潺潺声音，不能让草根、砂、土等杂物进入瓶中。

三、为了保持水样的代表性，当进行地面水采样时，应注意尽可能在背阴地方，宜从中心水面10cm(厘米)以下处取样。在湖泊、河流、大面积池塘中采取水样时，应根据分析目的，在不同地点和深度内取样。

在钻孔中取水样时，钻孔内不要用水冲洗，停钻并待水位稳定后再取水样。

从已用水冲洗过的钻孔内取样时，必须先抽水15min(分钟)。待水的化学成份稳定后方可采取水样。

四、水样装瓶时应留10~20ml空间，以免因温度变化而胀开瓶塞。

五、瓶塞盖好，检查无漏水现象后，方可用石蜡或火漆封口。如长途运送，应用纱布缠紧后再以石蜡封住。

六、测定侵蚀性二氧化碳，应另取一份水样，瓶大小约250~300ml，必须要装满后溢出，并在水样中加入化学纯碳酸钙试剂（2~3g(克)），以固定二氧化碳。送交试验室前，每天充分摇动数次。

七、在水样瓶上贴好标签，注明水样编号，按需要测定的项目填写水质分析委托书，尽快送交试验。

第1.3.3条 水样的保存与运送

由于水样存放期间某些离子将会发生变化，从而影响测定结果，因此，采样和分析的间隙时间愈短，则分析结果愈可靠。对某些易变化离子的测定，应在现场及时进行。至于采集水样和分析之间允许的间隔时间，取决于水样的性质与保存条件，一般对工程水质分析的水样，允许保存的时间为：

清洁水	72h (小时)
轻度污染水	48h
严重污染水	24h

在保存与运送中应注意的事项：

一、水样运送途中尽可能减少水样的受震和碰撞，运送和存放期间应检查水样瓶是否封闭严密，应严防封口损坏。

二、水样应放在不受日光直接照射的阴凉处，冬季应防止水样瓶冻裂。

第二章 试剂的配制

第2.0.1条 1%碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶液

称取10g无水碳酸钠溶于蒸馏水中，再稀释至1l(升)，并预先将20ml的碳酸钠溶液在180℃烘干后，求得精确之重量。

第2.0.2条 1%酚酞 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) 指示剂

称取1g酚酞溶于100ml95%酒精中，用0.1N氢氧化钠调至微

淡红色。

第2.0.3条 0.05N氢氧化钠 (NaOH) 溶液

在普通天平上迅速称取氢氧化钠2~2.5g于烧杯中加入50~60ml蒸馏水使其溶解, 然后在其中加入2~3ml10%氯化钡溶液以沉淀碳酸盐任其静置。使溶液澄清, 小心移取澄清液于1000ml容量瓶中, 并用经煮沸而迅速冷却的无二氧化碳的蒸馏水稀释至刻度。

标定方法一:

在分析天平上称取经150℃烘过的苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.211g溶于水中, (500ml容量瓶) 准确加蒸馏水到500ml刻度即为0.1N 苯二甲酸氢钾标准溶液。吸取该溶液10ml三份分别置于200ml三角瓶中稀释至50ml左右, 用待标定的氢氧化钠溶液滴定, 以酚酞作指示剂, 溶液由无色变至微红色, 保持半分钟不褪色, 即为终点, 计算求得氢氧化钠的准确浓度。

$$N = \frac{N'V'}{V}$$

式中 N ——氢氧化钠标准溶液的当量浓度;
 V ——滴定酸液所用氢氧化钠的量(ml);
 N' ——所取酸液的准确当量浓度;
 V' ——所取酸液的量(ml)。

标定方法二:

用已知浓度为0.05N 的酸液 (HCl 或 H_2SO_4) 进行标定, 取酸液20ml 加适当蒸馏水, 再加酚酞指示剂, 用氢氧化钠进行滴定至淡红色出现, 即为终点。并按下式计算:

$$N = \frac{N'V'}{V}$$

式中 N ——氢氧化钠标准溶液的当量浓度;
 V ——滴定酸液所用氢氧化钠量(ml);
 N' ——所取酸液的准确当量浓度;
 V' ——所取酸液的量(ml)。

第2.0.4条 0.05N硫酸或盐酸标准溶液

一、0.05N 盐酸的配制：用量筒取比重为 1.19 的浓盐酸 4.5ml 注入 1000ml 之容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，充分摇匀。

二、0.05N 硫酸的配制：用量筒取比重为 1.84 的硫酸 1.5ml，缓缓注入预先盛有蒸馏水的 1000ml 烧杯中，待冷却后倒入 1000ml 容量瓶中，摇匀，再继续用蒸馏水稀释至刻度。

三、标定方法：

精确称取 2.6498g 无水碳酸钠（经 180~200℃ 烘 1~2 h），用经煮沸除去二氧化碳而冷却的蒸馏水，溶于 1000ml 容量瓶中，再以此蒸馏水稀释至刻度。此溶液即为 0.05N 的无水碳酸钠标准溶液。吸取该溶液 10ml 三份分别放入 100ml 三角瓶中，用待标定的盐酸或硫酸滴定，以甲基橙作指示剂，终点为由橙黄变橙红色。记录溶液的用量 V 。

按下式计算硫酸或盐酸的当量浓度。

$$N = \frac{N'V'}{V}$$

式中 N ——硫酸或盐酸的当量浓度；

V ——滴定碳酸钠时消耗的酸液量(ml)；

N' ——碳酸钠的当量浓度；

V' ——所取碳酸钠的量(ml)。

四、酸、碱浓度的调整

如果所配制的 0.1N 的酸或碱的标准溶液，其浓度经标定后，不是 0.100N 时，应根据使用要求，用加水或加浓酸或浓碱的方法进行浓度调整。

(一) 当已配标准溶液当量浓度 $N > 0.1$ 时，需添加蒸馏水量，按下式计算：

$$\Delta V_{\text{水}} = V \left(\frac{N}{0.1} - 1 \right)$$

式中 $\Delta V_{\text{水}}$ ——需加水量(ml)；

N ——已配酸或碱的标准溶液当量浓度；

V ——已配酸或碱的标准溶液量(ml)。

(二)当已配标准溶液当量浓度 $N < 0.1$ 时，需添加浓酸或浓碱的溶液量，可按下式计算：

$$\Delta V = \frac{V(0.1 - N)}{N' - 0.1}$$

式中 ΔV ——需加浓酸或浓碱的量(ml)；

V ——已配的酸或碱的标准溶液量(ml)；

N ——已配的酸或碱的标准溶液当量浓度；

0.1——需配的酸或碱的标准溶液当量浓度为0.1N；

N' ——浓酸或浓碱的当量浓度（可由附录中查出）。

调整浓度后的酸或碱的标准溶液，其浓度还需按上述手续进行标定，直到符合要求。

第2.0.5条 0.05%甲基橙 ($C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$) 指示剂

称取0.05g 甲基橙溶于100ml蒸馏水中。

第2.0.6条 5%铬酸钾 (K_2CrO_4) 指示剂

称取5g铬酸钾溶于少量蒸馏水中，不断搅拌下徐徐滴入硝酸银标准溶液至产生红色沉淀，搅拌均匀后放置过夜，过滤，滤液稀释至100ml。

第2.0.7条 0.05N 硝酸银 ($AgNO_3$) 标准溶液

准确称取分析纯硝酸银8.4944g 溶于1000ml蒸馏水中，宜采用氯化钠 ($NaCl$) 标准溶液进行标定。

标定：

取 $NaCl$ 5g左右置于蒸发皿中，在500~600℃的电炉上加热，并不断搅拌至无爆裂声为止。然后置于石棉板上稍冷，移入干燥器中继续冷却至室温，准确迅速称取2.9222g 置于500ml 容量瓶中，先用适量蒸馏水溶解，再稀释至刻度，即为0.1N 的 $NaCl$ 标准溶液。

用移液管取10ml 0.1N 的 $NaCl$ 基准液三份，于三角烧瓶中加蒸馏水至50ml左右，加5%铬酸钾10滴，以硝酸银标准溶液在

连续摇动瓶子下，滴定至出现红褐色为终点。

另取50ml 蒸馏水于三角瓶中，作空白校正。

按下式计算硝酸银的当量浓度：

$$N = \frac{N'V'}{V}$$

式中 N ——硝酸银的当量浓度；

V ——滴定 NaCl 时硝酸银溶液用量(ml)；

N' —— NaCl 溶液的当量浓度；

V' ——所取 NaCl 溶液的量(ml)。

第2.0.8条 0.05mol/l EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 标准溶液

准确称取经105℃烘干的 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 18.6126g 溶于无二氧化碳的蒸馏水中，稀释至1000ml。

本规程中，用 EDTA 测定的项目均为二价，为计算方便起见，0.05mol/l EDTA 在此均按0.1N EDTA 计算。

第2.0.9条 钡镁混合液 (约0.1N)

称取氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 6.108g，氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.083g 共同溶于1000ml 蒸馏水中，然后取此混合液10ml 用0.05mol/l EDTA 标定。测定步骤同水样 SO_4^{2-} 测定方法。求出每10ml 相当于 EDTA 溶液的 ml 数，供计算 SO_4^{2-} 含量时使用。

第2.0.10条 缓冲溶液

一、氯化铵缓冲溶液

溶解20g 氯化铵 (NH_4Cl) 及100ml 25~27% 的浓氢氧化铵 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 于1l 容量瓶中，加蒸馏水至刻度。(测硬度用)。

二、氨缓冲液

称取67.5g NH_4Cl 溶于200ml 水中，加入570ml 浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并用水稀释至1l，此溶液 pH 值为10。(测硫酸根时用)。

第2.0.11条 铬黑 T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{SNa}$) 或铬蓝黑 ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$) 指示剂

称取0.5g 铬黑 T (或铬蓝黑) 溶于10ml 氨缓冲溶液中，用无

水乙醇加盐酸羟胺稀释至1000ml，注入棕色滴定瓶中保存使用，一般可使用一月。或配制成干试剂：称取0.1g 铬黑T（或铬蓝黑）与20g 氯化钠于玛瑙研钵中，研磨均匀，保存于暗色玻璃瓶中应用。（用后宜将玻璃瓶贮存于干燥器内）。

第2.0.12条 钙指示剂（固体 $C_{20}H_{13}O_5N_2SNa$ ）

称取钙试剂1g 与氯化钠 2g 在玛瑙研钵中研磨均匀，贮于棕色磨口玻璃瓶中备用。用完后将瓶子贮存于干燥器内。

第2.0.13条 钙、镁混合指示剂：K、B混合指示剂（测钙、镁）

取 0.5g 酸性铬蓝 K ($C_{15}H_{10}O_9N_2S_2Na_2$) 和 1g 萘酚绿 B ($C_{30}H_{15}N_3Na_3Fe$) 与100g氯化钠在玛瑙研钵中研磨均匀，贮于暗色瓶中，密封保存备用。或称取0.1g酸性铬蓝 K，先用无水乙醇溶解后再加0.2g萘酚绿 B。用蒸馏水稀释至100ml（可用一月）。

第2.0.14条 20%氢氧化钠（或氢氧化钾）

称取20g氢氧化钠或氢氧化钾溶于100ml 蒸馏水中。

第2.0.15条 四羟基醌固体 (C_6H_4O)

取四羟基醌0.05g，氯化钾20g于玛瑙研钵中研细备用。

第2.0.16条 溴甲酚绿 ($C_{21}H_{14}O_5Br_4S$) 1%

取1g溴甲酚绿溶于100ml蒸馏水中。

第2.0.17条 0.05N氯化钡标准溶液

精确称取6.1078g氯化钡 ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 溶于水中稀释至1l。

第2.0.18条 0.1%甲基红 ($C_{15}H_{15}O_2N_3$) 水溶液

0.1g甲基红溶于100ml60%的酒精溶液中。

第2.0.19条 硫酸根比浊法测定条件试剂

称取30g氯化钠 ($NaCl$) 用200ml蒸馏水溶解，依次加入30ml 浓盐酸，75ml甘油和100ml95%乙醇。用蒸馏水稀释至500ml，摇匀，贮于玻璃瓶中备用。

第2.0.20条 氯化钡 ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)

取固体在研钵中研细，过0.25mm筛。

第2.0.21条 硫酸盐标准溶液（1ml相当于0.1mg SO_4^{2-} ）

准确称取在110~130℃烘干2h（保证试剂无水）的硫酸钠0.1479g，用少量蒸馏水溶解后，移入1l容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度，摇匀备用。

