

ICS 27.140

P 59

备案号: J155—2018



中华人民共和国电力行业标准

P

DL / T 5152 — 2017

代替 DL / T 5152 — 2001

水工混凝土水质分析试验规程

Test code of water analysis for hydraulic concrete

2017-11-15 发布

2018-03-01 实施

国家能源局 发布

中华人民共和国电力行业标准

水工混凝土水质分析试验规程

Test code of water analysis for hydraulic concrete

DL/T 5152 — 2017

代替 DL/T 5152 — 2001

主编机构：中国电力企业联合会

批准部门：国家能源局

施行日期：2018 年 3 月 1 日

中国电力出版社

2018 北京

中华人民共和国电力行业标准
水工混凝土水质分析试验规程

Test code of water analysis for hydraulic concrete

DL / T 5152 — 2017

代替 DL / T 5152 — 2001

*

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

北京传奇佳彩印刷有限公司印刷

*

2018 年 9 月第一版 2018 年 9 月北京第一次印刷

850 毫米×1168 毫米 32 开本 1.625 印张 38 千字

印数 001—200 册

*

统一书号 155198 • 983

版 权 专 有 侵 权 必 究

本书如有印装质量问题, 我社发行部负责退换

国家能源局

公 告

2017 年 第 10 号

依据《国家能源局关于印发〈能源领域行业标准化管理办法（试行）〉及实施细则的通知》（国能局科技〔2009〕52 号）有关规定，经审查，国家能源局批准《煤层气生产站场安全管理规范》等 204 项行业标准，其中能源标准（NB）62 项、电力标准（DL）86 项、石油标准（SY）56 项，现予以发布。

上述标准中电力管理、电工装备标准、煤层气及生物液体燃料标准由中国电力出版社出版发行，电力（火电）规划设计标准由中国计划出版社出版发行，《定制电力技术导则》由中国标准出版社出版发行，石油天然气标准由石油工业出版社出版发行，煤炭标准由煤炭工业出版社出版发行，锅炉压力容器标准由新华出版社出版发行。

附件：行业标准目录

国家能源局

2017 年 11 月 15 日

附件：

行 业 标 准 目 录

序号	标准编号	标准名称	代替标准	采标号	批准日期	实施日期
...						
109	DL/T 5152— 2017	水工混凝土水质 分析试验规程	DL/T 5152— 2001		2017-11-15	2018-03-01
...						

前 言

本规程是根据《国家能源局关于下达 2010 年第一批能源领域行业标准制（修）订计划的通知》（国能科技〔2010〕320 号）的要求，对《水工混凝土水质分析试验规程》DL/T 5152—2001 进行的修订。

本规程修订过程中，编制组经过调查研究，总结实践经验，参考国内外相关标准，并在广泛征求意见的基础上，最后经审查定稿。

本规程共分 5 章，主要技术内容包括水样的取样与保存、水的 pH 值碱度和硬度测定、水的主要成分测定。

本次修订的主要内容包括：

- 增加“术语”一章。
- 增加“不溶物测定”一章。
- 删除测定 pH 值的比色法。
- 删除“镁离子测定”一节，与“钙离子测定”合并为“钙、镁离子测定”。
- 删除各节中“基本原理”部分。
- 按照《关于印发〈工程建设标准编写规定〉的通知》（建标〔2008〕182 号）的要求修改。

本规程由中国电力企业联合会提出。

本规程由电力行业水电施工标准化技术委员会（DL/TC 29）归口。

本规程主编单位：南京水利科学研究院

中国水利水电科学研究院

本规程参编单位：武汉大学

长江科学院

本规程主要起草人：蔡跃波 丁建彤 纪国晋 吴定燕
冯 菁 钱文勋 阮 燕 陈 波
邵晓妹 白 银

本规程主要审查人：梅锦煜 沈益源 许松林 汪 毅
高 翔 楚跃先 陈 宏 林 鹏
孙志禹 郭光文 孙来成 郑桂斌
吴义航 温彦锋 罗维成 王鹏禹
张文山 吴高见 向 建 于永军
徐 萍 孙昌忠 林本华 吕芝林

本规程在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化管理中心（北京市白广路二条一号，100761）。

目 次

1	总则	1
2	术语	2
3	取样与保存	3
4	水的 pH 值、碱度和硬度测定	5
4.1	pH 值测定	5
4.2	碱度测定	8
4.3	硬度测定	10
5	水的主要成分测定	14
5.1	二氧化碳测定	14
5.2	钙、镁离子测定	16
5.3	硝酸银容量法（摩尔法）氯离子测定	18
5.4	硝酸汞容量法氯离子测定	20
5.5	称量法硫酸根离子测定	22
5.6	EDTA 容量法硫酸根离子测定	24
5.7	可溶物测定	26
5.8	不溶物测定	27
5.9	化学需氧量测定	28
	本规程用词说明	32
	附：条文说明	33

Contents

1	General provisions	1
2	Terms	2
3	Collection and preservation of water samples.....	3
4	Test for pH value, alkalinity and total hardness	5
4.1	Test for pH value.....	5
4.2	Test for alkalinity	8
4.3	Test for total hardness	10
5	Test for main chemical components	14
5.1	Test for carbon dioxide.....	14
5.2	Test for calcium ions and magnesium ions.....	16
5.3	Test for chloride ion by silver nitrate volumetric method (the mohr method)	18
5.4	Test for chloride ion by mercuric nitrate volumetric method.....	20
5.5	Test for sulfate ions by weighing method.....	22
5.6	Test for sulfate ions by EDTA volumetric method	24
5.7	Test for soluble matter.....	26
5.8	Test for insoluble matter.....	27
5.9	Test for chemical oxygen demand	28
	Explanation of wording in this code.....	32
	Addition: Explanation of provisions.....	33

