

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，作为效验部部颁标准，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效验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,是根据效验部(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》由效验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啊勘察科学技术研究所,内蒙、新疆、宁夏、吉林、广东、福建等省(区)效验科学研究所,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和对比试验,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寓言,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和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五铠高级工程师、左希光、刘谦、吴珍、陈秀琴、陈淑贞工程师和李虹同志等。《规程》的编写工作由吴珍工程师完成。

第二章 试剂的配制

第2.0.1条 1%碳酸钠溶液

称取10克无水碳酸钠溶于蒸馏水中，再稀释至1升，并预先将20毫升的碳酸钠溶液在180摄氏度烘干后，求得精确之重量。

第2.0.2条 1%酚酞指示剂。

称取1克酚酞溶于100毫升95%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--60毫升蒸馏水使其溶解，然后在其中加入2--3毫升10%氯化钡溶液以沉淀碳酸直任其静置，使溶液澄清，小心移取澄清液于1000毫升容量瓶中，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摄氏度烘过的苯二甲酸氢钾10.211克溶于水中，(500毫升容量瓶)准确加蒸馏水到500毫升刻度即为200毫升三角瓶中稀释至50毫升左右，用待标定氢氧化钠溶液滴定，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。

$$N=N \quad V \quad /V$$

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(毫升)；

N --所取酸液的准确当量浓度；

V --所取酸液的量(毫升)。

标定方法二：

用已知浓度为0.05N的酸液(HCL或硫酸氢)进行，取酸液20毫升加适当蒸馏水，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；

$$N=N \quad V \quad /V$$

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(毫升)；

N --所取酸液的准确当量浓度；

V --所取溶液的量(毫升)。

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4.5毫升注入1000毫升之容量瓶中，用蒸馏水至刻度，充分摇匀。

二、0.05N硫酸的配制：用量筒取比重为1.84的硫酸1.5毫升，缓缓注入预先盛有蒸馏水的1000毫升烧杯中，待冷却后倒入1000毫升容量瓶中，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摄氏度烘1--2h)，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10毫升三份分别放入100毫升三角瓶中，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。

按正式计算硫酸或盐酸的当量深度。

$$N=N \quad V \quad /V$$

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(毫升)；

N --碳酸钠的当量浓度；

V --所取碳酸钠钠的量(毫升)。

四、酸、碱深度的调整。

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：

$$V_{水}=V(N/0.1-1)$$

式中：V水--需加水量(毫升)；

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(毫升)。

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

$$V=V(0.1-N)N \quad -0.1$$

式中：V--需加浓酸或浓碱的量(毫升)；

V--已配的酸或碱的标准溶液量(毫升)；

N--已配的酸或碱的标准溶液当量深度为0.1N；

0.1--需配的酸或碱的标准溶液当量深度为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，直至符合要求。

第2.0.5条 0.05%甲基橙指示剂

称取0.05g甲基橙溶于100毫升蒸馏水中。

第2.0.6条 5%铬酸钾指示剂

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100毫升。

第2.0.7条 0.05N硝酸银标准溶液

准确称取分析纯硝酸银8.4944克溶于1000毫升蒸馏水中，宜采用氯化钠标准溶液进行标定。

标定：

取NaCl5g左右置于蒸发皿中，在500--600摄氏度的电炉上加热，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500毫升容量瓶中，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10ml0.1N的NaCl基准液三份，于右下角烧瓶中加入蒸馏水至50毫升左右，加5%铬酸钾10滴，以硝酸银标准溶液在连续摇动瓶子下，滴定至出现工褐色为终点。

另取50毫升蒸馏水于三角瓶中，作空白校正。

按下式计算硝酸银的当量浓度：

$$N=N \quad V \quad /V$$

式中：N--硝酸银的当量浓度；

V--滴定NaCl时硝酸银溶液用量(毫升)。

N --NaCl溶液的当量浓度；

V --所取NaCl溶液的量(毫升)。

第2.0.8条 0.05mol/lEDTA标准溶液

准确称取经105摄氏度烘干的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1000毫升。

本规程中，用EDTA测定的项目均为二价，为计算方便起见，0.05mol/lEDTA标定，测定步骤同水样SO₄²⁻测定方法，求出每10毫升相当于EDTA溶液的毫升数，供计算SO₄²⁻含量时使用。

第2.0.10条 缓冲溶液

一、氯化铵缓冲溶液

溶解20克氯化铵及100毫升25--27%浓盐酸并用水稀释1毫升，此溶液PH值为10。(测硫酸根时用)。

第2.0.11条 铬黑T或铬蓝黑指示剂

称取0.5g铬黑T(或铬蓝黑)溶于10毫升氨缓冲溶液中，用无水乙醇加盐酸羟胺稀释至1000毫升，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20克氯化钠于玛瑙研钵中，研磨均匀，保存于暗色玻璃瓶中应用。(用后将玻璃瓶贮存于干燥器内)。