第三章 分析项目及测定方法

第一节 总固体、溶解性固体

(I)总固体

第3.1.1条 水中所含总固体是水样在一定温度下（为适合一般条件，以105~110℃为标准）蒸发至干燥时所余留的固体物的总量，是溶解性固体与悬浮性固体（包括胶状体）的总称。它的组成包括有机化合物、无机化合物及各种生物体。

第3.1.2条 仪器

- 一、磁蒸发皿容量为100ml，在105~110℃烘干恒重；
- 二、万分之一天平；
- 三、水浴锅。

第3.1.3条 测定方法

一、用移液管准确吸取振荡均匀的水样100ml（或50ml），注入预先在105~110℃烘干并恒重的蒸发皿中，放在水浴锅上蒸干。

二、将蒸发皿移入105~110℃烘箱内，烘3h后，冷却称重。

三、如此反复操作，直至前后两次称重相差不超过0.0010g为止。

第3.1.4条 总固体的重量按下式计算：

$$\text{总固体 mg/l(毫克/升)} = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中 W_1 ——蒸发皿重量 (g)；

W_2 ——蒸发皿和总固体重量 (g)；

总固体试验记录表

表3.1.5

样品号	540					
取样体积 (ml)	50					
皿号	化7					
皿重 + 总固体重 (g)	42.4422					
皿重 (g)	42.3820					
总固体重 (g)	0.0602					
总固体含量 (mg/l)	$0.0602 \times \frac{1000 \times 1000}{50}$ = 1204					
备注						

试验

复核

19 年 月 日

V ——水样体积 (ml)。

第3.1.5条 本试验记录格式如表3.1.5

(II)溶解性固体

第3.1.6条 水中所含溶解性固体，是指滤掉悬浮固体物后的滤液，经105~110℃蒸发、干燥所得的固体残留物。因为经过滤的水样，不仅含有溶解性物质，而且还有某些不溶解的固体细粒、液体和微生物，所以溶解性固体实际上是包括水中可滤过而不易挥发物质的总和。

第3.1.7条 仪器同第3.1.2条。

第3.1.8条 测定方法

一、将水样充分振荡，用中速滤纸过滤后，（弃去最初10ml滤液）根据含量大小用移液管酌情取适量滤液 25~100ml，注入预先在105~110℃烘干并恒重的蒸发皿中，在水浴锅上蒸干。

若蒸干后的残渣呈黄褐色，需加入 10% H_2O_2 1~2ml，反复处理至黄褐色消失为止。

二、将蒸干后的残渣移到烘箱内，在105~110℃下烘2~4h，取出置于干燥器内冷却0.5h后，在万分之一天平上称重，再烘1h，冷却称重。如此反复操作，直至前后两次称重相差不超过0.0010g为止。

第3.1.9条 计算

$$\text{一、溶解性固体 (mg/l)} = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中 W_2 ——蒸发皿和溶解性固体重量(g)；

W_1 ——蒸发皿重量(g)；

V ——水样体积(ml)。

二、悬浮性固体(mg/l) = 总固体(mg/l) - 溶解性固体(mg/l)

第3.1.10条 注意事项

一、当水中含有大量钙、镁之硫酸盐及氯化物时，使用上述测定步骤不能得出正确的结果。为此，需要在试验水样蒸干前加

入20ml1%碳酸钠溶液，使钙、镁盐转化成碳酸盐，然后，在180℃恒温下干燥后称重，即得比较正确的结果。此时计算公式为：

$$\text{溶解性固体 (mg/l)} = \frac{W_2 - (W_1 + W_3) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中 W_3 ——加入20ml1%碳酸钠的重量(g)；

W_2 ——蒸发皿、溶解性固体及20ml碳酸钠的总重量(g)；

W_1 及 V 同前。

二、加入碳酸钠之量应大于溶解性固体重量的1~2倍，因此在测定高含盐量的水样时，应酌情增加碳酸钠用量。

三、蒸干法测量溶解性固体是一个比较粗略的方法，影响因素较多。残渣除可溶性盐类外，还可能含有可溶盐的结晶水、有机物、胶体硅、铝等，所以往往比实测离子总和偏高。

第3.1.11条 溶解性固体试验记录格式与表3.1.5相同。

第二节 pH 值

第3.2.1条 pH值与很多项目的分析方法和分析结果有密切的联系，也是审查其他项目结果的一个依据。

在化学概念上，pH值的定义是指溶液中氢离子浓度的负对数。以公式表示为 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 。

在纯水或极稀溶液中， $[\text{H}^+]$ （氢离子浓度）能假设等于氢离子的活性浓度，此时pH可以用下式表示：

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

例如，当溶液中 $[\text{H}^+]$ 等于 10^{-2}mol/l 时，则 $\text{pH} = -\lg(10^{-2}) = 2$ 。

当溶液中 $[\text{H}^+]$ 等于 $5.02 \times 10^{-7}\text{mol/l}$ 时，则 $\text{pH} = -\lg(5.02 \times 10^{-7}) = -[\lg 5.02 + \lg 10^{-7}] = -[0.7007 + (-7)] = 6.30$ 。

水分子电离时生成数量相等的 H^+ 和 OH^- ，因此，在22℃的纯水中：

$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$, 这时溶液呈中性。

如果向水中加入酸, 使 H^+ 浓度增大, 水的电离平衡将向电离减小的方向移动, OH^- 浓度随之减小。达到新的平衡时, 将仍保持有 $[H^+][OH^-] = K_w \approx 10^{-14}$ 的关系, 不过此时溶液中 $[H^+] > [OH^-]$, 因而呈酸性。若向水中加入碱, 将发生相反的过程, 使 $[H^+] < [OH^-]$, 溶液呈碱性。

H^+ 浓度和 OH^- 浓度两数值是共轭的:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}, [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

一种离子浓度增加多少倍, 另一种就相应减少多少倍。由此可以得到:

中性溶液中 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

酸性溶液中 $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$,
 $[OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/l}$

碱性溶液中 $[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$,
 $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/l}$

这样, 用氢离子浓度可以表明水溶液的酸碱性质。

pH 值为 7 时, 表示中性; pH 值小于 7 时为酸性, 大于 7 时为碱性。

第3.2.2条 pH 试纸法

在要求不精确的情况下, 利用 pH 值试纸测定水的 pH 值是简便而快速的方法 (一般用于定性分析)。

首先用 pH 值 1 ~ 14 的试纸测定水样的大致 pH 值范围, 其后用精密 pH 试纸进行测定。

测定时, 用玻璃棒将水样滴于试纸上即与比色板比较读出相应的 pH 值。

注意: pH 值试纸在空气中或在日光下与酸碱性气体接触, 均能使其变质, 因此应注意避光及干燥保存, 出厂过久的精密 pH 值试纸应先用标准缓冲溶液校验其是否失效, 然后再用。

第3.2.3条 电位计法 (酸度计法)

酸度计法测定 pH 值的依据是：当一个指示电极与一个参比电极同时浸入同一溶液中，两电极间产生一电位差，电位值的大小与溶液的 pH 值成线性关系。

常用的参比电极一般为甘汞电极，而指示电极则有多种，如氢电极、氢醌电极和玻璃电极等，最常用的是玻璃电极。

使用玻璃电极测定水样的 pH 值时，不受水样中氧化剂或还原剂的影响，也可测定带色或浑浊的水样。

目前酸度计型号很多，精度不一，应根据不同要求选用合适型号，并按其说明书的规定进行操作和保护仪器。

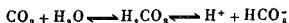
第3.2.4条 比色法

根据各种酸、碱指示剂在不同的 pH 值的介质中显示不同的颜色，进行比色测定。

选用市售十列式氢离子浓度比色计即可。按仪器所附说明书进行测定。

第三节 游离二氧化碳

第3.3.1条 游离二氧化碳大部分呈气体状态溶解于水中，极小部分以碳酸的形态存在（约占1%），其反应式如下：

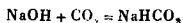
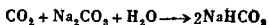


在这一平衡中 CO_2 和 H_2CO_3 的平衡，实际上趋向于 CO_2 ，而且在化学分析中要将 CO_2 和 H_2CO_3 分开测定很困难，故在测定平衡常数和实际运算中，都把生成 H_2CO_3 的过程略去。通常所谓游离二氧化碳是指它们的总和（ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ）。

其溶解度的大小常随温度与压力的变化而变化，二氧化碳溶于水中呈酸性。游离二氧化碳的存在，对于评价混凝土和金属的侵蚀作用有重要意义。

用来测定游离二氧化碳的水样，一定要特别小心地选取。

水中的游离二氧化碳能等当量地与碳酸钠或氢氧化钠发生反应，因此通常用酚酞作指示剂，以标准碳酸钠或氢氧化钠溶液滴定，反应如下：



在滴定过程中，由于 CO_2 和 H_2CO_3 的平衡被破坏，故 CO_2 不断地变成 H_2CO_3 ，而 H_2CO_3 又不断地被碱中和，因而生成 HCO_3^- ；到达等当点（ $\text{pH} = 8.3$ ）呈红色。从上述反应式可知，以 Na_2CO_3 溶液当量浓度的一半来计算 CO_2 的含量才能与相同浓度的 NaOH 溶液滴定结果相符。

第3.3.2条 试剂

- 一、1%酚酞指示剂；
- 二、0.05*N*氢氧化钠溶液；
- 三、50%酒石酸钾钠溶液。

第3.3.3条 测定方法

- 一、用50ml容量瓶取50ml水样；
- 二、加入2滴酚酞指示剂摇匀。立即用0.05*N*氢氧化钠标准溶液滴到由无色变到浅红色30s(30秒)不消失为止。

第3.3.4条 游离二氧化碳按下式计算：

$$\text{游离二氧化碳}(\text{mg/l}) = \frac{N \times V_1 \times 44 \times 1000}{V}$$

式中 N ——氢氧化钠标准溶液的当量浓度；

V_1 ——消耗氢氧化钠标准溶液的量(ml)；

V ——测定所取水样的量(ml)；

44——每一毫克当量二氧化碳的量(mg)。

第3.3.5条 注意事项

一、二氧化碳极易逸出，应尽可能在取样地点进行测定或取样后首先测定此项。在吸取和放入三角瓶时，一定要小心沿瓶壁流下。

二、滴定中溶液如出现混浊，说明重金属离子含量较高，或硬度超过10mg/l以上，或铁含量大于1mg/l，这时可以加5ml 50%的酒石酸钾钠溶液（此溶液应对1%酚酞指示剂不显红色，否则应用酸仔细地中和至红色刚刚消失为止），掩蔽后再进行滴

公路工程水质分析记录

表3.3.6

送样单位:

试验编号			取样地点					
原编号			水源状况					
试验目的								
试验项目	取样体积 (ml)	试剂浓度 (N)	滴定量 (ml)			毫克当量/升	mg/l	毫克当量 %
			初读	终读	消耗量			
游离 CO ₂								
侵蚀性 CO ₂								
CO ₃ ²⁻								
HCO ₃ ⁻								
Cl ⁻								
SO ₄ ²⁻								
阴离子总量								
Ca ²⁺								
Mg ²⁺								
总硬度								
Na ⁺ + K ⁺								
阳离子总量								
pH值						总固体		

试验

复核

19

年

月

日

定。

三、如水样滴加酚酞后出现红色，说明无游离二氧化碳。

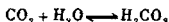
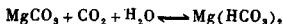
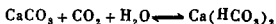
四、若用碳酸钠标准溶液滴定时，则在计算式中应以22代替44。

第3.3.6条 记录表格式

除重量分析项目外，其余各项的试验记录，均采用统一格式，如表3.3.6。

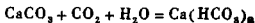
第四节 侵蚀性二氧化碳

第3.4.1条 水中所含的游离二氧化碳，并不都具有溶解碳酸钙的能力。当游离二氧化碳的含量超出与重碳酸盐含量保持平衡的量时，就可使溶解度很小的碳酸钙及碳酸镁成为重碳酸盐而溶解。其反应式如下：



此反应是可逆的，故在地下水中必有一部分二氧化碳仍以游离状态存在，这部分二氧化碳称为平衡二氧化碳。因此，当地下水中游离二氧化碳的含量高于平衡的需要量且该水与碳酸钙固体接触时，碳酸钙便被溶解，直到平衡为止（即能溶解石灰及混凝土）。此时与碳酸钙起反应的这部分游离二氧化碳称为侵蚀性二氧化碳，通常采用容量法测定。