1 总 则

1.0.1 为规范水工混凝土、砂浆拌和与养护用水，以及水工建筑物环境水侵蚀性的检测和试验，特制定本规程。

1.0.2 本规程适用于水电水利工程水工混凝土、砂浆拌和与养护用水的水质分析和水工建筑物环境水侵蚀性的检验。

1.0.3 水工混凝土水质分析试验除应执行本规程外，尚应符合国家现行有关标准的规定。

2 术 语

2.0.1 恒重 constant weight

除溶解性总固体外，是指在规定的条件下连续两次干燥后的质量差异在 0.2mg 以下。

2.0.2 量取 measure

用量筒取水样或试液。

2.0.3 吸取 pipet

用无分度吸管或分度吸管（又称吸量管）分取水样或试液。

2.0.4 定容 constant volume

容量瓶中用纯水或其他溶剂稀释至刻度的操作。

2.0.5 可溶物 soluble matter

在规定的条件下，水样经过滤，通过中速定量滤纸部分干燥蒸发后留下的物质。

2.0.6 不溶物 insoluble matter

在规定的条件下，水样经过滤，截留在中速定量滤纸上并于 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重的固体物质。

2.0.7 pH 值 pH value

溶液中氢离子浓度的负对数，表示溶液的酸碱程度。

2.0.8 空白试验 control test

在进行规定项目的水样检测时，用蒸馏水等量取代待检水样，并完成与水样检测相同步骤的试验。

3 取 样 与 保 存

3.0.1 采集的水样应有代表性，密封良好，编号清晰，送样及时，在运往试验室的途中不受污染，不变质。

3.0.2 从河、湖中采集水样时，应至少在离开岸线不相等的 3 个地点、每个地点至少在 2 个不同深度取样，每次不得少于 6 个取样点。从贯穿几个载水层的钻井中采集水样时，每次采水样的数目应与该孔贯穿的载水层的数目相对应。从浅井土坑中取样时，每次取 1 个水样。

3.0.3 采集河、湖水样时，宜将取样瓶直接浸入水面下 0.3m～0.5m 处，将瓶塞打开装满水样。从水源一定深度取样时，要用专门取样器。从浅井或钻井中取水样时，应把积滞水抽出，从浅井或钻井中取出的水样为新鲜水。

3.0.4 在水的成分经常变化的水源中，水样应按月或按季从同一地点取多次，水样能代表水源的状态。

3.0.5 水样应避免被外界污染，采集的水样尽可能不与或少与空气接触。

3.0.6 进行常规分析试验需水样 3L。用以直接测定侵蚀性二氧化碳的需水样为 0.25L～0.5L。

3.0.7 盛水样的容器应采用带塞细口玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶。当水样含较多有机物时，宜用玻璃瓶；当水样含较多碱金属或碱土金属时，宜用塑料瓶。

3.0.8 采集水样时，先将采样瓶按照下述规定洗涤，再用被采集水冲洗三次，然后采集水样。

采样瓶相应的洗涤方法如下：

1 新启用的玻璃瓶和塑料瓶，应先用 (1+1) 硝酸浸泡一天后，再选用不同的洗涤方法进行清洗。

2 玻璃瓶的洗涤：先用（1+1）盐酸洗涤，再用自来水冲洗，最后用蒸馏水冲洗。

3 塑料瓶的洗涤：先用（1+1）盐酸或（1+1）硝酸洗涤，也可用 10%氢氧化钠或碳酸钠溶液洗涤，再用自来水冲洗，最后用蒸馏水冲洗。

3.0.9 水样采集后，宜即时测定水中二氧化碳含量和 pH 值。采集的水样与瓶塞间应留有 5mL~10mL 空隙，盖好瓶塞，用石蜡或火漆封口。

3.0.10 测定侵蚀性二氧化碳的水样，可将容积为 250mL~300mL 的具有良好磨口塞的玻璃瓶用拟取水清洗 3 次，装入大半瓶水样至玻璃瓶中（从大瓶或采样器中分装水样时，应使用橡皮管导入），投入 2g~3g 碳酸钙粉，用水样冲洗瓶口并继续装水样至距离瓶口 20mL~30mL 的位置，以便振荡。加盖后用纱布、石蜡封固，摇动 1min~2min，带回室内测定。

在取样同时，另取一份水样以备测定碱度。

3.0.11 水样采集后应及时检验，存放和运送时间应尽量缩短。如不能及时进行检验，应仔细密封好，妥善保管和运送，水样瓶应放在不受日光直接照射的阴凉处；冬天应防冻。发现水样受污染或腐败变质时，应重新取样。

3.0.12 每份水样应填写取样单，格式见表 3.0.12。

表 3.0.12 水质 取 样 单

编号		瓶数		取样日期	
水源种类				取样地点	
取样深度		水温		气温	
周围污染情况	(工厂、下水道、垃圾等)				
取样方法					
水样中加有何种试剂					
水样分析目的	(检验混凝土拌和水、养护水、环境水)				
取样单位		取样者		备 注	

4 水的 pH 值、碱度和硬度测定

4.1 pH 值 测 定

4.1.1 试验目的及适用范围主要包括：用电极法测定水中氢离子浓度，以 pH 值表示，供评定水质用。宜在取样现场测定，否则，应在取样后 24h 内测定。

4.1.2 pH 值测定的仪器设备应符合以下规定：酸度计(或 pH 计)，精度为 0.02pH 单位，配有饱和甘汞电极、pH 玻璃电极或复合电极。

4.1.3 标准缓冲溶液（简称标准溶液）的配制方法应符合下列要求：

1 试剂和蒸馏水应符合下列要求：

- 1) 除非另作说明，配制标准溶液所用的化学试剂均应使用分析纯或优级纯试剂。
- 2) 配制标准溶液所用的蒸馏水应符合下列要求：煮沸并冷却、电导率小于 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 的蒸馏水，其 pH 值以 6.7~7.3 为宜。

2 测量 pH 值时，按水样呈酸性、中性和碱性三种可能，常配制以下三种标准溶液：

- 1) pH4 标准缓冲溶液：准确称取 2.553g 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) 溶于水，移入 250mL 容量瓶中，加蒸馏水稀释至标线。此溶液在 25℃ 时的 pH 值为 4.00。
- 2) pH7 标准缓冲溶液：准确称取 0.850g 已在 105℃~110℃ 烘干 2h 的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 0.887g 已于 130℃ 烘干的磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)，溶于水，