第2.0.12条 钙指示剂(固体C₂₀H₁₈O₅N₂SNa)

称取钙试剂1g与氯化钠2g在玛瑙研钵中研磨均匀，见之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混合剂(测钙、镁)

取0.5g酸性铬蓝K和1g萘酚绿B与100克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，先用无水乙醇溶液解后再0.2g萘酚绿B。用蒸馏水稀释至100毫升(可用一月)。

第2.0.14条 20%氢氧化钠(或氢氧化钾)

称取20克氢氧化钠或氢氧化钾溶于100毫升蒸馏水中。

第2.0.15条 四羟基醌固体

取四羟基醌0.05g，氯化钾20克于玛瑙研钵中研细备用。

第2.0.16条 溴钾酚绿1%

取1克溴甲酚绿色溶于100毫升蒸馏水中。

第2.0.17条 0.05N氯化钡标准溶液

精确称取6.1078克氯化钡溶于水中稀释至1升。

0.1g甲基红溶于100毫升60%的酒精溶液中。

第2.0.18条 0.1%甲基红水溶液

0.1g甲基红水溶液

0.1g甲基红溶于100毫升60%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30克氯化钠(NaCl)用200毫升蒸馏水溶解，依次加入30毫升浓盐酸，75毫升甘没和100毫升95%乙醇。用蒸馏水稀释至500毫升，摇匀，贮于玻璃瓶中备用。

第2.0.20条 氯化钡

取固体在研钵中研细，过0.25毫米筛。

第2.0.21条 硫酸盐标准溶液(1毫升相当于0.1mgSO₄²⁻)

准确称取在110--130摄氏度烘干2h(保证试剂无水)的硫酸钠0.147g，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摄氏度为标准)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100毫升,在105--110摄氏度烘干恒重;
- 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100毫升(或50毫升),注入预先在105--110摄氏度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摄氏度烘箱内,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

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

式中: W_1 --蒸发皿重量(g);

W_2 --蒸发皿和总固体重量(g);

V --水样体积(ml)。

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)	$0.0602*1000*1000/50=1204$				
备注					

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摄氏度蒸发、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10毫升滤液)根据含量大小用移液管酌情取适量滤液25--100毫升,注入预先在105--110摄氏度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 l--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摄氏度下烘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

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

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180摄氏度恒温下干燥后称重，即得比较正确的结果，此时计算公式为：

溶解性固体(mg/l)= $W_2-(W_1+W_3)*1000*1000/V$

式中 W_3 --加入20毫升1%碳酸钠的重量(克)；

W_2 --蒸发皿、溶解性固体及20毫升碳酸钠的总重量(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，还可能含有可溶性盐的结晶水、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 $pH=-1g[H^+]$ 。

在纯水或极稀溶液中， $[H^+]$ (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：

$pH=-1g[H^+]$

例如，当溶液中 $[H^+]$ (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：

$pH=-1g[H^+]$

例如，当溶液中 $[H^+]$ 等于 $10^{-2}mol/l$ 时，则 $pH=-1g(10^{-2})=2$ 。

当溶液中 $[H^+]$ 等于 $[5.02*10^{-7}]$ 时， $pH=-[1g5.02+1g10^{-7}]=-[0.7007+(-7)]=6.30$ 。

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

$[H^+]=[OH^-]=10^{-14}=10^{-7}mol/l$ ，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 $[H^+][OH^-]=K_w=10^{-14}$ 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：

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

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 $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}mol/l$

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

$[OH^-]<10^{-7}mol/l$

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

$[OH^-]>10^{-7}mol/l$

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值是简便而快速方法(一般用于定性分析)。

首先用pH值1--14的试纸测定小学校的大致pH值范围，其后用精密pH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气体接触，均能使其变质，因此应注意避光及干燥保存，出厂的精密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格型号，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：

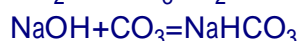
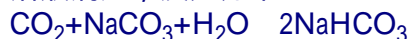


在这一平衡中 CO_2 和 H_2CO_3 的平衡，实际上趋向于 CO_2 ，而且在化学分析中要将 CO_2 和 H_2CO_3 分开测定很困难，故在测定平衡常数和实际运算中，都把生成 H_2CO_3 的过程略去。通常所谓游离二所属单位按它们的总和($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$)。

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。

水中的游离的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、0.05N氢氧化钠溶液；
- 三、50%洒石酸钾钠溶液。