本法基于侵蚀性二氧化碳能与碳酸钙起作用而使水中的重碳酸盐增加。因此测出水样中增加的重碳酸根含量，即为侵蚀性二氧化碳，其反应式如下：



第3.4.2条 试剂

- 一、碳酸钙（化学纯）粉末；
- 二、0.05%甲基橙指示剂；
- 三、0.05N盐酸标准溶液。

第3.4.3条 测定方法

一、在有塞的锥形瓶中，加入2~3g碳酸钙粉末，然后充满新取水样，用瓶塞挤出少许过多的水并塞紧。

二、将锥形瓶放在振荡器内振荡6h。或每天用手振荡2~3次，放置2昼夜。

三、吸取上层清液（必要时过滤）50ml注入三角瓶中，加入2滴甲基橙指示剂，用0.05N盐酸标准溶液滴定到淡桔红色，消耗的盐酸标准溶液体积为 V (ml)。

四、另取50ml未加碳酸钙的同一水样，用上述方法测定，消耗的盐酸标准溶液为 V_1 (ml)。

第3.4.4条 侵蚀性二氧化碳按下式计算：

$$\text{侵蚀性二氧化碳 (mg/l)} = \frac{(V - V_1) \times N \times 22 \times 1000}{V}$$

式中 N ——盐酸标准溶液的当量浓度；

V ——加碳酸钙粉末水样消耗的盐酸(ml)；

V_1 ——未加碳酸钙粉末水样消耗的盐酸(ml)；

V_2 ——测定所取水样 (ml) ；

22——每一毫克当量二氧化碳的量 (mg) 。

第3.4.5条 注意事项

一、如果 $V_1 > V$ 或 $V_1 = V$ 时，说明水中不含侵蚀性二氧化碳。

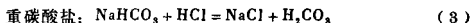
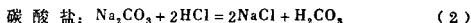
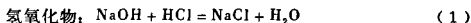
二、水样若已测过总碱度，则不必进行未加碳酸钙粉末水样碱度的测定，可直接采用测定同体积水样总碱度所消耗的盐酸标准溶液量 (ml) 计算。

第五节 总 碱 度

第3.5.1条 总碱度是指水中能与强酸作用的物质含量。水中的总碱度主要是碳酸盐、重碳酸盐及氢氧化物、有机碱以及其他弱酸强碱盐的总含量。测定总碱度的目的是为了判断水样中的重碳酸盐，碳酸盐和氢氧化物，主要是碱金属的盐类（如水中存

在磷酸盐、硅酸盐或硼酸盐、亚硫酸盐和氨等也会产生一些碱度)。在大多数天然水中,总碱度主要是由碳酸根 CO_3^{2-} 和重碳酸根 HCO_3^- 等弱酸阴离子所形成。通常把总碱度分为碳酸盐碱度(酚酞碱度)和重碳酸盐碱度(甲基橙碱度)。其测定均用酸碱滴定法进行。

其原理是在水中加入适当的指示剂,用酸的标准溶液来滴定,当达到一定的 pH 值时,某种指示剂就发生变色作用,这样即可分别测出水样中的各种碱度。各种碱与酸滴定时起下列反应:



上面的反应可分为两个阶段来说明:第一个阶段是采用酚酞指示剂,如(1)、(2)反应式,酚酞由粉红色经过酸的滴定变为无色($\text{pH} = 8.3$),此时水中所含氢氧化物及一半的碳酸盐与酸化合(碳酸盐变成重碳酸盐时消耗的酸量,仅相当于 CO_3^{2-} 含量的一半)。第二个阶段是采用甲基橙指示剂,如(3)反应式,甲基橙由黄色经过酸的滴定,变为橙红色。($\text{pH} < 4.4$)此时水中所有的重碳酸盐都与酸化合(包括由 CO_3^{2-} 所转变的 HCO_3^-),根据酚酞和甲基橙指示剂的到达两次终点时所消耗的盐酸体积数,即可分别计算 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含量。

第3.5.2条 试剂

- 一、0.05N 盐酸或硫酸;
- 二、0.05% 甲基橙指示剂;
- 三、1% 酚酞指示剂。

第3.5.3条 总碱度的测定方法

取 50ml 水样于 250ml 三角烧瓶中,加入二滴甲基橙指示剂,用 0.05N 的硫酸标准溶液滴定到溶液由黄色突变为橙红色,即为终点。记录此时硫酸标准溶液的消耗量 V_1 。

第3.5.4条 总碱度的计算

$$\text{总碱度(毫克当量/升)} = \frac{N \times V_1 \times 1000}{V}$$

式中 N ——硫酸标准溶液的当量浓度；

V_1 ——消耗硫酸标准溶液的量(ml)；

V ——所取水样的量 (ml)。

第3.5.5条 碳酸根(碳酸盐碱度)的测定

取50ml水样于250ml三角瓶中，加入二滴酚酞指示剂，如出现红色，则用0.05N硫酸滴定到溶液红色刚刚消失，记录此时硫酸标准溶液的消耗量 V_1 。

第3.5.6条 碳酸根离子的含量按下式计算：

$$\text{碳酸根(毫克当量/升)} = \frac{2V_1 \times N \times 1000}{V}$$

$$\text{碳酸根(mg/l)} = 2V_1 \times N \times 30 \times \frac{1000}{V}$$

式中 V_1 ——消耗硫酸的量(ml)；

N ——硫酸的当量浓度；

V ——所取水样的量 (ml)；

30——每一毫克当量碳酸根的量(mg)。

第3.5.7条 重碳酸根(重碳酸盐碱度)的测定

在上述测定碳酸盐碱度后的水样中，再加二滴甲基橙指示剂，继续用0.05N硫酸滴定到由黄色突变为橙红色，记录此时硫酸标准溶液的消耗量 V_2 。

第3.5.8条 重碳酸根离子的含量按下式计算：

$$\text{重碳酸根(毫克当量/升)} = (V_2 - V_1) \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{重碳酸根(mg/l)} = (V_2 - V_1) \times N \times 61 \times \frac{1000}{V}$$

式中 V_1 ——酚酞为指示剂时硫酸标准溶液用量(ml)；

V_2 ——甲基橙为指示剂时硫酸标准溶液用量(ml)；

V ——取样体积(ml)；

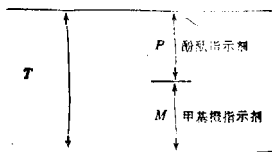
61——每一毫克当量重碳酸盐的量(mg)。

第3.5.9条 计算中的说明

各种碱性化合物在水中所生成的碱度有下列五种情形，如表3.5.9。

表3.5.9

测定的结果	氢氧根(OH^-)	碳酸根(CO_3^{2-})	重碳酸根(HCO_3^-)
$P = T$	P	0	0
$P > \frac{1}{2}T$	$2P - T$	$2(T - P)$	0
$P = \frac{1}{2}T$	0	$2P$	0
$P < \frac{1}{2}T$	0	$2P$	$T - 2P$
$P = 0$	0	0	T



- 注：(一)用酚酞作指示剂时，消耗硫酸标准溶液量为 P 。
 (二)用甲基橙作指示剂时，消耗硫酸标准溶液量为 M 。
 (三)用 T 表示消耗硫酸总量，则 $T = P + M$ 。
 (四) V = 测定时所取水样体积，(ml)。
 (五) N = 硫酸标准溶液当量浓度。

一、当 $P = T$ ，说明 $M = 0$ ，表示当酚酞变为无色后，再加入甲基橙时生成桔红色，表示水样原先不含碳酸盐，所以 $P = T =$ 氢氧化物量。

如果水样原先存在着碳酸盐，则此时变为重碳酸盐而使甲基橙变为黄色，这里则是当酚酞变无色时加入甲基橙后未变黄而变为桔红色，说明水中无 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- ，而仅有 OH^- 。其计算如下：

$$\text{氢氧根(毫克当量/升)} = T \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{氢氧根(mg/l)} = T \times N \times 17 \times \frac{1000}{V}$$

二、 $P > \frac{1}{2}T$ 时说明 $M \neq 0$, $P > M$, 说明有碳酸盐和氢氧化物共同存在。其计算如下:

$$\text{氢氧根(毫克当量/升)} = (2P - T) \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{氢氧根(mg/l)} = (2P - T) \times N \times \frac{1000}{V} \times 17$$

$$\text{碳酸根(毫克当量/升)} = 2(T - P) \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{碳酸根(mg/l)} = 2(T - P) \times N \times \frac{1000}{V} \times 30$$

三、 $P = \frac{1}{2}T$, 即 $P = M$, 说明只有碳酸盐而无氢氧化物和重碳酸盐。其计算如下:

$$\text{碳酸根(毫克当量/升)} = 2P \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{碳酸根(mg/l)} = 2P \times N \times \frac{1000}{V} \times 30$$

四、 $P < \frac{1}{2}T$, 说明 $M > P$, 因此除碳酸盐所留下的重碳酸盐外, 水样中原先也含有重碳酸盐 (这里 P 代表碳酸盐的一半), 说明 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 共存。其计算如下:

$$\text{碳酸根(毫克当量/升)} = 2P \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{碳酸根(mg/l)} = 2P \times N \times \frac{1000}{V} \times 30$$

$$\text{碳酸氢根(毫克当量/升)} = (T - 2P) \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{碳酸氢根(mg/l)} = (T - 2P) \times N \times \frac{1000}{V} \times 61$$

第3.5.10条 注意事项

- 一、水样必须澄清。若混浊应过滤，否则影响终点。
- 二、若水样中加酚酞后为无色，加甲基橙后为红色，即 $\text{pH} < 4.4$ ，表示水中无碱度，应进行总酸度测定。

三、只有 $P = 0$ 的情况下 ($\text{pH} < 8.3$) 才有二氧化碳。

四、三种碱度（即氢氧化物、碳酸盐、重碳酸盐）可以单独存在，但不能同时共存。 OH^- 与 CO_3^{2-} ，或 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 可以共存，而 OH^- 与 HCO_3^- 不能同时存在，因有如下反应生成 CO_3^{2-} 。

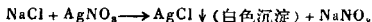


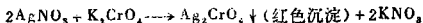
第六节 氯 离 子

第3.6.1条 氯离子在天然水中普遍存在，（通常与钠、钙镁等化合而存在，氯化钾在一般水中存在的可能性较小，但有时存在矿水中）。其来源有以下几种：

- 一、水源流过含有氯化物的地层；
- 二、水源受生活污水或工厂废水污染；
- 三、受潮水及海面上风流的影响。这时水中氯化物含量会增高，当超过 250mg/l 时，将使水质具有显著的盐味。

其测定方法通常采用汞量法、电位滴定法和银量法。本规程采用硝酸银容量法，其原理是采用“分级沉淀的原理”，铬酸钾作指示剂，向含有氯离子的水溶液中加入硝酸银溶液，因在 25°C 水溶液中，氯化银的溶度积为 1.56×10^{-10} 而铬酸银的溶度积为 9×10^{-12} ，因此，只有当氯离子完全被沉淀后，铬酸根离子才开始沉淀。等当点时，过量的硝酸银与指示剂作用生成红色铬酸银沉淀，表明作用已达到终点，反应式如下：





第3.6.2条 试剂

- 一、5%铬酸钾指示剂；
- 二、0.05N硝酸银标准溶液。

第3.6.3条 测定方法

一、取测定碳酸盐和重碳酸盐后的水样（或总固体含量较高，如滴定用硝酸银标准溶液量超过10ml时，应另外少取水样进行测定。需在水中先加二滴酚酞指示剂，如呈红色则滴加0.1N硫酸至无色，如无色则滴加0.1N NaOH至红色为止），加5%铬酸钾指示剂1ml。

二、用0.05N硝酸银标准溶液滴定至有红褐色沉淀出现，记下硝酸银用量 V_1 。

三、另取与测定水样同数量的蒸馏水于另一三角瓶中，加5%铬酸钾指示剂1ml，用0.05N硝酸银标准溶液滴定至有红褐色沉淀出现，记下硝酸银用量为 V_2 。

第3.6.4条 氯离子含量按下式计算：

$$\text{氯离子 (毫克当量/升)} = (V_1 - V_2) \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{氯离子 (mg/l)} = (V_1 - V_2) \times N \times \frac{1000}{V} \times 35.5$$