移入 250mL 容量瓶中，加蒸馏水稀释至标线。此溶液在 25℃ 时的 pH 值为 6.86。

- 3) pH9 标准缓冲溶液：准确称取 0.950 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶于水，移入 250mL 容量瓶中，加蒸馏水稀释至标线，此溶液在 25℃ 时的 pH 值为 9.18。

不同温度时 pH 标准缓冲溶液的 pH 准确值应按表 4.1.3 的规定取值。

表 4.1.3 pH 标准缓冲溶液的准确值

温度 (°C)	pH 4 标准缓冲液	pH 7 标准缓冲液	pH 9 标准缓冲液
0	4.01	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07

配成的标准溶液应贮放在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，可稳定 1 个月~2 个月。

4.1.4 pH 值测定应符合下列要求：

1 电极准备：玻璃电极在使用前，其球泡部分应浸泡在蒸馏水中备用。干存的或初次使用的 pH 玻璃电极应事先在蒸馏水中浸泡 24h 以上。甘汞电极内的饱和氯化钾溶液应浸没内电极；液接部位应畅通，应有少量氯化钾溶液渗出；管内无气泡隔断溶液。

2 仪器准备：应按仪器使用说明书进行。

3 仪器校准：将与水样相近的 pH 标准缓冲溶液倒入容器内，

浸入已清洗干净并用滤纸拭干的玻璃电极和甘汞电极。甘汞电极的饱和氯化钾液面应始终高于水溶液的液面。调整温度补偿：按下测量开关，用定位调节器校准指针或数码读数，使之与该温度下标准缓冲溶液 pH 值相符；从标准溶液中取出电极、冲洗干净并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准缓冲溶液中，其 pH 值大约与第一个标准缓冲溶液相差 3pH 单位；若酸度计响应的示值与第二个标准溶液的 pH 值之差小于 0.1pH 单位，则仪器可正常使用；若酸度计响应的示值与第二个标准溶液的 pH 值之差大于 0.1pH 单位，则应调节斜率调节器，或检查标准溶液是否存在问题。仪器校正好后，不应再触动定位旋钮和斜率旋钮。

4 水样测定：电极用蒸馏水清洗好后再用待测水样冲洗数次，将电极浸入盛水样的小杯中，调节温度补偿旋钮使与水温相符，按下测量开关，读取水样 pH 值，将水样轻轻摇动 30s~60s，稳定后再读一次 pH 值，记录稳定后的 pH 值。电导率很低的水样，摇动时间应增至 1min~2min。水样混浊时，需过滤后再进行测定。

4.1.5 玻璃电极的保养应符合下列要求：

1 玻璃电极应保持清洁，如被油脂类沾污，灵敏度将显著下降。受污染的玻璃电极可用软纸沾取丙酮或中性洗涤剂反复揩洗球泡部位，不可用无水乙醇揩洗，再用水冲洗干净。电极污染较重时，应将电极再浸入（1+2）盐酸中浸泡 2h 以上，冲洗干净后再浸入蒸馏水中 24h 后使用。

2 玻璃电极用完后应冲洗干净，再将球泡部位浸入水中备用。

3 玻璃电极 pH 值的线性范围宜为 1~12，当 pH 值大于 12 时，有钠误差，测定值偏小；当 pH 值小于 1 时，有酸误差，测定值偏大。误差大小因玻璃电极品种而异，有的高达 1 pH 单位~2 pH 单位。

4 玻璃电极有一定使用寿命，宜为 1 年左右，当发现电极响应迟缓时，应予以更换。玻璃球泡厚仅 0.1mm 左右，使用时应特

别注意。

4.1.6 试验结果处理应符合下列要求：

pH 值读数精确到 0.1；以两次 pH 测值的平均值作为试验结果；当两次测值相差大于 0.1 时，该组试验结果无效。

4.2 碱 度 测 定

4.2.1 试验目的及适用范围主要包括：

用酸碱滴定法测定水的碱度，供评定水质用。适用于天然水和未污染的地表水。对于污水，应根据水中物质组分，分析后才能对测定结果作出正确解释。

4.2.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 100mL 容量瓶；
- 2 250mL 锥形瓶；
- 3 25mL 滴定管。

4.2.3 试剂及其配制应符合下列要求：

1 0.05mol/L 盐酸标准溶液：取 4.2mL（密度为 1.19kg/L）分析纯盐酸，加蒸馏水稀释至 1L。

标定：称取 0.1g 已在 250℃烘 4h 的无水碳酸钠（分析纯）（准至 0.1mg）置于 250mL 锥形瓶内，加蒸馏水 100mL，微热使其溶解。加 2 滴～3 滴甲基橙指示剂，用配制好的盐酸标准溶液滴定至橙色，记录所耗体积 V 。盐酸标准溶液的浓度按式（4.2.3）计算：

$$C = \frac{m}{53.00V} \times 1000 \quad (4.2.3)$$

式中： C ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

m ——无水碳酸钠的质量，g；

V ——滴定时消耗盐酸标准溶液的体积，mL；

53.00——1/2 碳酸钠的摩尔质量，g/mol。

标定 3 次，当差值不超过 0.001mol/L 时，取其平均值；差值

超过 0.001mol/L 时，应重新标定。

2 1%酚酞指示剂：称取 1.0g 酚酞，溶于 100mL 95%乙醇中。

3 0.1%甲基橙指示剂：称取 0.1g 甲基橙，溶于 100mL 蒸馏水中。

4.2.4 试验步骤应符合下列要求：

1 测定酚酞碱度：取水样 100mL，注入 250mL 锥形瓶内，加入 2 滴～3 滴酚酞指示剂，如不显红色，则酚酞碱度为零；如显红色，则用盐酸标准溶液滴定至溶液微红色恰好消失为终点，记录所耗体积 V_1 。