第3.3.3条 测定方法

- 一、用50毫升容量瓶取50毫升水样。
- 二、加入2滴酚酞指示剂摇匀。立即用0.05N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：

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

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(毫升)

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5ml50%的洒石酸钾钠溶液(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)，掩蔽后再进行滴定。

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 ²⁻ ₄								
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 200 年 月 日

三、如水样滴中酚酞后出现红色，说明无游离二氧化碳。

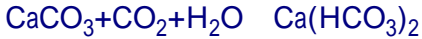
四、若用碳酸钠标准溶液滴定时，则在计算式中应以22代替44。

第3.3.6条 记录表格式

除重量分析项目外，其余各项目的试验记录，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。其反应公式如下：



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，这部分二氧化碳称主平衡二氧化碳。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，碳酸钙做便被溶解，直至平衡为止(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水中的重碳酸盐增加。因此测出水样中增加的重碳酸含量，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--3克碳酸钙粉末，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)50毫升注入三角瓶中，滴入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)。

第3.4.4条 侵蚀性二氧化碳按下式计算：

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

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)；

V₁--未加碳酸钙粉末水样消耗的盐酸(ml)；

V₂--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

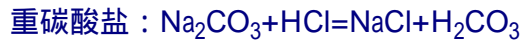
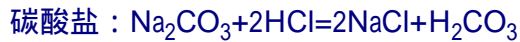
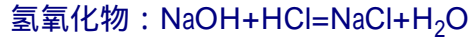
- 一、如果V₁>V或V₁=V时，说明水中不含侵蚀性二氧化碳。
- 二、水样若已测过总碱度，则不必进行未加碳酸钙粉末水样碱度的测定，可直接采用测定同体积水样总碱度所消耗的盐酸标准溶液量(ml)计算。

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、硅酸直或硼酸直、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和重碳酸根HCO行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(pH=8.3),此时水中所含氢氧化物及一半碳酸盐与酸化合(碳酸盐变成重碳酸盐时消耗的酸量,仅相当于CO含量的一半)。第二个阶段是采用甲基橙指示剂。(pH<4.4)此时水中所有的重碳酸盐都与酸化合(包括由CO所转变的HCO),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和HCO⁻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V₁。

第3.5.4条 总碱度的计算

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

式中 N - - 硫酸标准溶液的当量浓度;

V₁ - - 消耗硫酸标准溶液的量(毫升);

V--所取水样的量(毫升)。

第3.5.5条 碳酸根(碳酸盐碱度)的测定

取50毫升水样于250毫升三角瓶中,加入二滴本酚酞指示剂,如出现红色,则用0.05N硫酸滴定以溶液红色刚刚消失,记录此时硫酸标准溶液的消耗量V₁。

第3.5.5条 碳酸根(碳酸盐碱度)的测定

取50毫升水样于250毫升三角瓶中,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V₁。

第3.5.6条 碳酸根离子的含量按下式计算:

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

$$\text{碳酸根(mg/l)} = 2V_1 * N * 30 * 1000 / v$$

式中 V₁--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V₂。

第3.5.7条 重碳酸根(重碳酸直碱度)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硫酸滴定到由黄色变为橙红色,记录此时硫酸标准溶液的消耗量V₂。

第3.5.8条 重碳酸根离子的含量按下式计算:

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

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

式中 V₁--酚酞为指示剂时硫酸标准溶液用量(ml);

V₂--甲基橙为指示剂时硫酸标准溶液用量(ml);

V--取样体积甲(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。

滴定的结果	氢氧根(OH ⁻)	碳酸根(CO ₃ ²⁻)	重碳酸根(HCO ₃ ⁻²)
P=T	P	0	0
P>1/2T	2P-T	2(T-P)	0
P=1/2T	0	2P	0
P<1/2T	0	2P	T-2P
P=0	0	0	T

欠图

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，这里则是当本酚酞变无色时加入甲工橙后未变黄而变为桔红色，说明水中无CO₃²⁻及HCO₃⁻，而仅有OH⁻。其计算如下：

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

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

二、P>1/2T说明M不等于0，P>M，说明有碳酸盐和氢氧化物共同存在。其计算如下：

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

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

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

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

三、P=1/2T，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：

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

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

四、P<1/2T，说明M>P，因此除碳盐所留下的重碳酸盐外，水样中原先也含有重碳酸直(这里P代表碳酸盐的一半)，说明CO₃²⁻、HCO₃⁻共存。其计算如下：

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

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

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

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

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，加甲橙后为红色，即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(pH<8.3)才有二氧化碳。