式中 V —— 取样体积(ml)；

V_1 —— 滴定水样时，硝酸银的消耗量(ml)；

V_2 —— 滴定蒸馏水时，硝酸银的消耗量(ml)；

N —— 硝酸银当量浓度；

35.5 —— 每一毫克当量氯离子的量(mg)。

第3.6.5条 注意事项

一、本法到达终点时，硝酸银的用量要比原来的需要量略高；因此，需要同时取蒸馏水做空白滴定来减去误差。

二、铬酸银能溶解于酸中，因此，在pH值低于6.3时，不能直接用本法测定氯化物。也不能在极强的碱性反应中进行，pH

值不能大于10。因此，测定前需调节 pH 值。

三、水中的硫化氢能干扰氯化物的测定，所以要加入数滴 3% 过氧化氢使其氧化（或煮沸除去亦可）。

四、若水中含有还原性离子，如亚硫酸、亚硝酸、亚铁、硫离子等，能与指示剂铬酸钾或硫酸银作用，应先用过氧化氢消除。

第七节 硫酸根

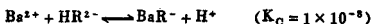
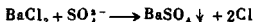
第3.7.1条 地下水通常含硫酸盐，它与钙或镁离子同时存在于水中，为主要矿化组成之一，但与钠离子伴存者比较少见，不含硫酸盐的水很少碰到。当水中含硫酸盐超过400mg/l 时会产生碱味，略有苦味和涩味。

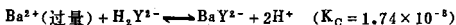
地下水中的硫酸盐含量较高时，对混凝土基础有侵蚀破坏作用。因水中所含的硫酸根与混凝土毛细管及孔眼中的碱性固态游离石灰质和水泥结石中的水化铝酸三钙、水化铝酸四钙作用，形成铝酸钙结晶或石膏结晶，这两种结晶的产生，在混凝土内部产生胀压作用，而导致混凝土的破坏。

测定方法有硫酸钡重量法、各种容量法以及铬酸钡比色法和硫酸钡比浊法。本规程采用 EDTA 法、比浊法，并附有四羟基醌法、EDTA 镁盐复合滴定法、茜素红—S 法等测定方法，供参考试用。

(1) EDTA 容量法

第3.7.2条 络合滴定法测定硫酸根(SO_4^{2-})时，不是直接滴定，因为 EDTA 并不能与 SO_4^{2-} 络合，而是在微酸性溶液中加入过量氯化钡溶液使水样中的硫酸盐全部生成硫酸钡沉淀，而过量的钡离子在 $\text{pH} \approx 10$ 时以铬兰黑（或铬黑 T）作指示剂，在 Mg^{2+} 存在下，用 EDTA 标准溶液滴定过量的钡，从而间接测出硫酸盐的含量，其反应为：





在滴定反应中，水样中有钙、镁存在时也会呈同样反应，所以在滴定中 EDTA 消耗量应扣除测硬度时钙镁所消耗的 EDTA 用量。

第3.7.3条 试剂

一、0.05mol/l EDTA 标准溶液；

二、钡镁混合液（约0.1N）；

三、1:1盐酸；

四、氨缓冲溶液；

五、铬兰黑指示剂。

第3.7.4条 测定方法

按测定硬度所取水样数量于三角烧瓶中，补充蒸馏水至瓶内水样约为 50ml 左右，加入 1:1 盐酸二滴，置电炉上加热煮沸，取下，准确加入钡镁混合液 10ml 摇匀，再加热煮沸 5min 左右放 0.5h 后加 10% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，至刚果红试纸变红，加 5ml 氨缓冲溶液及铬蓝黑 10 滴（或固体试剂少许），摇匀，用 0.1N EDTA 溶液进行滴定，由紫红色转变为明显的蓝色，1min 不退色即为终点。

第3.7.5条 硫酸根离子 (SO_4^{2-}) 含量按下式计算：

$$\text{硫酸根(毫克当量/升)} = (V_1 + V_2 - V_3) \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{硫酸根(mg/l)} = (V_1 + V_2 - V_3) \times N \times 48.04 \times \frac{1000}{V}$$

式中 N ——EDTA 当量浓度（为计算方便，按当量浓度计）；

V_1 ——测硬度时试样中钙镁离子所消耗的 0.1N EDTA 量（与测硫酸根相同的量），单位是 ml；

V_2 ——10ml 钡镁混合液相当的 0.1N EDTA 标准溶液量 (ml)；

V_0 ——滴定样品时所消耗的0.1N EDTA量(ml);

V ——所取测定样品量(ml);

48.04——每一毫克当量硫酸根的量(mg)。

第3.7.6条 注意事项

一、干扰离子处理同总硬度;

二、取样数量及钡镁混合液加入量,可参考表3.7.6。

表3.7.6

含 SO_4^{2-} 量(mg/l)	取水样量(ml)	0.1N钡镁加入量(ml)
25	100	5
50~100	50	5
100~250	25	10
250~500	10	10

如 SO_4^{2-} 含量大于500mg/l时,可酌情稀释后进行测定。

三、钡镁混合液的加入量对结果影响很大,以超过 SO_4^{2-} 含量的60~100%为宜,否则造成的误差很大,用平行测定都不易发现。

四、 SO_4^{2-} 的含量大时,产生大量的 BaSO_4 沉淀,使滴定的终点模糊,应过滤或少取水样。

五、加入钡镁混合液后,要放置一段时间,可使沉淀颗粒变大,以便滴定时易于观察终点。

(II)硫酸钡比浊法:

第3.7.7条 在酸性介质中,硫酸根离子能形成均匀细小的硫酸钡颗粒,当有条件试剂的保护剂存在时,能阻止沉淀沉降而悬浮在溶液中,使溶液形成稳定的悬浊液,其浊度大小与硫酸盐含量成正比,借此可进行硫酸根离子的浊度测定。此方法适合 SO_4^{2-} 含量不超过1毫克当量/升的水样。

第3.7.8条 仪器和试剂

一、分光光度计(721型或72型);

- 二、秒表；
- 三、条件试剂；
- 四、氯化钡固体；
- 五、硫酸根标准溶液。

第3.7.9条 测定方法

一、工作曲线绘制；

(一)分别量取 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35ml 标准溶液 (1 ml 相当于 0.10mgSO_4^{2-})，注于 100ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至 100ml 并摇匀。

(二)准备好分光光度计，并调至零点，按下述手续逐个“发色”测定吸收度。

1. 将上述标准溶液注入 250ml 锥形瓶中，准确加入条件试剂 5 ml，摇匀；

2. 加入一满匙氯化钡 (0.3~0.4g) 恒速下准确摇动 1 min (以秒表计时)；

3. 将悬浊液倒入 10mm 的比色皿中，在波长 420nm 下测定其吸收度。从摇动结束后算起，在 4 min 时读取其读数 (在 3~10min 内，吸收度能保持稳定)。

(三)所有标准溶液全部测定完毕后，将所得的吸收度与其相对应的硫酸盐含量，绘制工作曲线。

二、水样的测定。取 100ml 水样注入 250ml 锥形瓶中，按绘制工作曲线的手续测定其吸收度。查工作曲线，可得水样中硫酸盐的含量。若有数个水样时，因测定过程中读数时间不能太长，故水样应逐个测定。

三、空白值的校正。若样品有颜色或浊度较高时，会影响测定结果，因此应进行空白试验。测定水样空白值时，除不加氯化钡外，其它手续均同水样的测定。将水样吸收度减去空白的吸收度后，再查工作曲线，即得水样中硫酸盐的含量。

第3.7.10条 注意事项

一、水样中 SO_4^{2-} 含量大于 40mg/l 时，由于生成的硫酸钡悬

浊液不稳定，可取适量水样稀释后测定。

二、水样中二氧化硅含量大于 500mg/l 时，对测定结果有干扰。当水样中含有大量有机物时，会使硫酸钡沉淀不完全。

三、对高浊度水样应过滤后测定。含有大量有色物质的水，应用活性炭处理。处理方法为：取 250ml 水，加 1g 活性炭，摇动 5min 后过滤。

四、测定水样时，温度应尽量和绘制工作曲线时的温度一致，相差不能超过 10°C ，否则影响测定结果。

五、若用72型比色计时，如因硒光电池衰老，在波长 $4200\text{\AA}$ （ 420毫微米 ），灯源电压为 10V ，空白吸光度仍调不到零，可用稍高的波长（例如 430毫微米 ）制作工作曲线和进行测量。

六、若无优级纯无水硫酸钡试剂，可用二级化学试剂作标准。若用三级试剂，则应用重量法校正其纯度。

七、皿壁上若附有一层白色硫酸钡沉淀，可用含有氨溶液的 0.1mol/l EDTA溶液擦洗之。

第3.7.11条 四羟基醌法、EDTA镁盐复合滴定法、茜素红-S法等，可供试用。

一、四羟基醌法

以氯化钡将硫酸盐沉淀为硫酸钡，用四羟基醌二钠为指示剂，过量的钡离子则与四羟基醌产生粉红色的沉淀（由黄变红），即可确定到达终点。

（一）试剂

1. 0.05N 氯化钡标准溶液；

2. 四羟基醌指示剂；

3. 95% 乙醇；

4. 1% 酚酞指示剂；

5. 2% 硝酸银溶液；⁹⁰

6. 溴甲酚绿 1% 水溶液。

（二）测定方法

1. 量取水样 25ml 注入三角烧瓶中（根据硫酸根的含量不同可

灵活掌握，若有亚硫酸盐，则加 1 ml 0.5N 盐酸煮沸冷却）。

2. 加酚酞指示剂二滴，加稀盐酸或碱调节至水样无色。

3. 加 10 ml 95% 酒精，另加四羟基醌指示剂 0.1~0.2g，于滴定前再加 1~8 滴 2% 硝酸银溶液以沉淀样品中氯离子，充分摇动。

4. 以 0.05N 氯化钡标准溶液滴定到由黄色转变为橙色时，表示接近终点，再加 1~8 滴硝酸银（视氯离子多少而定）可使终点显著，再加氯化钡滴至粉红色为止。

5. 取同体积蒸馏水作空白试验。

(三) 计算

$$\text{硫酸根 (毫克当量/升)} = \frac{V_1 \times N \times 1000}{V}$$

$$\text{硫酸根 (mg/l)} = \frac{V_1 \times N \times 1000}{V} \times 48.04$$

式中 V_1 ——氯化钡标准溶液滴定量 (ml)；

N ——氯化钡标准溶液的当量浓度；

V ——所取水样体积 (ml)；

48.04——每一毫克当量硫酸根的量 (mg)。

(四) 注意事项

1. 指示剂加入的多少，对终点很有关系，一般以 SO_4^{2-} 含量的多少来确定。如指示剂加入较多时，在滴定中往往出现假终点，即在滴定氯化钡溶液时，被滴定溶液就变成粉红色，稍停一段时间，则又恢复黄色，影响滴定终点。

2. 终点反应较慢，故当溶液颜色变深时，就表示终点要到来，滴定这时要慢，要猛烈振荡。

3. 当加硝酸银即呈红色说明过量，应舍弃重作。

4. 通常情况系用酚酞为指示剂调节 $\text{pH} = 8.0$ 时进行滴定，此时磷酸根将引起干扰，欲避免此干扰，可用溴甲酚绿为指示剂，在 $\text{pH} < 3.3$ 时进行滴定。重新作空白试验，每瓶内磷酸根含量不能超过 60mg，否则对此法有干扰。

二、EDTA镁盐复合滴定法

(一)提要

在酸性介质中,水样中的 SO_4^{2-} 可被过量的 BaCl_2 定量沉淀,过剩的 Ba^{2+} 以及水样中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,在 $\text{pH}=10$ 时,以铬黑T和甲基红为指示剂,用EDTA镁盐复合滴定,另外分别滴定 BaCl_2 溶液及水中硬度,由 BaCl_2 溶液、水中硬度和过量的 BaCl_2 (包括水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})三种滴定结果可算出水样中 SO_4^{2-} 含量。

(二)试剂

1. 0.05N EDTA镁盐复合溶液

将18.6g乙二胺四乙酸二钠盐及5.1g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于1 l水中,用50% NaOH溶液调至 $\text{pH} \approx 10$,用标准Zn溶液进行标定。(为使 Ba^{2+} 滴定终点敏锐,故在乙二胺四乙酸二钠盐中加 MgCl_2)。

2. 约0.1N BaCl_2 溶液

称12.8g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于1 l不含 CO_2 的水中,用EDTA镁盐复合溶液滴定求其相对比值(1 ml BaCl_2 多少 ml EDTA 镁盐溶液)。

3. 缓冲溶液

将50g NH_4Cl 溶于少量水中,然后加入250ml ($d=0.9$) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,最后用水稀释至1 l。