2 测定甲基橙碱度：在已滴定酚酞碱度的水样中继续加入甲基橙指示剂 2 滴～3 滴，继续以盐酸标准溶液滴定至溶液显橙红色，记录所耗体积 V_2 。

4.2.5 试验结果处理应符合下列要求：

1 酚酞碱度、甲基橙碱度、总碱度分别按式 (4.2.5-1)、式 (4.2.5-2)、式 (4.2.5-3) 计算：

$$A_1 = \frac{V_1 C \times 60.02}{2V} \times 1000 \quad (4.2.5-1)$$

$$A_2 = \frac{V_2 C \times 61.02}{V} \times 1000 \quad (4.2.5-2)$$

$$A_3 = \frac{(V_1 + V_2) C \times 100.09}{2V} \times 1000 \quad (4.2.5-3)$$

式中： A_1 ——酚酞碱度（以 CO_3^{2-} 计），mg/L；

A_2 ——甲基橙碱度（以 HCO_3^- 计），mg/L；

A_3 ——总碱度（以 CaCO_3 计），mg/L；

C ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——测定酚酞碱度所耗盐酸标准溶液的体积，mL；

V_2 ——测定甲基橙碱度所耗盐酸标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL；

60.02 —— CO_3^{2-} 的摩尔质量，g/mol；

61.02 —— HCO_3^- 的摩尔质量, g/mol;

100.09 —— CaCO_3 的摩尔质量, g/mol。

每个水样作平行测定。以 2 次测值的平均值作为测定结果; 若 2 次测值相对误差大于 4.3% 时, 该组试验结果无效。

2 OH^- 、 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 的浓度根据滴定结果, 分别按式 (4.2.5-4)、式 (4.2.5-5)、式 (4.2.5-6) 和表 4.2.5 计算:

$$C_1 = \frac{V_0 C \times 17.00}{V} \times 1000 \quad (4.2.5-4)$$

$$C_2 = \frac{V_0 C \times 60.02}{2V} \times 1000 \quad (4.2.5-5)$$

$$C_3 = \frac{V_0 C \times 61.02}{V} \times 1000 \quad (4.2.5-6)$$

式中: C_1 、 C_2 、 C_3 —— OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的浓度, mg/L;

V_0 ——按表 4.2.5 根据 V_1 、 V_2 测值确定;

C ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

V ——水样的体积, mL;

17.00、60.02、61.02 —— OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的摩尔质量, g/mol。

表 4.2.5 由滴定结果确定 V_0 值

滴定结果	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
$V_1=0$ $V_2>0$	0	0	V_2
$V_1<V_2$	0	$2V_1$	V_2-V_1
$V_1=V_2$	0	$2V_1$	0
$V_1>V_2$	V_1-V_2	$2V_2$	0
$V_1>0$ $V_2=0$	V_1	0	0

4.3 硬 度 测 定

4.3.1 试验目的及适用范围主要包括: 用 EDTA 容量法测定水的总硬度, 供评定水质用。

4.3.2 仪器设备应符合下列要求:

- 1 100mL 容量瓶;
- 2 250mL 锥形瓶;
- 3 25mL 滴定管, 精度为 0.10mL;
- 4 分析天平, 称量 100g, 感量 0.1mg;
- 5 移液管、研钵等。

4.3.3 试剂应符合下列要求:

1 pH=10 的缓冲溶液: 称取 20g 氯化铵溶于少量蒸馏水中, 加入 150mL 28%氨水(密度为 0.898kg/L), 然后用蒸馏水稀释至 1L。

2 铬黑 T 指示剂: 称取 0.5g 铬黑 T 溶于 10mL 缓冲溶液中, 用 95%乙醇稀释至 100mL, 贮于棕色瓶中。

3 (1+1) 三乙醇胺。

4 (1+1) 盐酸溶液。

5 锌标准溶液: 准确称取 0.8g (准至 0.1mg) 分析纯金属锌, 放入锥形瓶中, 加 (1+1) 盐酸溶液, 微热使其完全溶解, 用蒸馏水稀释至 1000mL。锌标准溶液的浓度按式 (4.3.3-1) 计算:

$$C = \frac{m}{65.38} \quad (4.3.3-1)$$

式中: C ——锌标准溶液的浓度, mol/L;

m ——锌的质量, g;

65.38——锌离子的摩尔质量, g/mol。

6 10%氨水。

7 0.025mol/L 乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA) 标准溶液: 称取 EDTA 10g, 溶于蒸馏水中, 用蒸馏水稀释至 1L。

标定: 用移液管吸取 25mL 锌标准溶液置于锥形瓶中, 加蒸馏水稀释至 100mL, 加入几滴 10%氨水, 中和此溶液至有微氨味后, 再加入 10mL 缓冲溶液和 2 滴~3 滴铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝色, 记录所耗体积。EDTA 标准溶液浓度按式 (4.3.3-2) 计算:

$$C = \frac{V_1 C_1}{V} \quad (4.3.3-2)$$

式中：C——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L。

V_1 ——锌标准溶液的体积，mL；

C_1 ——锌标准溶液的浓度，mol/L；

V ——消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL。

标定 3 次，差值不得超过 0.001mol/L，取其平均值；若差值超过 0.001mol/L，则重新标定。

4.3.4 试验步骤应符合下列要求：

1 取 100mL 水样置于 250mL 锥形瓶中，加入 5mL pH 值为 10 的缓冲溶液及 3 滴~4 滴铬黑 T 指示剂，然后用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝色，即达终点，记录所耗体积。滴定时，EDTA 标准溶液应慢慢加入并均匀摇动。当滴定终点转变不清楚时，宜在滴定前加热溶液至 30℃~40℃。

2 特殊情况下，测定应符合下列要求：

- 1) 水样碳酸盐硬度较大时，应少取水样，稀释后再测定。或在加入缓冲溶液前，先加入所需 EDTA 标准溶液量的 80%~90%（应记入消耗体积内），否则在加入缓冲溶液后，可能析出碳酸盐沉淀使滴定终点延长。一般以 EDTA 标准溶液消耗数在 10mL~20mL 时较为适宜。
- 2) 在水样中 Fe、Mn、Al 干扰离子存在时，可加 1mL~3mL (1+1) 三乙醇胺溶液消除干扰。
- 3) 在水样中镁含量很少、钙含量较大时，加指示剂后显色不清楚，应加入少量标准氯化镁溶液再进行滴定，计算时应扣除。
- 4) 硬度小于 50mg/L 时，应作空白试验，以对照终点，或预先浓缩水样后再进行滴定。