四、三种碱度(即氢氧化物、碳酸盐、得碳酸盐)可以单独存在，但不能同时共存。OH⁻与CO₃²⁻，或CO₃²⁻与HCO₃⁻可以共同存在；而OH⁻与HCO₃⁻不能同时存在，因有如下反应生成CO₂⁻³。



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摄氏度水溶液中，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(或总固体含量高,如滴定用硝酸银标准溶液量超过10毫升时,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1毫升。

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1毫升,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:

氯离子(毫克当量/升) = $(V_1 - V_2) * N * 1000 / V$

氯离子(mg/l) = $(V_1 - V_2) * N * 1000 / V * 35.5$

其中V--取样体积(毫升);

V_1 --滴定水样时,硝酸银的消耗量(毫升);

V_2 --滴定蒸馏水时,硝酸银的消耗量(毫升);

N--硝酸银当量浓度;

35.5--每一毫克当量氯离子的量(毫克)。

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、铬酸根能溶解于酸中,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pH约等于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,所以在滴下中EDTA消耗量应扣除测硬度时钙镁所消耗的EDTA水量。

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50毫升左右,加入1比1盐酸二滴,置电炉上加热煮沸,取下,准确加入钡镁混合液10毫升摇匀,再加热煮沸5min左右左右放0.5h后加10% $NH_3 \cdot H_2O$,至刚果红试纸变红,加5毫升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,1秒不褪色即为终点。

第3.7.5条 硫酸根离子(SO_4^{2-})含量按下式计算:

硫酸根(毫克当量/升)=($V_1+V_2-V_3$)*N*1000/V

硫酸根(mg/l)=($V_1+V_2-V_3$)*48.04*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0.1NEDTA量(与测硫酸根相同的量),单位是毫升;

V_2 --10毫升镁混合液相当的0.1NEDTA标准溶液量(ml);

V_3 --滴定样品所消耗的0.1NEDTA量(毫升);

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。

含 SO_4^{2-} 量(mg/l)	取水样量(ml)	0.1N钡镁加入量(ml)
25	100	5
51--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(1ml相当于 $0.10mgSO_4^{2-}$),注于100毫升容量瓶中,用蒸馏水稀释至100毫升并摇匀。

(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250毫升锥形瓶中,准确加入条件试剂5毫升,摇匀;

2、加入一汤匙氯化钡(0.3--0.45)恒速下准确摇动1min(以秒表计时);

3、将悬浊液倒入10毫米的比色皿中,在波长420毫米下测定其吸收度,从摇动结束后算起,在4秒时读取其读数(在3--10秒)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100毫米水样注入250毫米锥形瓶中,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。若样品有着色或浊度较高时,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40毫克/l时,由于生成的硫酸钡悬液不稳定,可取适量水样稀释后测定。

二、水样中二氧化硅含量大于500毫克/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250毫升水，加1克活性炭，摇动5秒后过滤。

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

五、若72型比色计时，如因三硒光电池衰老，在波长4200(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钠试剂，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，用上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；

6、溴甲酚绿1%水溶液。

(二)测定方法

1、量取水样25毫升注入三角烧瓶中(根据硫酸根的含量不同可灵活掌握，若有亚硫酸盐，则中1ml 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毫升95%酒精，另加四羟基醌指示剂0.1--0.2g，于滴定前再加1--3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山黄色转变为橙色时，表示接近终点，再加1--3滴硝酸银(视氯离子多少而定)可使终点显著，再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

硫酸银(毫克当量/升)= $V_1 \cdot N \cdot 1000 / V$

硫酸根(毫克/升)= $V_1 \cdot N \cdot 1000 / V \cdot 48.04$

式中 V_1 --氯化钡标准溶液滴定量(毫升)；

N--氯化钡标准溶液的当量浓度；

V--所取水样体积(毫升)；

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，故当溶液着色变深时，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60毫克，否则对此有干扰。

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 Ba^{2+} 以及水样中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子，在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 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶于1升水中，用50%NaOH溶液调至pH约等于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加 $MgCl_2$)。

2、约0.1N $BaCl_2$ 溶液

称12.8BaCl₂·2H₂O于1不含CO₂的水中，用EDTA镁盐复合溶液滴定求其相对比值(1mlBaCl₂多少毫升EDTA镁盐溶液)。

3、缓冲溶液

将50克NH₄Cl溶于少量水中，然后加入250毫升(d=0.9)NH₃·H₂O,最后用水稀释至1升。

4、0.5%铬黑T指示剂溶液

溶0.5g铬黑T于20毫升浓氨水中，加80毫升乙醇，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0.2甲基红于100毫升60%乙醇中，用无水乙醇60毫升溶解甲基红再用水稀释至100毫升。