4. 0.5% 铬黑T指示剂溶液

溶0.5g铬黑T于20ml浓氨水中,加80ml乙醇,摇匀(在密封情况下可使用一个月,指示剂配制一周后较好使用)。

5. 0.2% 甲基红指示剂溶液

溶0.2g甲基红于100ml 60%乙醇中,用无水乙醇60ml溶解甲基红再用水稀释至100ml。

6. 1:1盐酸

7. 无水乙醇

(三)测定方法

1. 取50ml水样于150ml三角瓶中,加1:1盐酸酸化使呈酸性(用刚果红试纸)加热沸腾3~5 min,取下不断振荡,加入

BaCl₂溶液（加入量视SO₄²⁻含量而定）记下毫升数。使形成白色的BaSO₄↓静置2.5h，加缓冲液3ml，加铬黑T和甲基红指示剂各数滴（数量比例由实验确定），以EDTA镁复合溶液滴定至溶液由酒红色变至草绿色为终点，记下读数。

2.取同量水样，加3ml缓冲液，指示剂数滴，以EDTA镁盐复合溶液滴定其总硬度。

3.取BaCl₂溶液5ml，加水稀释至50ml，加缓冲液3ml，指示剂数滴，以EDTA镁盐复合溶液滴定至溶液由灰紫色经酒红色至草绿色为终点。

（四）计算

$$\text{硫酸根}(\text{mg/l}) = [\text{水样}(b+c-a) - \text{空白}(b+c-a)]N \\ \times 48.033 \times 1000/V$$

式中 a ——回滴过剩BaCl₂溶液及水中Ca²⁺、Mg²⁺等离子所消耗的EDTA量（ml）；

b ——用于滴定水中硬度EDTA镁盐量（ml）；

c ——用于滴定BaCl₂沉淀剂的EDTA镁盐量（ml）；

N ——EDTA镁盐的当量浓度；

V ——所取水样体积（ml）。

（五）注意事项：

1.干扰的清除，详见第3.8.5条。

2.当水中SO₄²⁻含量较高，生成BaSO₄沉淀多时，影响终点的判别，此时可加乙醇8ml再滴定，终点较易观察。

3.EDTA镁盐复合溶液作用较慢，故在滴定快至终点时，每加入一滴或半滴溶液后必须剧烈振荡，如速度太快，会使EDTA镁盐溶液量过多使结果偏低。

4.如水样SO₄²⁻含量大于400mg/l时，终点不易观察，需取样稀释后再进行。

5.SO₄²⁻大致含量的测定

取水样5ml，加11HCl二滴，BaCl₂溶液1ml，摇匀，静置片刻；根据表3.7.11推算SO₄²⁻大致含量。

表3.7.11

浑 浊 情 况	SO_4^{2-} 大致含量 (mg/l)	BaCl_2 溶液加入量 (ml)
微 浑	>10	2
浑 浊	25~50	2
沉 淀	100~200	4
大量沉淀	>200	6

6. 加 BaCl_2 必须过量, 但是水样中存在过多的 BaCl_2 会增多EDTA镁盐的用量, 且使终点不易观察, 影响结果的正确性。当测出结果 $a = b + c$ 时, 说明加的 BaCl_2 的量不足, 此时必须另取水样, 增加 BaCl_2 量后再测定。当 $b + c - a < 0$ 时, 说明分析有误, 必须返工。

7. 加沉淀剂以后的静置时间定为最少2.5h, 否则得不到理想的结果。当在野外条件, 要求结果较粗而含量在10mg/l以上时, 在热溶液中沉淀。

8. 终点转变敏锐与否和溶液的pH值有关。如水中 SO_4^{2-} 含量高, 硬度大, 或 BaCl_2 过量较多时, 需用EDTA溶液滴定, 这样会使pH值减低, 影响终点判别, 因此, 事先应将EDTA镁盐溶液pH值调至10左右, 以消除这种影响。

9. 水样存在碳酸根时, 必须注意完全酸化, 否则会产生碳酸钡沉淀而使结果偏低。

10. 在标定 BaCl_2 浓度时, 加入指示剂后呈现灰紫色, 这是由于溶液中无镁的原因, 当滴定EDTA镁盐溶液后, 逐渐出现酒红色, 最后仍以草绿色为终点。

三、茜素红-S法

(一) 吸取土壤滤液5~25ml (视 SO_4^{2-} 含量多少而定) 置于150ml三角瓶中;

(二) 加1%茜素红-S指示剂5滴。用1:1的醋酸调至黄色后再多加2ml 1:1醋酸;

(三)加BaCl₂粉一牛角勺，摇匀，加95%酒精10ml摇匀；

(四)用0.05N BaCl₂滴至溶液由黄色变为粉红色，即达到终点；

(五)同上法作空白试验；

(六)计算

硫酸根(ml/100g土)

$$= \frac{N_{BaCl_2} \times (\text{样品用} BaCl_2 \text{ml数} - \text{空白} BaCl_2 \text{ml数})}{\frac{\pm}{\text{水}} \times \text{吸取液容积}} \times 100$$

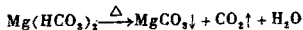
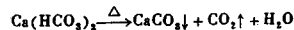
$$\text{硫酸根}\% = \frac{N_{BaCl_2} \times (\text{样品用} BaCl_2 \text{ml数} - \text{空白用} BaCl_2 \text{ml数})}{\frac{\pm}{\text{水}} \times \text{吸取液容积}} \times 100 \times 0.048$$

第八节 总 硬 度

第3.8.1条 水的硬度主要是由于水中含有钙盐与镁盐所致，有时水中存在着铝盐及铁盐也会造成硬度。

根据各种盐类的不同性质，硬度可分为三类：

一、碳酸盐硬度（又称暂时硬度）：水中所含重碳酸钙[Ca(HCO₃)₂]，重碳酸镁[Mg(HCO₃)₂]，当煮沸时钙镁的重碳酸盐分解为碳酸盐沉淀而从水中析出，故称为暂时硬度，其反应式如下：



二、非碳酸盐硬度（又称永久硬度）：

硫酸钙(CaSO₄)、硫酸镁(MgSO₄)、氯化钙(CaCl₂)、氯化镁(MgCl₂)、硝酸钙[Ca(NO₃)₂]、硝酸镁[Mg(NO₃)₂]等盐类，在正常大气压下，水的温度虽已达沸点，但仍有一定量溶于水中而不生成沉淀，故称为永久硬度。

三、负硬度：碱金属的氢氧化物(KOH、NaOH)、碳酸盐

(K_2CO_3 、 Na_2CO_3) 或重碳酸盐 ($KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$)。

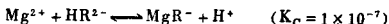
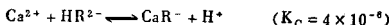
由于负硬度、暂时硬度均是碱性，所以二者之和即为总碱度。其关系如下：

$$\left. \begin{array}{l} \text{总硬度} \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{负硬度} \\ \text{碳酸盐硬度} \\ \text{非碳酸盐硬度} \end{array} \right\} \end{array} \right\} \text{总碱度}$$

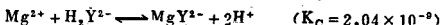
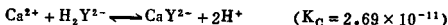
对于混凝土基础来说，若水中暂时硬度很小并有碳酸存在的情况下，能引起对混凝土的溶解性侵蚀及增强碳酸的侵蚀性。

硬度单位以“度”（°）来表示。例如含有 10mg/l 的 CaO 称为 1 德国度；含有 10mg/l 的 $CaCO_3$ 称为 1 法国度。因此，1 毫克当量/升相当于德国度 2.8 度，相当于法国度 5 度。本规程采用德国硬度。

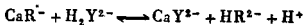
本规程采用 EDTA 直接滴定法测定总硬度。其原理为：以铬黑 T（或铬兰黑）为指示剂，用 EDTA 标准液滴定水中钙、镁离子总量。首先向水样中加入氯化铵缓冲溶液，使 pH 值保持为 10 左右，铬黑 T 此时本身的主要形态为 HR^{2-} ，呈兰色。在滴定前向水样中加入指示剂铬黑 T（或铬蓝黑），它先与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成酒红色络合物，其反应式为：



滴定开始后，滴入的 EDTA 首先与溶液中未络合的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成络合物，其反应式为：



由于 CaY^{2-} 、 MgY^{2-} 比 CaR^{-} 、 MgR^{-} 稳定，溶液中将会发生铬离子的转化，继续滴入的 EDTA 将夺取同铬黑 T 已结合的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，使指示剂还原为原来的形态，其反应式为：



此络合平衡极端移向右方，到滴入的 EDTA 把与指示剂结合

的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 全部夺走后，溶液即由酒红色转变为 HR^{2-} 的蓝色， CaY^{2-} 、 MgY^{2-} 则是无色的，这时可判断等当点的到达。

从络合平衡常数可以看出， MgR^- 比 CaR^- 更稳定，故 MgR^- 还原较迟，而 CaY^{2-} 比 MgY^{2-} 更稳定，故 CaY^{2-} 首先转化络合完毕，所以，当溶液转变为蓝色时所达到的等当点，说明 MgR^- 已完全分解而转化为 MgY^{2-} ，所测定的是 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ，即水的总硬度。

第3.8.2条 试剂

- 一、氯化铵缓冲溶液；
- 二、铬黑T指示剂（或铬蓝黑）；
- 三、硫化钠2%：（现用现配）；
- 四、盐酸羟胺；
- 五、三乙醇胺：分析纯；
- 六、0.05N EDTA标准溶液。

第3.8.3条 测定方法

一、根据硬度大小，一般量取水样10~50ml（附取水参照表）于三角烧瓶中。

二、加入5ml氯化铵缓冲液及铬黑T指示剂6滴（或少量干试剂）。

三、用标准EDTA溶液滴定至溶液由葡萄红色变为天蓝色即为终点，记录EDTA消耗量为 V_1 。

第3.8.4条 总硬度按下式计算：

$$\text{一、总硬度(毫克当量/升)} = V_1 \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{总硬度(德度)} = V_1 \times N \times \frac{1000}{V} \times 2.8$$

式中 V_1 ——滴定水样消耗EDTA的量 (ml)；

N ——EDTA标准溶液的当量浓度；

V ——测定所取水样 (ml)；

2.8——德国度与普通硬度的换算系数。

或根据钙、镁的毫克当量之和计算总硬度。

总硬度 (毫克当量/升) = $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 毫克当量/升

二、暂时硬度 (碳酸盐硬度) :

当 $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 时,

暂时硬度 (毫克当量/升) = 重碳酸盐 (毫克当量/升)。

三、永久硬度 (非碳酸盐硬度) :

当 $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 时,

永久硬度 (毫克当量/升) = 总硬度 - 暂时硬度

当 $\text{HCO}_3^- > (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 时,

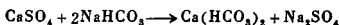
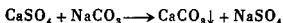
永久硬度 (毫克当量/升) = 0

四、负硬度

当总硬度 < 总碱度时,

负硬度 (毫克当量/升) = (总碱度 - 总硬度) (毫克当量/升)

水中非碳酸盐硬度与负硬度不能同时存在, 因两者会发生如下反应:



附: 硬度与碱度的关系

表3.8.4

总 硬 度	碳 酸 盐 硬 度	非 碳 酸 盐 硬 度	负 硬 度
总硬度 > 总碱度	总 碱 度	总硬度 - 总碱度	0
总硬度 < 总碱度	总 硬 度	0	总碱度 - 总硬度
总硬度 = 总碱度	总碱度或总硬度	0	0

第3.8.5条 注意事项

一、水样中有干扰, 可参照附录六中的掩蔽剂进行处理。

二、水样中如有铜及锌离子时, 在分析的溶液中加入 1 ml 2% 硫化钠溶液或钠试剂粉末少许, 再按上法测定。

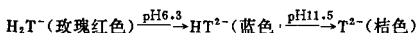
三、当水样中加入指示剂后，不呈酒红色而是暗红色，滴定终点有拖长现象或滴不到蓝色终点，说明水样中有锰、铁离子，在分析的溶液中加入固体盐酸羟胺即可防止，再按上法测定。

如水样中含有少量铁、铝，需加入三乙醇胺 1 ~ 3 ml，再按上法测定。

四、当加入指示剂后，酒红色逐渐消失，说明溶液的 pH 值较低，此时应以氨水调节 pH 值至中性，并加 0.5ml 氨-氯化胺缓冲液后进行测定。

五、水样总碱度高于 5 毫克当量/升时，应预先加入 2 ~ 3 滴 1:1 盐酸充分振荡，使重碳酸破坏，防止碳酸钙沉淀。

六、pH 值的控制是 EDTA 滴定时的重要条件。在钙、镁含量测定时，pH 值应维持在 10 左右。若 pH 值低，则钙镁与 EDTA 络合不完全；若 pH 值高，则镁可能生成 $Mg(OH)_2$ 而沉淀。铬黑 T 也随溶液的 pH 值而改变颜色，pH 值在 8 ~ 10 时，它本身才呈蓝色。