4.3.5 试验结果处理应符合下列要求：

1 水的硬度以碳酸钙计,按式(4.3.5)计算:

$$H = \frac{C_1 V_1 \times 100.09}{V} \times 1000 \quad (4.3.5)$$

式中: H ——硬度, mg/L;

C_1 ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V ——水样的体积, mL;

100.09——碳酸钙的摩尔质量, g/mol。

2 每个水样应作平行测定,以 2 次测值的平均值作为测定结果;若 2 次测值相对误差大于 1.4%时,该组试验结果无效。

5 水的主要成分测定

5.1 二氧化碳测定

5.1.1 试验目的及适用范围主要包括：用酸碱滴定法测定水中游离二氧化碳和侵蚀性二氧化碳的含量，供评定水质用。

5.1.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 天平，称量 100g，感量 0.1mg；
- 2 250mL 锥形瓶；
- 3 虹吸管；
- 4 25mL 酸式滴定管，精度为 0.1mL；
- 5 100mL 容量瓶。

5.1.3 试剂应符合下列要求：

1 0.05mol/L 氢氧化钠标准溶液：称取分析纯氢氧化钠 2.0g，溶于新煮沸冷却的 1L 蒸馏水中，贮存于聚乙烯瓶中，瓶口用橡皮塞盖紧。

标定：称取已在 105℃～110℃烘 2h 的分析纯邻苯二甲酸氢钾 0.2g，准至 0.1mg，置于 250mL 锥形瓶内，加入 50mL 新煮沸冷却的蒸馏水，再加 2 滴～3 滴酚酞指示剂，立即用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色在 30s 内不褪色为终点，记录所耗体积 V 。同时进行蒸馏水的空白试验，重复上述步骤，记录氢氧化钠标准溶液所耗体积 V_0 。氢氧化钠标准溶液的浓度按式（5.1.3）计算：

$$C = \frac{m}{(V - V_0) \times 204.23} \times 1000 \quad (5.1.3)$$

式中： C ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

204.23——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol。

标定 3 次, 差值不得超过 0.001mol/L, 取其平均值。

2 0.05mol/L 盐酸标准溶液: 配制按本规程的 4.2.3 条第 1 款进行。

3 0.5%酚酞指示剂: 称取 0.5g 酚酞溶于 100mL 95%乙醇中。

4 0.1%甲基橙指示剂: 称取 0.1g 甲基橙溶于 100mL 蒸馏水中。

5 饱和酒石酸钾钠溶液。

6 碳酸钙 (分析纯粉末)。

5.1.4 试验步骤应符合下列要求:

1 游离二氧化碳测定: 用虹吸管先吸取水样约 100mL, 弃除后再吸取 100mL 水样, 注入带塞的锥形瓶中, 加 2 滴~3 滴酚酞指示剂, 若显红色, 则说明水样不含二氧化碳; 若不显红色, 立即用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色, 在 30s 内不褪色为终点, 记录所耗体积。

游离二氧化碳的测定应从水源取样后立即进行。取水样时应沿壁流下, 不要使水溅起以免气体逸出。

2 侵蚀性二氧化碳测定: 用虹吸管连续吸取两份各 500mL 水样, 从其中一份中立即取 100mL 水样注入锥形瓶中, 加 2 滴~3 滴甲基橙指示剂, 用 0.05mol/L 盐酸标准溶液滴定至橙色为止, 记录所耗体积。另一份按 3.0.10 条的方法处理, 加入 3g 碳酸钙粉末并放置 5d 后, 取不夹带沉淀粉末的澄清水样 100mL, 用同样方法滴定, 记录所耗体积。

每个水样作平行测定。

若水样在滴定时发生浑浊, 应更换水样, 在滴定前加 1mL 饱和酒石酸钾钠溶液, 重新测定。

5.1.5 试验结果处理应符合下列要求:

1 游离二氧化碳和侵蚀性二氧化碳含量分别按式 (5.1.5-1) 和式 (5.1.5-2) 计算:

$$C_f = \frac{C_0 V_0 \times 44.00}{V} \times 1000 \quad (5.1.5-1)$$

$$C_c = \frac{(V_2 - V_1) C_1 \times 22.00}{V} \times 1000 \quad (5.1.5-2)$$

式中: C_f ——游离二氧化碳含量, mg/L;

C_c ——侵蚀性二氧化碳含量, mg/L;

C_0 ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

C_1 ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

V_0 ——测定游离二氧化碳消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V_1 ——未加碳酸钙的水样消耗盐酸标准溶液的体积, mL;

V_2 ——加碳酸钙粉末的水样消耗盐酸标准溶液的体积, mL;

V ——水样的体积, mL;

44.00——二氧化碳的摩尔质量, g/mol;

22.00——1/2 二氧化碳的摩尔质量, g/mol。

2 以 2 次测值的平均值作为测定结果;若 2 次测值相对误差大于 8.7% 时, 该组试验结果无效。若 $V_1 \geq V_2$, 则说明水样无侵蚀性二氧化碳。

5.2 钙、镁离子测定

5.2.1 试验目的及适用范围主要包括:

用 EDTA 容量法测定水中钙、镁离子含量, 供评定水质用。

5.2.2 仪器设备应符合下列要求:

仪器设备同 4.3.2 条。

5.2.3 试剂应符合下列要求:

1 0.025mol/L EDTA 标准溶液: 同 4.3.3 条第 7 款。

2 20%氢氧化钠溶液: 称取 20g 氢氧化钠, 溶于蒸馏水中,

并稀释至 100mL，贮于塑料瓶中。

3 紫脲酸铵指示剂：称取 0.3g 紫脲酸铵指示剂和 100g 氯化钠固体，研磨均匀，贮于磨口棕色瓶内盖紧。

4 刚果红试纸。

5 (1+1) 盐酸溶液。

6 钙指示剂：称取 50mg 钙试剂 ($C_{12}H_{13}N_2NaO_7S$)，加入 25g 氯化钾，在研钵中充分研磨成细粉后，贮存于密封的暗色瓶中。

5.2.4 试验步骤应符合下列要求：用移液管吸取水样 100mL 置于 250mL 锥形瓶中，然后放入刚果红试纸一小片，加 (1+1) 盐酸溶液调节至试纸颜色变成蓝紫色为止。将溶液煮沸 2min~3min，冷却至 40℃~50℃，加入 20% 氢氧化钠溶液使 pH 值达 12 以上，再加约 20mg 的紫脲酸铵指示剂，摇匀使指示剂溶解。用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色刚变为蓝紫色时即为终点，记录 EDTA 标准溶液用量。每个水样作平行测定。