6、1比1盐酸

7、无水乙醇

(三)测定方法

1、取50毫升水样于150毫升三角瓶中，加1比1盐酸酸化使呈酸性(用刚果红试纸)加热沸腾3--5min，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3毫升，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红色变至草绿色为终点，记下读数。

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

3、取BaCl₂溶液5毫升，加水稀释至50毫升，加缓冲液3毫升指示剂数滴，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

硫酸根(mg/l)=[水样(b+c-a)-空白(b+c-a)]N*48.033*1000/V

式中:a--回滴过剩BaCl₂溶液及水中Ca²⁺、Mg²⁺等于所消耗的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);

V--所取水样体积(ml)。

(五)注意事项：

1、干扰的清除，详见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3毫升再滴定，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400毫克/升时，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5毫升，加1HCl二滴，BaCl₂溶液1毫升，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⁻	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BaCl₂必须过量，但是水样中存在过多的BaCl₂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BaCl₂的量不足，此时必须另取水样，增加BaCl₂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，要求结果交粗而含量在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SO₄²⁻含量高，硬度大，或BaCl₂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BaCl₂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、茜互红-S法

- (一)吸取土壤滤液5--25毫升(视SO₄²⁻含量多少而定)置于150毫升三角瓶中；
- (二)加1%茜素红-S指示剂5滴，用1比1的醋酸调至黄色后再多加2毫升1比1醋酸；
- (三)加BaCl₂粉一牛角勺，摇匀，加95%酒精10毫升摇匀；
- (四)用0.05NBaCl₂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)=NBaCl₂*(样品用BaCl₂ml数-空白BaCl₂ml数)/(土/水)*吸取液容积*100

硫酸根(ml/100g土)%=NBaCl₂*(样品用BaCl₂ml数-空白BaCl₂ml数)/(土/水)*吸取液容积*100*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，重碳酸镁，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、硫酸镁、氯化钙、氯化镁、硝酸钙、硝酸镁等盐类，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而不生成沉淀时，故称为永久硬度。

三、负硬度：碱金属的氢氧化物(KOH、NaOH)、碳酸盐(K₂CO₃、NaCO₃)、或重碳酸盐(KHCO₃、NaHCO₃)。

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：

负硬度

总硬度 碳酸盐硬度 总碱度

非碳酸盐硬度

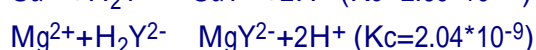
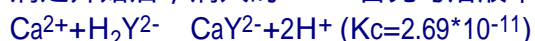
对于混凝土基础来说，若水中暂时硬度很小并有碳酸存在的情况下，能引起对混凝土的溶解性侵蚀及增强碳酸的侵蚀性。

硬度单位以“度”(度)来表示。例如含有10mg/l的CaO称为1德国度，含有10mg/l的CaCO₃称为1法国度。因此，1毫克当量/升相当于行车度2.8度，相当于法国度5度。本规程采用行车硬度。

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HR²⁻，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Ca²⁺、Mg²⁺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Ca²⁺、Mg²⁺生成络合物，其反应式为：



由于CaY²⁻、MgY²⁻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Ca²⁺、Mg²⁺，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Ca²⁺、Mg²⁺全部压走后，溶液即由酒红色转变为HR²⁻的蓝色CaY²⁻、MgY²⁻则是无色的，这里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CaY²⁻比MgY²⁻更稳定，故CaY²⁻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MgY²⁻，所测定的是Ca²⁺+Mg²⁺，即水的总碱度。

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、0.05NEDTA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--50毫升(附取水参照表)于三角瓶中。
- 二、加入5毫升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成天蓝色即为终点，记录EDTA消耗量为V₁。

第3.8.4条 总硬度按下式计算：

一、总硬度(毫克当量/升)=V₁*N*1000/V

总硬度(德度)=V₁*N*1000/V*2.8

式中 V₁--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)=(Ca²⁺+Mg²⁺)毫克当量/升

二、暂时硬度(碳酸盐硬度)：

当HCO³⁻>Ca²⁺+Mg²⁺时；

三、永久硬度(非碳酸盐硬度)；

当HCO³⁻<Ca²⁺+Mg²⁺时，

永久硬度(毫克当量/升)=重碳酸盐(毫克当量/升)。

当HCO³⁻<Ca²⁺+Mg²⁺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

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毫升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。
如水含有少量铁、铝、需加入三乙醇胺1--3毫升，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—氧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比1盐酸充分振荡，使重碳酸破坏，防止碳酸沉淀。
- 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值而改变着色，pH值在8--10时，它本身才呈蓝色。
H₂T-(玫瑰红色)pH6.3 HT²⁻(蓝色 pH11.5 T²⁻(桔色)
- 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，通常用固体氯化钠稀释(1比2000)，如此混合保存于暗色瓶中则可长期使用。一般100毫升水样应加入固体试剂50--100毫克左右。