七、本法适用于不同矿化度的水样，然而须考虑在滴定时溶液呈弱碱性，因此测定时应酌情取水样，取样数量可参照表 3.8.5

表 3.8.5

水的硬度		取样体积
毫克当量/升	德国度	ml
>20	>56	10
20~10	56~28	25
10~5	28~14	50
5~0.5	14~1.4	100
<0.5	<1.4	100

八、铬黑 T 指示剂最好配成固体试剂。其水溶液不稳定，容易产生聚合现象而失败。如果溶液中含有痕迹的金属（钢、铁

等)，均可加速其聚合作用，而固体试剂则极为稳定。通常用固体氟化钠稀释（1：200），如此混合保存于暗色瓶中则可长期使用。一般100ml水样应加入固体试剂50~100mg左右。

第九节 钙 离 子

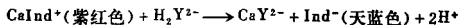
第3.9.1条 钙盐广泛地分布于地下水及地表水中。其组成的盐类以碳酸盐类为最多，其次为硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、硅酸盐、磷酸盐等。其主要来源是岩石风化时钙盐溶于地下水中的结果。在浅的地面水和地下水中，重碳酸钙通常是主要成分，它形成最常见的“重碳酸钙水”。钙离子在地下水中有很大交替能力，它很容易地进入吸收混合体中，并从混合体中将其他离子特别是Na离子排挤出去，钙是硬水的主要成分之一。

其测定方法较多，本规程选用EDTA容量法。其原理是在pH值 ≥ 12 的溶液中，EDTA与 Ca^{2+} 形成无色络合物，钙指示剂（ $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2\text{SNa}$ ）则能与 Ca^{2+} 生成紫红色的络合物，而钙与指示剂形成的络合物不如钙与EDTA形成的络合物稳定，所以，当有钙指示剂存在的含 Ca^{2+} 溶液中滴入EDTA溶液达终点时，过量滴定液便能夺取红色络合物中的 Ca^{2+} 而使钙指示剂游离，于是溶液中紫红色变为蓝色，即为终点。

钙试剂在水中与钙离子络合为 CaInd^+ 离子，反应式简写为：



用EDTA滴定时反应式为：



式中 $\text{H}_2\text{Y}^{2-} \longrightarrow$ 代表EDTA的阴离子；

$\text{Ind}^- \longrightarrow$ 钙指示剂。

第3.9.2条 试剂

- 一、20%氢氧化钠（或氢氧化钾）；
- 二、0.05N EDTA标准溶液；
- 三、钙指示剂；
- 四、1：1盐酸；

五、刚果红试纸 $\text{pH}=3.0$ (蓝紫)~ 5.2 (红)。

第3.9.3条 测定方法

根据钙离子含量大小(一般使钙含量不超过 20mg)量取水样(可参考硬度取水数量),置于三角瓶中,用纯净蒸馏水稀释至 50ml 左右,放入刚果红试纸一小块,加 $1:1$ 盐酸使试纸变为蓝色时加入 $2\text{ml}20\%$ 氢氧化钠及少许钙指示剂,立即用EDTA标准溶液滴定由紫红色变为天蓝色即为终点,记下EDTA消耗量为 V_1 。

第3.9.4条 钙离子含量按下式计算:

$$\text{钙离子(毫克当量/升)} = V_1 \times N \times \frac{1000}{V}$$

$$\text{钙离子(mg/l)} = V_1 \times N \times \frac{1000}{V} \times 20$$

式中 V_1 ——EDTA消耗量(ml);

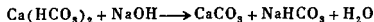
N ——EDTA当量浓度;

V ——所取水样的量(ml);

20 ——每一毫克当量钙的量(mg)。

第3.9.5条 注意事项

一、水样取出后必须加入盐酸中和,除去重碳酸离子,以免加 NaOH 后生成碳酸钙沉淀而使结果偏低。其反应式如下:



二、当镁离子含量较大时,在加碱过程中易生成氢氧化镁沉淀,而吸附钙离子会造成终点的延长,应少取或稀释水样后测定。

三、干扰离子的处理,同总硬度测定。

第十节 镁离子

第3.10.1条 地下水或地表水中镁的分布范围通常比钙小,而海水中镁的含量则要比钙的含量多 $2 \sim 3$ 倍。天然水中镁的来源主要是由于含镁岩石的风化溶解,其溶解过程与碳酸钙相似,

但碳酸镁的溶解度大，因此，高矿化的水中，镁的含量常超过钙的 2 ~ 3 倍，而在弱矿化的地表水和地下水中，镁含量一般小于钙。

镁也是水的硬度成分之一，镁的含量特别高时（在 1000mg/l 以上时），应考虑对混凝土基础的侵蚀性。

第3.10.2条 本规程镁离子的重量，系根据硬度及钙离子的减差计算求得：

镁离子（毫克当量/升）

= 总硬度（毫克当量/升） - 钙离子（毫克当量/升）

镁离子（mg/l）= 镁离子（毫克当量/升）× 12.16

第十一节 钠、钾离子

第3.11.1条 钠离子与氯离子广泛地分布于地下水中，它首先而且主要是与氯离子共存于氯化钠水中。如果水中有 CO_3^{2-} 存在时，则 Na^+ 总是与它共存。钾盐因受土壤、岩石的吸附及植物吸附的影响，尽管溶解度比钠大，含量却比钠少。

水质简易分析中，往往用阴离子与阳离子平衡法来计算钠（及钾）的含量。如有必要，则可采用火焰光度计法和原子吸收分光光度计法。对一般试验，宜采用计算法。

第3.11.2条 根据阴离子毫克当量总和与阳离子（只有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 而不含 K^+ 、 Na^+ ）毫克当量总和之差来计算钠离子。

钠离子（及钾）（毫克当量/升）

= 阴离子总重（ $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ ）（毫克当量/升）

- 阳离子总重（ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ）（毫克当量/升）

钠离子（mg/l）= 钠离子（毫克当量/升）× 23

第四章 分析结果的表示与审查

第4.0.1条 分析结果的表示式

由于天然水中所含的盐类、溶解气体、污染质的量都很少，主要是已离解的盐的较稀溶液以离子状态存在，因而分析结果的主要表示式为离子式。同时，任一离子的含量均用一升水中毫克数来表示（mg/l），计算至小数后一位。为了把水的性质完整的表达出来，因而常利用毫克当量式来表示分析结果（毫克当量/升）。

第4.0.2条 分析结果的审查

一、为了检查分析结果的质量，可用同一地点、同一时间取得的二份水样作平行试验，但此法仅在特殊情况下采用。此外，还需经常检查分析所用标准溶液的浓度。

二、根据电离学说，在溶液中阳离子的毫克当量总和，与阴离子毫克当量总和相同，因为每一当量的阳离子必有一当量的阴离子与之相适应。因此，当钾、钠离子为直接测定的分析结果时，阳离子总毫克当量（ ΣK ）与阴离子总毫克当量（ ΣA ）应是相等的，但实际工作中总有一定误差，误差百分数不应超过 $\pm 5\%$ ，当 $\Sigma K + \Sigma A < 5$ 毫克当量时，可不受上述限制。

$$X\% = \frac{(\Sigma K - \Sigma A) \times 100}{\Sigma K + \Sigma A}$$

如钠、钾离子为计算之值时，则 $\Sigma K = \Sigma A$ 。

三、pH值与有关离子间的关系

（一）pH值 < 8.3 ：有游离 CO_2 及甲基橙碱度存在，没有酚酞碱度。

（二）pH值 > 8.3 ：有酚酞碱度及甲基橙碱度，没有游离 CO_2 。

（三）对含有机物质不多，矿化度不大的水来说，pH < 8.3

时, pH值与游离 CO_2 和重碳酸根离子间的关系如下:

$$18^\circ\text{C时: } \text{pH} = 6.52 + \lg[\text{HCO}_3^-] - \lg[\text{CO}_2]$$

$$25^\circ\text{C时: } \text{pH} = 6.37 + \lg[\text{HCO}_3^-] - \lg[\text{CO}_2]$$

式中 6.52——18℃时碳酸一级电离常数的负对数;

6.37——25℃时碳酸一级电离常数的负对数;

$[\text{HCO}_3^-]$ ——重碳酸根的浓度 (mol/l), 近似计算, 可采用毫克当量/升;

$[\text{CO}_2]$ ——游离 CO_2 的浓度 (mol/l), 近似计算可采用毫克当量/升。

计算与实测的值应相近, 一般允许 $\text{pH} \leq \pm 0.3$ 。

四、硬度、碱度与离子间的关系

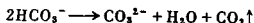
(见硬度计算)

五、根据分析测得各离子的总和与实测的溶解性固体进行比较。

由于本规程系水质的简易分析, 所以, 分析结果与溶解性固体不可能相等, 两者之间存在偏差是正常的。

其原因除了试验误差以外, 还由于一些未知的没有测定的离子造成, 以及并未成为离子状态存在于水中的某些离子, 在测定中被当作离子状态一起测出来等因素而造成偏差, 因此这个平衡只能当作审查分析结果的手段之一, 可作为参考。

在比较时, 必须把 HCO_3^- 的含量 (mg/l) 减去一半, 因为在测定溶解性固体时, 在蒸干过程中, 由于分解而使一部分 HCO_3^- 变成 CO_2 损失, 其损失量约为一半, 其反应式为:



$$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{2\text{HCO}_3^-} = \frac{60}{122} = 0.492 \quad (\text{一般按 } \frac{1}{2} \text{HCO}_3^- \text{ 计算})$$

根据现有的分析经验, 一般要求阴阳离子总量与溶解性固体两者之间的相对误差不应超过表4.0.2的规定:

六、一般来说淡水和高矿化度的水中, 各离子间存在着一定的规律, 如淡水(包括河水、低矿化度的地下水及潜水等)离子间

表4.0.2

溶解性固体重量 (mg/l)	允许误差 (%)
< 100	±10
100~1000	±7
>1000	±5

的关系呈 $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 毫克当量/升 $> (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 毫克当量/升, 或 HCO_3^- 毫克当量/升 $< (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 毫克当量/升, 低矿化度的水在阴离子中, HCO_3^- 是主要离子, 其次是 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 或 Mg^{2+} 。

高矿化度的水〔地下水、湖泊（淡水湖泊例外）、海水〕各离子间往往出现如下关系:

$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 毫克当量/升 $> (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 毫克当量/升, 在阴离子中, Cl^- 是主要离子, 其次是 SO_4^{2-} (也有以 SO_4^{2-} 为主要离子, 其次是 Cl^-), HCO_3^- 离子含量小。

在阳离子中, $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 是主要离子, 其次是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 而且碱金属 ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) 离子含量大大超过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量, 在这种水中往往出现 Mg^{2+} 毫克当量/升大于 Ca^{2+} 毫克当量/升的现象。

最后, 应该注意, 由于水的成分非常复杂, 所以在审查水质分析资料时, 不能仅从某一点来断定分析结果的可靠程度, 而必须多方面来综合考虑, 往往要互相验证和核对, 看是否正常等, 对资料进行全面分析后再下结论。

附录一 原子量表

(1975年国际原子量表)

元 素	符 号	原 子 量	元 素	符 号	原 子 量
银	Ag	107.868	氟	F	18.998403
铝	Al	26.98154	铁	Fe	55.847
氩	Ar	39.948	镓	Ga	69.72
砷	As	74.9216	钆	Gd	157.25
金	Au	196.9665	锗	Ge	72.59
硼	B	10.81	氢	H	1.0079
钡	Ba	137.33	氦	He	4.00260
铍	Be	9.01218	铪	Hf	178.49
铋	Bi	208.9804	汞	Hg	200.59
溴	Br	79.904	钬	Ho	164.9304
碳	C	12.011	碘	I	126.9045
钙	Ca	40.08	铟	In	114.82
镉	Cd	112.41	铱	Ir	192.22
铈	Ce	140.12	钾	K	39.0983
氯	Cl	35.453	氪	Kr	83.80
钴	Co	58.9332	镧	La	138.9055
铬	Cr	51.996	锂	Li	6.941
铯	Cs	132.9054	镥	Lu	174.97
铜	Cu	63.546	镁	Mg	24.305
镝	Dy	162.50	锰	Mn	54.9380
铒	Ey	167.26	钼	Mo	95.94
铕	Eu	151.96	氮	N	14.0067