注 1：消除干扰的方法与 4.3 节“硬度测定”有关规定相同。

注 2：若加入氢氧化钠溶液后沉淀较多，则应少取水样稀释后测定。

注 3：紫脲酸铵指示剂也可用钙指示剂代替，此时终点颜色由酒红变为蓝色。

5.2.5 试验结果处理应符合下列要求：

1 水样中钙离子含量按式 (5.2.5-1) 计算：

$$C_{Ca} = \frac{V_1 C \times 40.08}{V} \times 1000 \quad (5.2.5-1)$$

式中： C_{Ca} ——水样中钙离子含量，mg/L；

C ——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——滴定钙离子时消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL；

40.08——钙离子的摩尔质量，g/mol。

以 2 次测值的平均值作为测定结果。

2 水样中镁离子含量按式 (5.2.5-2) 计算：

$$C_{\text{Mg}} = \frac{(V_2 - V_1)C \times 24.30}{V} \times 1000 \quad (5.2.5-2)$$

式中： C_{Mg} ——水样中镁离子的含量，mg/L；

C ——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 、 V_2 ——分别为测钙离子和总硬度时消耗的 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL；

24.30——镁离子的摩尔质量，g/mol。

3 以 2 次测值的平均值作为测定结果。

5.3 硝酸银容量法（摩尔法）氯离子测定

5.3.1 试验目的及适用范围主要包括：测定水中的氯离子含量，供评定水质用。适用于氯离子含量为 10mg/L～500mg/L 的水样。高于此范围的水样，可经稀释后测定。此法应在溶液 pH 值为 6.5～10.5 时进行测定。若溶液碱性太强可用稀硝酸中和，酸性太强可用碳酸氢钠中和。

5.3.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 1000mL 容量瓶；
- 2 25mL 棕色滴定管；
- 3 250mL 烧杯；
- 4 250mL 锥形瓶。

5.3.3 试剂应符合下列要求：

1 5%铬酸钾指示剂：称取 5g 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）溶于少量蒸馏水中，加饱和的硝酸银（ AgNO_3 ）溶液至有红色沉淀为止，过滤后稀释至 100mL 备用。

2 0.03mol/L 氯化钠标准溶液：称取 1.7535g 经 500℃灼烧 1h 的分析纯氯化钠（ NaCl ），溶于少量蒸馏水后移入容量瓶，再用蒸馏水稀释至 1L，摇匀。

3 0.03mol/L 硝酸银标准溶液：称取 5.1g 经 105℃烘 2h 的硝

酸银溶于蒸馏水，后移入容量瓶，加蒸馏水稀释至 1L，摇匀，保存于棕色瓶中。

标定：准确吸取 25mL 氯化钠标准溶液置于 250mL 锥形瓶内，加入 25mL 蒸馏水，再加 5 滴铬酸钾指示剂，用硝酸银标准溶液滴定至溶液中生成砖红色铬酸银沉淀为止，记录所耗体积 V_1 。同时，用相同体积的蒸馏水代替氯化钠标准溶液，作空白试验，记录所耗体积 V_0 。硝酸银标准溶液的浓度按式 (5.3.3) 计算：

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1 - V_0} \quad (5.3.3)$$

式中： C_1 ——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

C_2 ——氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_2 ——氯化钠标准溶液的体积，mL；

V_1 ——消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积，mL。

标定 3 次，差值不得超过 0.001mol/L，取其平均值。

4 30 %过氧化氢 (H_2O_2)。

5.3.4 试验步骤应符合下列要求：

1 取水样 100mL 置于锥形瓶中，加 5 滴铬酸钾指示剂，在不断振摇下用硝酸银标准溶液滴定至溶液中生成砖红色铬酸银沉淀为止，记录所耗体积。

2 吸取蒸馏水 100mL，按上述步骤进行空白试验，记录所耗体积。

每个水样作平行测定。

注 1：若氯离子含量过高、产生的白色氯化银沉淀过多而影响终点观察，宜减少水样量。

注 2：当水样中硫酸盐含量大于 32mg/L、硫离子 (S^{2-}) 含量大于 5mg/L 时，对测定有干扰，则加氢氧化钠溶液将水调节至中性或弱碱性，加入 1mL 30%过氧化氢，摇匀。1min 后，加热至 70℃~80℃，除去过量的过氧化氢。

5.3.5 试验结果处理应符合下列要求：

1 水样中氯离子含量按式（5.3.5）计算：

$$C_{\text{Cl}} = \frac{(V_2 - V_0)C_1 \times 35.45}{V} \times 1000 \quad (5.3.5)$$

式中： C_{Cl} ——水样中氯离子含量，mg/L；

V_2 ——水样消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL；

C_1 ——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

35.45——氯离子的摩尔质量，g/mol。

2 以 2 次测值的平均值作为测定结果；若两测值相对误差大于 2.2% 时，该组试验结果无效。

5.4 硝酸汞容量法氯离子测定

5.4.1 试验目的及适用范围主要包括：测定水中的氯离子含量，供评定水质用。本法适用于氯离子含量小于 50mg/L 的水样。此法应控制溶液的 pH 值为 3.0~3.5。

5.4.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 1000mL 容量瓶；
- 2 10mL 微量滴定管；
- 3 250mL 锥形瓶；
- 4 1000mL 试剂瓶。