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直类为最多，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“重碳酸的钙水”。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溶液中，EDTA与Ca²⁺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，当滴定液便能夺取红色络合物中的Ca²⁺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Ca²⁺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CaInd⁺离子，反应式简定为



用EDTA滴定时反应式为：



式中H₂Y²⁻ 代表EDTA的阴离子；

Ind⁻ 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比1盐酸；
- 五、刚果红试纸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20毫克)量取水样(可参考硬度取不数量)，置于三角瓶中，用纯净蒸馏水稀释

至50毫升左右，放入刚果红试纸一小块，加1比1盐酸使试纸变为蓝色时加入2毫升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：

$$\text{钙离子(毫克当量/升)} = V_1 * N * 1000 / V * 20$$

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，以免中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--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}

$$= \text{总硬度}\{\text{毫克当量/升}\} - \text{钙离子}\{\text{毫克当量/升}\}$$

$$\text{镁离子}\{\text{mg/l}\} = \text{镁离子}\{\text{毫克当量/升}\} * 12.16$$

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，如果水中在CO存在时，刚 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)

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

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

$$\text{钠离子}\{\text{mg/l}\} = \text{钠离子}\{\text{毫克当量/升}\} * 23$$

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等，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(K)阴离子总毫克当量(A)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 $K+ A < 5$ 毫克当量时，可不受上述限制。

$$X\% = (K - A) \cdot 100 / K + A$$

如钠、钾离子为计算之值时，则 $K = A$

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：

$$18\text{摄氏度时，pH} = 6.52 + 1g[HCO_3^-] - 1g[CO_2]$$

$$25\text{摄氏度时，pH} = 6.37 + 1g[HCO_3^-] - 1g[CO_2]$$

式中 6.52--18摄氏度碳酸一级电离常数的负对数；

6.37--25摄氏度碳酸一级电离常数的负对数；

$[HCO_3^-]$ --重碳酸根的浓度(mol/l)，近似计算，可采用毫克当量/升；

$[CO_2]$ --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

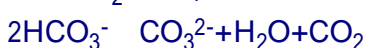
(见硬度计算)

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^- 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^- 完成 CO_2 损失，其损失量约为一半，其反应式为：



$$CO_3^{2-} / 2HCO_3^- = 60 / 122 = 0.492 \text{ (一般按 } 1/2HCO_3^- \text{ 计算)}$$

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)离子的关系呈 $(HCO_3^- + SO_4^{2-})$ 毫克当量/升 $> (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 毫克当量/升，或 HCO_3^- 毫克当量/升 $< (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 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 $Na^+ + K^+$ 或 Mg^{2+} 。

表4.0.2

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

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	铥	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	镱	Lu	174.97
铜	Cu	63.546	镁	Mg	24.305
镝	Dy	162.50	锰	Mn	54.9380
铪	Ey	167.26	钼	Mo	95.94
铕	Eu	151.96	氮	N	14.0067
钠	Na	22.98977	硒	Se	78.96
铌	Nb	92.9064	硅	Si	28.2855
钕	Nd	144.24	钐	Sm	150.4
氖	Ne	20.179	锡	Sn	118.69
镍	Ni	58.70	锶	Sr	87.62
镎	Np	237.0482	钽	Ta	180.9479
氧	O	15.9994	铽	Tb	158.9254
锇	Os	190.2	碲	Te	127.60
磷	P	30.97376	钍	Th	232.03861
铅	Pb	207.2	钛	Ti	47.90