续上表

元 素	符 号	原 子 量	元 素	符 号	原 子 量
钠	Na	22.98977	硒	Se	78.96
铌	Nb	92.9064	硅	Si	28.0855
钕	Nd	144.24	钐	Sm	150.4
铯	Ce	20.179	锡	Sn	118.69
镍	Ni	58.70	锶	Sr	87.62
铈	Np	237.0482	钽	Ta	180.9479
氧	O	15.9994	铽	Tb	158.9254
铊	Os	190.2	碲	Te	127.60
磷	P	30.97376	钍	Th	232.0381
铅	Pb	207.2	钛	Ti	47.90
钯	Pd	106.4	铊	Tl	204.37
镧	Pr	140.9077	铥	Tm	168.9342
铂	Pt	195.09	铀	U	238.029
镨	Ra	226.0254	钒	V	50.9414
铷	Rb	85.4678	钨	W	183.85
铽	Re	186.207	氙	Xe	131.30
铑	Rh	102.9055	钇	Y	88.9059
钿	Ru	101.07	镱	Yb	173.04
硫	S	32.06	锌	Zn	65.38
铋	Sb	121.75	锆	Zr	91.22
钪	Sc	44.9559			

附录二 主要试剂的分子量及当量

试剂名称	分子式	分子量	当量	备注
氯	Cl_2	70.906	35.453	
氯化钠	NaCl	58.443	58.443	
氯化钡	BaCl_2	208.236	104.118	
	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244.266	122.133	
氯化钙	CaCl_2	110.986	55.493	
	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219.077	109.539	
氯化钾	KCl	74.551	74.551	
氯化铵	NH_4Cl	53.491	53.491	
氯化银	AgCl	143.321	143.321	
氯化镁	MgCl_2	95.211	47.606	
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203.302	101.651	
盐酸	HCl	36.461	36.461	
硫化钠	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	240.176	120.088	
硫氰化铁	$\text{Fe}(\text{CNS})_3$	230.080	76.693	
硫代硫酸钠	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248.185	248.185	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158.098	158.098	
硫酸	H_2SO_4	98.073	49.037	
硫酸钠	Na_2SO_4	142.037	71.019	
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322.189	161.100	
硫酸钡	BaSO_4	233.388	116.694	
硫酸钙	CaSO_4	136.138	68.069	
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	172.168	86.034	
硫酸钾	K_2SO_4	174.254	87.127	

续上表

试剂名称	分子式	分子量	当量	备注
硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.134	66.067	
硫酸铁	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	399.866	66.661	
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	562.004	93.667	
硫酸亚铁	FeSO_4	151.905	75.953	
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278.011	139.006	
硫酸亚铁铵	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392.130	196.065	以 Fe^{2+} 计
硫酸铁铵	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	482.194	160.731	以 Fe^{3+} 计
硫酸铜	CuSO_4	159.604	79.802	
明矾	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	666.410	111.068	
硫酸铝钾 (钾矾)	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	474.377	158.125	以 Al^{3+} 计
硫酸铝铵 (铝铵矾)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2 \cdot$	906.635	151.106	以 Al^{3+} 计
	$\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$			
硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287.544	143.772	
硫酸银	Ag_2SO_4	311.793	155.897	
硫酸镁	MgSO_4	120.363	60.182	
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246.469	123.235	
亚硫酸钠	Na_2SO_3	126.038	63.019	
硝酸	HNO_3	63.013	63.013	
硝酸钙	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164.090	82.045	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236.151	118.076	
硝酸钾	KNO_3	101.103	101.103	
硝酸铅	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331.210	165.605	
硝酸银	AgNO_3	169.873	169.873	

续上表

试剂名称	分子式	分子量	当量	备注
亚硝酸钠	NaNO_2	68.995	68.995	
碳酸氢钠	NaHCO_3	84.007	84.007	
碳酸钠	Na_2CO_3	105.989	52.995	
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286.141	143.071	
碳酸氢钙	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	162.114	81.070	
碳酸钾	K_2CO_3	138.206	69.103	
碳酸镁	MgCO_3	84.314	42.157	
碳酸钙	CaCO_3	100.089	50.045	
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	79.005	79.005	
磷酸	H_3PO_4	97.995	32.665	
草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.067	63.0335	
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90.035	45.018	
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	133.999	67.000	
草酸钙	CaC_2O_4	128.100	64.050	
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.104	48.351	在酸中氧化还原 $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$
铬酸钾	K_2CrO_4	194.190	97.095	
高锰酸钾	KMnO_4	158.034	32.678	在酸性中氧化还原 $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$
硅酸	H_2SiO_3	78.100	39.050	
氟化氢	HF	20.006	20.006	
醋酸	CH_3COOH	60.052	60.052	
醋酸钠	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136.080	136.080	
醋酸铵	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77.083	77.083	
硼酸	H_3BO_3	61.832	20.610	

续上表

试剂名称	分子式	分子量	当量	备注
酒石酸	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	150.087	75.044	
酒石酸钾钠	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	210.160	105.080	
甲酸	HCOOH	46.026	46.026	
苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	204.223	102.112	
苯酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94.113	15.687	
氧	O_2	31.999	8.000	
氧化钠	Na_2O	61.979	30.490	
氧化钙	CaO	56.079	28.050	
氧化铁	Fe_2O_3	159.692	26.615	
氧化铝	Al_2O_3	101.961	16.993	
氧化镁	MgO	40.304	20.152	
过氧化氢	H_2O_2	34.015	17.008	
氨	NH_3	17.030	17.030	
氢氧化铵	NH_4OH	35.046	35.046	
氢氧化钙	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.095	37.048	
氢氧化钠	NaOH	39.996	40.000	
氢氧化钾	KOH	56.106	56.106	
氢氧化钡	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	171.345	85.673	
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	315.466	157.733	
氢氧化镁	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58.320	29.160	
乙二醇四乙酸二钠	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.239	186.120	缩名EDTA
钼酸铵	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235.856		
硫酸锰	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169.014	84.507	
	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	223.062	111.531	

附录三 重量和当量换算表

	式 量	由毫克换算 成毫克当量	由毫克当量 换算成当量
H ⁺	1.008	0.9921	1.008
Na ⁺	22.989	0.04350	22.99
K ⁺	39.10	0.02558	39.1
Ca ²⁺	40.08	0.04990	20.04
Mg ²⁺	24.305	0.08224	12.16
OH ⁻	17.007	0.05879	17.01
Cl ⁻	35.453	0.02821	35.45
HCO ₃ ⁻	61.017	0.01639	61.02
SO ₄ ²⁻	96.05	0.02082	48.03
Fe ³⁺	55.847	0.03582	27.92
Fe ²⁺	55.847	0.05373	18.61
Mn ²⁺	54.938	0.03641	27.46
Cu ²⁺	63.546	0.03146	31.77
Pb ²⁺	207.2	0.009653	103.60
Zn ²⁺	65.37	0.03050	32.69
NH ₄ ⁺	18.039	0.05543	18.04
NO ₃ ⁻	46.005	0.02174	46.01
NO ₂ ⁻	62.005	0.01613	62.01
SiO ₂	60.085	0.01664	60.09
Si	28.086	0.03560	28.09
N	14.007	0.07149	14.01
Fe	55.847	0.01791	55.85
O ₂	31.999	0.3125	32.00

附录四 常用酸碱溶液的配制

(十) 酸类溶液配制

名 称	当量浓度	配 制 方 法
硝 酸	16N	比重1.42的HNO ₃ ,即为16N
	6N	取16NHNO ₃ 375ml加水稀释到 1 l
	3N	取16NHNO ₃ 188ml加水稀释到 1 l
	2N	取16NHNO ₃ 125ml加水稀释到 1 l
	1N	取16NHNO ₃ 63ml加水稀释到 1 l
盐 酸	12N	比重1.19HCl即为12N
	6N	取12N·HCl与等体积水混合
	4N	取12NHCl 334ml加水稀释到 1 l
	3N	取12NHCl 250ml加水稀释到 1 l
	2N	取12NHCl 167ml加水稀释到 1 l
	1N	取12NHCl 84ml加水稀释到 1 l
硫 酸	36N	比重1.84H ₂ SO ₄ 即为36N
	9N	取252ml 36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入 748ml 水中
	6N	取167ml 36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入 833ml 水中
	3N	取84 ml 36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入 916ml 水中
	2N	取56 ml 36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入 944ml 水中
	1N	取28ml 36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入 972ml 水中
醋 酸	17N	比重1.05CH ₃ COOH即为17N
	6N	取17N CH ₃ COOH 353ml加水稀释成 1 l
	3N	取17N CH ₃ COOH 177ml加水稀释成 1 l
	2N	取17N CH ₃ COOH 118ml加水稀释成 1 l
	1N	取17N CH ₃ COOH 59 ml加水稀释成 1 l

续上表

名 称	当量浓度	配 制 方 法
草 酸	3N	189gH ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O溶于1 l水中
	2N	126gH ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O溶于1 l水中
	1N	63gH ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O溶于1 l水中
氢氟酸	26.3 N	46% HF即为26.3N

(二)碱类溶液配制

名 称	当量浓度	配 制 方 法
氢 氧 化 钠	6N	取240gNaOH溶于水中,然后稀释到1 l
	4N	取160gNaOH溶于水中然后稀释到1 l
	3N	取120gNaOH溶于水中然后稀释到1 l
	2N	取80 gNaOH溶于水中然后稀释到1 l
	1N	取40 gNaOH溶于水中然后稀释到1 l
氢 氧 化 钾	6N	取336gKOH溶于水中,然后稀释到1 l
	3N	取168gKOH溶于水中,然后稀释到1 l
	2N	取112gKOH溶于水中,然后稀释到1 l
	1N	取56 gKOH溶于水中,然后稀释到1 l
氢 氧 化 铵	15N	比重0.91的NH ₄ OH即为15N
	6N	取15N NH ₄ OH400ml,稀释到1 l
	4N	取15N NH ₄ OH268ml,稀释到1 l
	3N	取15N NH ₄ OH200ml,稀释到1 l
	2N	取15N NH ₄ OH134ml,稀释到1 l
	1N	取15N NH ₄ OH67ml,稀释到1 l

附录五 常用基准试剂的称量和处理方法

基准试剂名称	规格	标定溶液	克当量重量	处理方法
硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	分析纯 (二级)	标准酸	190.68	盛有蔗糖和食盐的饱和水溶液的干燥器内平衡一周
无水碳酸钠 (Na_2CO_3)	(二级)	标准酸	52.994	180~200°C, 4~6h(小时)
苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)	(二级)	标准碱	204.22	105~110°C, 4~6h
草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	(二级)	标准碱或高锰酸钾	63.033	室温
草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	(二级)	高锰酸钾	67.000	150°C, 2~4h
重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	(二级)	硫代硫酸钠等还原剂	49.031	130°C, 3~4h
氯化钠 (NaCl)	(二级)	银盐	58.443	105°C, 4~6h
金属锌 (Zn)	(二级)	EDTA	32.690	在干燥器中干燥2~4h
金属镁带 (Mg)	(二级)	EDTA	12.153	100°C, 1h
碳酸钙 (CaCO_3)	(二级)	EDTA	50.044	105°C, 4~6h

注: (1)称取1克当量重量的基准试剂,溶于1l水中,即为1.000N溶液。

(2)配制标准溶液时,应根据试剂瓶标签上的分子量和纯度准确称量。

附录六 (一)EDTA滴定中常用的掩蔽剂

被掩蔽离子	掩蔽剂或掩蔽方法
Ag^{+}	NH_3 , BAL^{**} (掩蔽小量), CN^- , 柠檬酸, 巯基乙酸, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Al^{3+}	柠檬酸(掩蔽小量), FB_4^- , F^- , OH^- (转变成偏铝酸根离子), 酒石酸乙酐丙酮, 磺基水杨酸(只掩蔽小量), 三乙醇胺, 铁试剂
Ba^{2+}	F^- , SO_4^{2-}
Ca^{2+}	Ba-EDTA 络合物 + SO_4^{2-} , F^-
Co^{2+}	BAL (掩蔽小量) CN^- , 巯基乙酸(掩蔽小量), 邻啡罗啉, 四乙撑五胺
Cr^{3+}	抗坏血酸, 柠檬酸, 动力学掩蔽(利用反应速度差异)氧化为 CrO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, 三乙醇胺
Cu^{2+}	I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^-
Cu^{2+}	BAL (掩蔽小量), CN^- , 半胱氨酸, 二乙基二硫代氨基甲酸钠(掩蔽小量), I^- , 巯基乙酸, 邻啡罗啉, 还原为 Cu^+ (用抗坏血酸或 NH_2OH), S^{2-} , 四乙撑五胺, 硫卡巴腓, 硫尿, 三乙撑四胺, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (在碱性介质中还加 Ac^- 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)
Hg^{2+}	BAL , Br^- , Cl^- , CN^- , 半胱氨酸, 还原为金属汞(用抗坏血酸或甲醛) SON^- , 硫尿
Mg^{2+}	F^- , OH^- ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀)
Mo^{6+}	柠檬酸, 乙酐丙酮
Pb^{2+}	BAL , 3-巯基丙酸, MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , 二乙基二硫代氨基甲酸钠
Sn^{2+}	BAL , 柠檬酸, 巯基乙酸
Sn^{4+}	BAL , 柠檬酸, 二硫代草酸, F^- , OH^- (偏锡酸沉淀) 草酸, 酒石酸, 三乙醇胺, 乳酸
Ti^{4+}	柠檬酸, F^- , H_2O_2 , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 酒石酸, 三乙醇胺, 铁钛试剂, 乳酸
Zn^{2+}	BAL , 半胱氨酸, 巯基乙酸, 邻啡罗啉, 四乙撑五胺