5.4.3 试剂应符合下列要求：

1 混合指示剂：0.5g 二苯卡巴腓与 0.05g 溴酚蓝混合，溶于 100mL 95% 的乙醇中。

2 0.03mol/L 氯化钠标准溶液，与 5.3.3 条第 2 款相同。

3 硝酸汞标准溶液 $\left\{ c \left[\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \right] = 0.02 \text{mol/L} \right\}$ ：称取 3.416g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100mL 加有 1.0mL~1.5mL

硝酸（密度为 1.42kg/L）的蒸馏水中，移入容量瓶后加蒸馏水稀释至 1L，摇匀。

标定：准确吸取 25mL 氯化钠标准溶液置于 250mL 锥形瓶内，加入 25mL 蒸馏水和 10 滴混合指示剂，用 0.05mol/L 硝酸调至溶液呈黄色，再多加 1mL 0.05mol/L 硝酸使 pH 值为 3.0~3.5，用硝酸汞标准溶液滴至溶液呈葡萄紫色为止，记录所耗体积。同时作空白试验。硝酸汞标准溶液的浓度按式（5.4.3）计算：

$$C = \frac{C_1 V_1}{V_2 - V_0} \quad (5.4.3)$$

式中：C——1/2 硝酸汞标准溶液的浓度，mol/L；

C_1 ——氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——氯化钠标准溶液的体积，mL；

V_2 ——消耗硝酸汞标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗硝酸汞标准溶液的体积，mL。

标定 3 次，差值不得超过 0.001mol/L，取其平均值。

4 0.05mol/L 硝酸溶液：量取 3.2mL 硝酸（密度为 1.42kg/L），加蒸馏水稀释至 1000mL，摇匀，存于棕色试剂瓶备用。

5.4.4 试验步骤应符合下列要求：

1 取水样 100mL 置于 250mL 锥形瓶中，加混合指示剂 10 滴，并用 0.05mol/L 硝酸调至溶液呈黄色，再多加 1mL 0.05mol/L 硝酸使 pH 值为 3.0~3.5，用硝酸汞标准溶液滴定至溶液呈葡萄紫色为止，记录所耗体积。

2 吸取 100mL 蒸馏水，按上述步骤进行空白试验，记录所耗体积。

每个水样作平行测定。

注 1：如果待测液有颜色，则干扰终点观察。可用稀硝酸酸化后的活性炭吸附脱色，过滤后滴定；也可将水样蒸干，用过氧化氢去除有机质，再溶解后进行滴定。

注 2：指示剂不宜过量。

5.4.5 试验结果处理应符合下列要求：

- 1 水样中氯离子含量按式（5.4.5）计算：

$$C_{\text{Cl}} = \frac{(V_2 - V_0)C_1 \times 35.45}{V} \times 1000 \quad (5.4.5)$$

式中： C_{Cl} ——水样中氯离子含量，mg/L；

V_2 ——水样消耗硝酸汞标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗硝酸汞标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL；

C_1 ——1/2 硝酸汞标准溶液的浓度，mol/L；

35.45——氯离子的摩尔质量，g。

- 2 以 2 次测值的平均值作为测定结果；若 2 次测值相对误差大于 2.2%时，该组试验结果无效。

5.5 称量法硫酸根离子测定

5.5.1 试验目的及适用范围主要包括：测定水中的硫酸根离子含量，供评定水质用。适用于硫酸根离子含量 10mg/L～5000mg/L（以 SO_4^{2-} 计）的水质测定。

5.5.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 高温炉：最高温度 1000℃。
- 2 天平：称量 200g，感量 0.1mg。
- 3 瓷坩埚：20mL～25mL。
- 4 试剂瓶、烧杯、慢速定量滤纸等。

5.5.3 试剂应符合下列要求：

- 1 1%硝酸银溶液。
- 2 10%氯化钡溶液。
- 3 （1+1）盐酸溶液。
- 4 1%甲基红指示剂溶液：称取 1g 甲基红，溶于 100mL 95%乙醇中。

5.5.4 试验步骤应符合下列要求：

1 根据硫酸根离子的含量酌情取水样，取 200mL 水样，置于 400mL 烧杯中，加 2 滴~3 滴甲基红指示剂，用 (1+1) 盐酸溶液酸化至刚出现红色，再多加 0.5mL 盐酸溶液。在不断搅动下加热，趁热滴加 10% 氯化钡溶液至上层溶液中不再产生沉淀时，再多加 2mL~4mL 氯化钡溶液。加热至 60℃~70℃，保温静置 4h。

2 用慢速定量滤纸过滤，烧杯中的沉淀用热蒸馏水洗 2 次~3 次后移入滤纸，再用热蒸馏水缓缓洗涤滤纸，至用 1% 硝酸银 (AgNO₃) 溶液滴加滤液无白色沉淀产生为止。

3 将沉淀和滤纸移入预先已在 800℃ 灼烧至恒重的瓷坩埚中，先在电炉上小心烤干并灰化至呈灰白色后，再移入加热至 800℃ 的高温炉中灼烧 30min，取出，稍冷后移入干燥器中冷却至室温称量。再在相同条件下灼烧 30min，冷却，称量。如此反复操作直至恒重，记录硫酸钡沉淀质量 G 。

4 以相同体积的蒸馏水代替水样，按本条步骤 1~3 作空白试验，记录硫酸钡 (BaSO₄) 沉淀质量 G_0 。

注 1：灼烧前灰化应彻底，并注意空气流通。

注 2：灼烧温度不应过高，以免引起硫酸钡分解。

每个水样作平行测定。

5.5.5 试验结果处理应符合下列要求：

1 水样中硫酸根离子含量按式 (5.5.5) 计算：

$$C = \frac{(G - G_0) \times 0.4116 \times 1000}{V} \times 1000 \quad (5.5.5)$$

式中：C——水样中硫酸根离子含量，mg/L；

G ——水样中硫酸钡沉淀质量，g；

G_0 ——空白试验硫酸钡沉淀质量，g；

V ——水样的体积，mL；

0.4116——硫酸钡换算成硫酸根离子的系数。

2 以 2 次测值的平均值作为测定结果；若 2 次测值相对误差

大于 2.5%时，该组试验结果无效。

5.6 EDTA 容量法硫酸根离子测定

5.6.1 试验目的及适用范围主要包括：测定水中的硫酸根离子含量，供评定水质用。本法适用于硫酸根离子含量在 10mg/L～200mg/L 范围的天然水。

5.6.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 1000mL 容量瓶。
- 2 250mL 锥形瓶。
- 3 25mL 滴定管。
- 4 分析天平：称量 100g，感量 0.1mg。
- 5 移液管、研钵、试剂瓶、水浴加热装置。