钯	Pd	106.4	铊	Tl	204.37
镨	Pr	140.9077	铥	Tm	168.9342
铂	Pt	195.09	铀	U	238.029
镭	Ra	226.0254	钒	V	50.9414
铷	Rb	85.4678	钨	W	183.85
铯	Re	186.207	氙	Xe	131.30
铑	Rh	102.9055	钇	Y	88.9059
铊	Ru	101.07	镱	Yb	173.04
硫	S	32.06	锌	Zn	65.38
锑	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	
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^{2+} 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)	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	474.377	158.125	以 Al^{3+} 计
硫酸铝铵(铝铵矾)	$Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2 \cdot$	906.635	151.106	以 Al^{3+} 计
	$SO_4 \cdot 24H_2O$			
硫酸锌	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287.544	143.772	
硫酸银	Ag_2SO_4	311.793	155.897	
硫酸镁	$MgSO_4$	120.363	60.182	
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	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	$Ca(NO_3)_2$	164.090	82.045	
	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236.151	118.078	
硝酸钾	KNO_3	101.103	101.103	
硝酸铅	$Pb(NO_3)_2$	331.210	165.605	
硝酸银	$AgNO_3$	169.873	169.873	
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	
	$\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4$	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Cr +6 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Mn +7 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	
酒石酸	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	150.087	75.044	
酒石酸钾钠	$\text{NaKC}_4\text{H}_2\text{O}_6$	210.160	105.080	
甲酸	HCOOH	46.026	46.026	
苯二甲酸氢钾	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	304.223	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	Ba(OH) ₂	171.345	85.673	
	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	315.466	157.733	
氢氧化镁	Mg(OH) ₂	58.320	29.160	
乙二胺四乙酸二钠	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ ·2H ₂ O	372.239	186.120	缩名EDTA
钼酸铵	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1235.856		
硫酸锰	MnSO ₄ ·H ₂ O	169.014	84.507	
	MnSO ₄ ·4H ₂ 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 ²⁺	55.847	0.03582	27.92
Fe ³⁺	55.847	0.05373	18.61
Mn ²⁺	54.938	0.03641	37.46
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 ⁻ ₂	46.005	0.02174	46.01
NO ⁻ ₃	62.005	0.01613	62.01
SiO ₂	60.085	0.01664	60.09
Si	28.086	0.03560	28.09
N	14.007	0.07189	14.01
Fe	55.847	0.01791	55.85
O ₂	31.999	0.3125	32.00

关闭此窗口

附录四 常用酸大溶液的配制

(一)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1l
	3N	取16NHNO ₃ 188ml加水稀释到1l
	2N	取16NHNO ₃ 125ml加水稀释到1l
	1N	取16NHNO ₃ 63ml加水稀释到1l
盐酸	12N	比重1.19HCl即为12N
	6N	取12N.HCl与等体积水混合
	4N	取12NHCl334ml加水稀释到1l
	3N	取12NHCl250ml加水稀释到1l
	2N	取12NHCl167ml加水稀释到1l
	1N	取12NHCl84ml加水稀释到1l
硫酸	36N	比重1.84H ₂ SO ₄ 即为36N
	9N	取252ml36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入748ml水中
	6N	取167ml36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入833ml水中
	3N	取84ml36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入916ml水中

	2N	取56ml36N H ₂ SO ₄ 缓慢注入944ml水中
	1N	取28ml36N 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 COOH353ml加水稀释成1l
	3N	取17N CH ₃ COOH177ml加水稀释成1l
	2N	取17N CH ₃ COOH118ml加水稀释成1l
	1N	取17N CH ₃ COOH59ml加水稀释成1l
草酸	3N	189gH ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O溶于1l水中
	2N	126gH ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O溶于1l水中
	1N	63gH ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O溶于1l水中
氢氟酸	26.3N	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1l
	4N	取160gNaOH溶于水中，然后稀释到1l
	3N	取120gNaOH溶于水中，然后稀释到1l
	2N	取80gNaOH溶于水中，然后稀释到1l
	1N	取40gNaOH溶于水中，然后稀释到1l

氢氧化钾	6N	取336gKOH溶于水中，然后稀释到1l
	3N	取168gKOH溶于水中，然后稀释到1l
	2N	取112gKOH溶于水中，然后稀释到1l
	1N	取56gKOH溶于水中，然后稀释到1l
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1l
	4N	取15N NH ₄ OH268ml，稀释到1l
	3N	取15N NH ₄ OH200ml，稀释到1l
	2N	取15N NH ₄ OH134ml，稀释到1l
	1N	取15N NH ₄ OH67ml，稀释到1l

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, S ₂ O ₃ ²⁻
Al ³⁺	柠檬酸(掩蔽量小), FB ₄ ⁻ , F ⁻ , OH ⁻ (转变成偏铝酸根离子), 洒石酸乙酰丙铜, 磺基水扬酸(只掩蔽小量), 三乙醇胺, 钛铁试剂
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), 邻啡嗪, 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⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , 三乙醇胺
Cu ⁺	I ⁻ , S ₂ 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, 邻啡嗪, 还原为Cu ⁺ (用抗坏血酸或NH ₂ OH), S ²⁻ , 四乙撑五胺, 硫卡巴胂, 硫尿, 三乙撑四胺, S ₂ O ₃ ²⁻ , (在碱性介质中还加Ac ⁻ 或Na ₂ B ₄ 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 ⁻ [Mg(OH) ₂ 沉淀]
Mo ⁶⁺	柠檬酸, 乙酰丙酮
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, 洒石酸, 三乙醇胺, 乳酸
Ti ⁴⁺	柠檬酸, F ⁻ , H ₂ O ₂ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ 洒石酸, 三乙醇胺, 铁钛试剂, 乳酸
Zn ²⁺	BAL, 半胱氨酸, 巯基乙酸, 邻啡嗪, 四乙撑五胺