* 本身不消耗EDTA, 但妨碍测定(使指示剂封闭破坏, 或产生沉淀)。

。 * BAL ——二巯基丙醇。

(二)EDTA滴定中应用掩蔽剂实例表

掩蔽剂	被掩蔽离子	欲测离子	方法、条件、指示剂等
抗坏血酸	Cr^{3+}	Ca^{2+} Mn^{2+} Ni^{2+}	于酸性溶液中加入抗坏血酸，煮、沸，($\rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 络合物)冷却加入过量的EDTA + 浓氨水，用 Ca^{2+} 返滴百里酚酞络合作指示剂。
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	于氨性溶液中，加入抗坏血酸至蓝色 $\rightarrow$ 琥珀色或无色加入紫脲酸铵，直接滴定。
二巯基丙醇	$\text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ (少量), Pb^{2+} , $\text{Sb}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Zn}^{2+}$ 如有 Fe^{3+} 可加 三乙醇胺消除深 色。	Mg^{2+} $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ Mn^{2+}	$\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ，直接滴定以铬黑T作指示剂
柠檬酸	Fe^{3+}	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ Pb^{2+}	直接滴定， $\text{pH} = 8.5$ ，50% 丙酮，奈偶氮萘酚S (测定 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 时，加 Cu^{2+})
	$\text{Sn}^{2+}, \text{Th}^{4+}$ Zr^{4+}	$\text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ Ni^{2+}	直接滴定， $\text{pH} = 5 \sim 6$ ，PAN或Cu—PAN作指示剂。
CN^-	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	铁与锰互相掩蔽：于酸性溶液中，加入三乙醇胺至沉淀复溶，再加入含KCN的浓氨水，氧化还原反应 $\rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ ，其不再破坏百里酚酞络合剂的作用。
	Mn^{2+} [氧化至 $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$]	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	于酸性溶液中加入三乙醇胺，继用NaOH调至 $\text{pH} = 12.5$ ，竭力搅拌至氧化，加入KCN，加乙酸至溶液变为棕黄色 ($\text{pH} = 11$)，加入过量的EDTA，用 Ca^{2+} 返滴定，以百里酚酞络合作指示剂。
半胱胺酸	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ (还原)	$\text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	用 Pb^{2+} 返滴剩余的EDTA， $\text{pH} = 5.5$ 六次甲基四胺，温热溶液，二甲酚橙指示剂。
铜试剂	Pb^{2+} (沉淀)	Mn^{2+}	直接滴定， $\text{pH} = 10$ ，铬黑T指示剂
	Pb^{2+} 及少量其它重金属	Ca^{2+}	直接滴定， $\text{pH} \geq 12$ ，钙指示剂
	Fe^{3+} ，少量其它重金属	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	直接滴定， $\text{pH} = 10$ ，铬黑T

续上表

掩蔽剂	被掩蔽离子	欲测离子	方法、条件、指示剂
磺基水杨酸	Al^{3+}	Zn^{2+}	直接滴定, $\text{pH}=10$, 铬黑T
酒石酸	Al^{3+} Fe^{3+}	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	直接滴定, $\text{pH}=10$, Cu—PAN 指示剂 (定 Mn^{2+} 时加抗坏血酸)
	$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ Ti^{4+} (少量)	Ca^{2+}	直接滴定, $\text{pH}>12$, 钙指示剂
三乙醇胺	$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ Cr^{3+}	Ca^{2+}	于酸性溶液中, 加入三乙醇胺, 加液氨水, 加热, 冷却, 加入过量的 EDTA, 稀释试液, 以 Ca^{2+} 返滴定, 百里酚酞络合剂或甲基百里酚蓝作指示剂。
	$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ $\text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$	$\text{Cd}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ Zn^{2+}	于酸性试液中, 加三乙醇胺, 调至碱性, 加 $\text{pH}=10$ 的缓冲溶液, 直接滴定, 以铬黑T作指示剂 (定 Mn^{2+} 时应加入 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)
四乙五胺	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Mg^{2+}	直接滴定, $\text{pH}=10$, 铬黑T指示剂。
	$\text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Ba^{2+}	直接滴定, $\text{pH}=12$, 甲基百里酚蓝指示剂。
	$\text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ Ni^{2+}	Pb^{2+}	直接滴定, $\text{pH}=12$, NH_4 酒石酸甲基百里酚蓝指示剂。
2,3-二巯基丙烷磺酸钠	$\text{Zn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ $\text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	直接滴定, NH_4 , $\text{pH}=11$, 金属钛指示剂。
		Mg^{2+} $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	直接滴定, $\text{pH}=10$ 铬黑T指示剂。
	$\text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$ Zn^{2+}	$\text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	直接滴定, $\text{pH}=10$, 铬黑T指示剂 (定 Mn^{2+} 时, 加 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 及三乙醇胺)。
$\text{Ba}-\text{EDTA} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	Mg^{2+}	在含有 $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ 的中性溶液中, 加入过量的 $\text{Ba}-\text{EDTA}$ 络合物, $\text{pH}=10$ 的缓冲溶液及 Na_2SO_4 ($\rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Ca}-\text{EGTA}$ 络合物) 直接滴定, 铬黑T指示剂。
二巯基丙醇 + OH^- + 三乙醇胺	$\text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ Pb^{2+}	Ca^{2+}	直接滴定, $\text{pH}>12$, 紫脲酸铵作指示剂。

续上表

掩蔽剂	被掩蔽离子	欲测离子	方法、条件、指示剂
$F^- + S_2O_8^{2-}$	$Al^{3+}, Ce^{4+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Th^{4+}$	Zn^{2+}	直接滴定, $pH = 5.1$, 水杨醛乙酰肼作指示剂。
酒石酸 + 三乙醇胺	$Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	直接滴定, $pH = 10$, 铬黑T指示剂。
$SO_3^{2-} +$ 硫脲	Pb^{2+} 和上量 Cu^{2+}	Sn^{2+} 或 Sn^{4+}	试样在1:1硫酸中, 煮沸, 冷却, 用乙酸铵中和至 $pH = 2 \sim 2.5$, 加过量EDTA和少许硫脲, 放置几分钟, 加一些硝酸铋标液, 用EDTA滴定以二甲酚橙为指示剂。
苦杏仁酸	Ti^{4+}	Al^{3+}	用 Cu^{2+} 返滴剩余的EDTA, $pH = 4.7$ 用PAN指示剂。
铜铁试剂	Ti^{4+} (少量)	Al^{3+}	用 Zn^{2+} 返滴剩余的EDTA, $pH = 6$, 二甲酚橙指示剂。
$S_2O_3^{2-}$	Cu^{2+}	Cd^{2+}, Zn^{2+}	直接滴定 $pH = 5 \sim 6$, PAN指示剂
氨基乙酸	$Ag^{+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	Ni^{2+}, Mn^{2+}	于酸溶液中, 加入TGA, 滴加浓氨水至沉淀溶解, 再加入过量的EDTA, 必要时将溶液稀释, 继用 Ca^{2+} 返滴之, 百里酚酞络合剂作指示剂 (定 Mn^{2+} 时加抗坏血酸)。
	$Cd^{2+}, CO^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$	Al^{3+}	于酸性溶液中, 加过量的EDTA 煮沸2分钟, 冷却, 加二甲酚橙及六次甲基四胺至淡橙色, 然后加邻菲罗啉, 用 Pb^{2+} 返滴定。
	Cd^{2+}, Zn^{2+}	Pb^{2+}	直接滴定, $pH = 5 \sim 6$, 六次甲基四胺用二甲酚橙或百里酚酞作指示剂。

附录七 天然水分类法

一、各类天然水的化学成分是多种多样的, 但它的变化仍具有一定规律性。此处介绍的分类法由苏联阿列金提出, 在我国也曾应用。此分类法是兼顾了主要离子以及离子间对比的划分原则, 系取六种主要离子为基础, 而离子的含量用毫克当量表示。

(一)首先可以按照含量最多的阴离子把天然水分为三类,

即:

碳酸盐 (HCO_3^-) [C];

硫酸盐 (SO_4^{2-}) [S];

氯化物 (Cl^-) [Cl]。

(二)其次可按照含量最多的阳离子把每类天然水再分为三组,即钙组、镁组、钠组。组号用化学符号写在“类号”右上角。

(三)可根据阳离子和阴离子的相对含量关系把各组水分为不同的型。

第I型是 $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;

第II型是 $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$;

第III型是 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;

第IV型是 $\text{HCO}_3^- = 0$ 。

第四型仅出现于硫酸盐水与氯化物水两类的钙组和镁组中,而这些组里没有第一型水,故每组皆只有三型。“型号”用罗马数字写在“类号”的右下角。如“ ClI_I^{Ca} ”即代表氯化物水,钙组,第二型。

水质分类可在一定程度上反映水质特点变化的规律性,有首先是矿化度的变化,矿化度逐步增大的方向是: $[\text{C}] < [\text{S}] < [\text{Cl}]$, $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Na}$, $\text{I} < \text{II} < \text{III}$ 。

二、舒卡列夫分类法:

此分类法可以简单而方便地用来比较天然水的化学组成。这种分类法是以三种主要阳离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 和三种主要阴离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-) 中占多数的一种或几种离子为划分原则。

根据上列离子中含量超过25%当量的离子来确定该天然水属于那一类型(阴、阳离子百分当量总和各取100)

天然水中按其含有那种主要阴离子较多,就给以那种名称,

氯化物水;硫酸盐水;重碳酸盐水;

氯化物硫酸盐水;硫酸盐重碳酸盐水;

氯化物硫酸盐重碳酸盐水；

氯化物重碳酸盐水。

然后再按其含有那种主要阳离子较多就给以那种名称：

钠水、镁水、钙水、钠镁水、钠钙水、钙镁水、钠镁钙水。

例如：某水 $\text{pH} = 7.4$ 其含量

项 目	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{K} + \text{Na}$
mg/l	132.8	291.1	253.2	0	99.8	32.1	158.7
毫克当量/升	3.747	6.059	4.150	0	4.978	2.635	6.347
毫克当量 %	26.9	43.4	29.7	0	35.7	18.9	45.4

按阿列金法分类为 S^{Na}

按舒卡列夫法分类为 S-C-Cl-Na-Ca

三、天然水按矿化度可分为五组：

水 的 分 组	总矿化度 (g/l)
淡 水	1 以下
弱微盐水 (弱矿化水)	1~3
强微盐水 (中等矿化水)	3~10
盐 水 (强矿化水)	10~50
强 盐 水	大 于 50

附录八 拌合混凝土用水标准

拌合混凝土用水水质，应符合下列规定：

一、普通饮用的自来水以及不含有害物质而且清洁的井水、河水、湖水等（水中 pH 值不得小于 4）皆可用以拌制混凝土。但不得使用沼泽水、泥炭地的水、工厂废水以及含矿物质较多的硬水。水中含有脂肪、植物油、糖类及游离酸等杂质时，亦禁止

使用。

二、海水里所含的盐类，能降低混凝土的强度，腐蚀钢筋混凝土里的钢筋，并能使混凝土表面破坏，所以不得使用海水或其他含有盐类的水拌制混凝土。

三、如果找不到更适宜于混凝土用的清洁水时，则硫酸盐的含量（以 SO_4^{2-} 计）不超过 1500mg/l 的水均可作为拌制混凝土之用。