注：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⁺	于酸性溶液中加入抗坏血酸，煮、沸，(Cr ³⁺ 络合物)冷却加入过量的EDTA+浓氨水，用Ca ²⁺ 返滴百里酚酞络合剂指示剂。
		Mn ²⁺	
Ni ²⁺			
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	于氨性溶液中，加入抗坏血酸至蓝色 琥珀色或无色加入脲酸铵，直接滴定
二巯基丙醇	Hg ²⁺ ,Ni ²⁺ (少量), Pb ²⁺ , Sb ³⁺ ,Sn ⁴⁺ ,Zn ²⁺ 如有Fe ³⁺ +可加三乙醇胺消除深色。	Mg ²⁺ Mg ²⁺ +Ca ²⁺ Mn ²⁺	NH ₂ OH.HCl，直接滴定以铬黑T作指示剂
柠檬酸	Fe ³⁺	Cd ²⁺ ,Cu ²⁺ Pb ²⁺	直接滴定，pH=8.5，50%丙酮，萘偶氮羟喹S(测定Cd ²⁺ ，Zn ²⁺ 时，加Cu ²⁺)
	Sn ²⁺ ,Th ⁴⁺ Zr ⁴⁺	Cd ²⁺ ,Co ²⁺ Cu ²⁺ ,Zn ²⁺ ,Ni ²⁺ +	直接测定，pH=5--6，PAN或Cu--PAN作指示剂。
CN ⁻	Fe ³⁺ ,Mn ²⁺	Ca ²⁺ ,Mg ²⁺	铁与锰互相掩蔽，于酸性溶液中，中入三乙醇胺至沉淀复溶，继加入含KCN的浓氨水，氧化还原反应 Fe(CN) ₆ ⁴⁻ +Mn(CN) ₆ ³⁻ ,其不再破坏百里酚酞络合剂的作用。
	Mn ²⁺ [氧化至Mn(CN) ₆ ³⁻]	Ca ²⁺ ,Mg ²⁺ Ca ²⁺ +Mg ²⁺	于酸性溶液中加入三乙醇胺，继用NaOH调至pH=12.5，竭力搅拌至氧化，加入KCN，加乙酸至溶液变为棕黄用Ca ²⁺ 返滴定，以百里酚酞络合剂作指示剂。
半胱氨酸	Cu ²⁺ ,Ti ³⁺ (还原)	Pb ²⁺ ，Zn ²⁺	用Pb ²⁺ 返滴剩余的EDTA，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，pH=10，铬黑T指示剂
	Pb ²⁺ 及少量其它重金属	Ca ²⁺	直接滴定，pH>=12,钙指示剂
	Fe ³⁺ ，少量其它重金属	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	直接滴定，pH=10，铬黑T
磺基水杨酸	Al ³⁺	Zn ²⁺	直接滴定，pH=10，铬黑T
酒石酸	Al ³⁺ Fe ³⁺	Ca ²⁺ ,Mn ²⁺	直接测定，pH=10，Cu--PAN指示剂(Mn ²⁺ 时加抗坏血酸)
	Al ³⁺ ，Fe ³⁺ ，Ti ⁴⁺ (少量)	Ca ²⁺	直接测定，pH>12,钙指示剂
三乙醇胺	Al ³⁺ ，Fe ³⁺ ，Cr ³⁺	Ca ²⁺	于酸性溶液中，加入三乙醇胺，加浓氨水，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蓝作指示剂。
	Al ³⁺ ，Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ +Ti ⁴⁺	Cd ²⁺ ,Mg ²⁺ Mn ²⁺ ,Pb ²⁺ Zn ²⁺	于酸性溶液中，加入三乙醇胺，调至碱性，加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NH ₂ OH.HCl)
四乙五胺	Cd ²⁺ ,Cu ²⁺ ,Hg ²⁺ ,Zn ²⁺ ,	Mg ²⁺	直接测定，pH=10，铬黑T指示剂。
	Cd ²⁺ ,Zn ²⁺	Ba ²⁺	直接测定，pH=12，甲基百里酚蓝指示剂。
	Zn ²⁺ ,Hg ²⁺ ,Ni ²⁺	Pb ²⁺	直接滴定，pH=12，NH ₃ 酒石酸甲基百里酚蓝指示剂
2.3--二巯基	Zn ²⁺ ,Cd ²⁺ ,Bi ³⁺ , Hg ²⁺ ,Pb ²⁺ ,Sn ²⁺	Sr ²⁺ .Ba ²⁺	直接滴定，NH ₃ ，pH=11，金属钛指示剂。