5.6.3 试剂应符合下列要求：

- 1 pH 值为 10 的缓冲溶液：与 4.3.3 条第 1 款相同。
- 2 铬黑 T 指示剂：称取 0.5g 铬黑 T，烘干，加 100g 在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重的固体氯化钠，研磨均匀，贮于棕色试剂瓶中。
- 3 钡、镁混合溶液：称取 3.0500g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 2.5400g 氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，溶于少量蒸馏水，移入 1000mL 容量瓶后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。
- 4 (1+1) 盐酸溶液。
- 5 10%氯化钡溶液。
- 6 0.025mol/L EDTA 标准溶液：与 4.3.3 条第 7 款相同。

5.6.4 试验步骤应符合下列要求：

- 1 水样体积和钡、镁混合溶液用量的确定：取 5mL 水样置于 10mL 试管中，加 2 滴 (1+1) 盐酸溶液和 5 滴 10%氯化钡溶液，摇匀，观察沉淀生成情况，按表 5.6.4 确定取水样量及钡、镁混合溶液用量。

表 5.6.4 硫酸根离子含量与钡、
镁混合溶液用量关系

浑浊情况	硫酸根离子含量 (mg/L)	取水样量 (mL)	钡镁混合溶液用量 (mL)
数分钟后略浑	<25	100	4
稍浑浊	25~50	50	4
浑浊	50~100	25	4
生成沉淀	100~200	25	8
生成大量沉淀	>200	取少量稀释	10

2 根据表 5.6.4 确定水样量,用移液管移取置于 250mL 锥形瓶中,加水稀释至约 100mL,滴加 (1+1) 盐酸溶液使刚果红试纸由红色变为蓝色。

3 加热煮沸 1min~2min 除去二氧化碳后,随即加入表 5.6.4 所规定数量的钡、镁混合溶液,不断搅动并加热至沸。沉淀陈化 6h 后或在煮沸并保温陈化 2h、冷却至室温后滴定。滴定前,先加入 5mL 缓冲溶液和铬黑 T 指示剂约 20mg,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为纯蓝色,记录所耗体积 V_1 。

注 1: 操作时,为避免硫酸钡 (BaSO_4) 沉淀吸附部分的 Ba^{2+} 而影响结果,滴定时应用力摇动。当有大量沉淀影响终点观察时,可过滤后再滴定。

注 2: 干扰及消除方法,参照 4.3.4 中 2。

4 按表 5.6.4 另取同样体积水样,按 5.2 节测定其中的钙和镁含量,记录所耗 EDTA 标准溶液体积之和 V_2 。

5 取与水样相同体积的蒸馏水,按本条步骤 2、3 作空白试验,记录所耗 EDTA 标准溶液体积 V_0 。

每个水样作平行测定。

5.6.5 试验结果处理应符合下列要求:

1 水样中硫酸根离子含量按式 (5.6.5) 计算:

$$C_1 = \frac{[(V_2 + V_0) - V_1] \times C \times 96.06}{V} \times 1000 \quad (5.6.5)$$

式中： C_1 ——水样中硫酸根离子含量，mg/L；

V_1 ——水样消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_2 ——同体积水样中钙、镁消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL；

C ——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

96.06——硫酸根离子的摩尔质量，g/mol。

2 以 2 次测值的平均值作为测定结果；若 2 次测值相对误差大于 1.5% 时，该组试验结果无效。

5.7 可溶物测定

5.7.1 试验目的及适用范围主要包括：测定水中的可溶物含量，供评定水质用。

5.7.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 分析天平：称量 100g~200g，感量 0.1mg。
- 2 水浴加热装置。
- 3 瓷蒸发皿、100mL 容量瓶。

5.7.3 试验步骤应符合下列要求：

1 将水样充分摇匀，用中速定量滤纸过滤，以除去悬浮固体。若滤液浑浊，应重新过滤，直到滤液澄清为止。

2 用容量瓶量取 100mL 水样，分数次倒入经 105℃ 烘至恒重的瓷蒸发皿中，在蒸发皿上放置一个玻璃三脚架，盖上表面皿，置于水浴锅上蒸发至干。

3 如蒸干残渣有色，则应使蒸发皿稍冷后，滴加 (1+1) 过氧化氢溶液数滴，慢慢旋转蒸发皿至气泡消失，再置于水浴或蒸汽浴上蒸干，反复数次，直至残渣变白或颜色稳定为止。

注：用过氧化氢去除有机物应量少次多，每次残渣润湿即可，以防有

机物与过氧化氢作用分解时泡沫过多，发生盐类损失。

4 将蒸干的固形物移入烘箱中，在 105℃～110℃ 的温度下烘 1h，取出在干燥器中冷却至室温。迅速称量后，再烘 20min～30min，冷却后再称量，直至前后两次称量相差不超过 0.2mg。

每个水样作平行测定。

5.7.4 试验结果处理应符合下列要求：

1 水样中可溶物含量按式（5.7.4）计算：

$$C = \frac{(G - G_0) \times 1000}{V} \times 1000 \quad (5.7.4)$$

式中：C——水样中可溶物含量，mg/L；

G——蒸发皿和可溶物的总质量，g；

G₀——蒸发皿的质量，g；

V——水样的体积，mL。

2 以 2 次测值的平均值作为试验结果。

5.8 不溶物测定

5.8.1 试验目的及适用范围主要包括：测定水中的不溶物含量，供评定水质用。

5.8.2 仪器设备应符合下列要求：

- 1 全玻璃微孔滤膜过滤器；
- 2 滤膜或中速定量滤纸（孔径 0.45μm）、直径 60mm；
- 3 吸滤瓶、真空泵；
- 4 无齿扁嘴镊子。

5.8.3 试剂应符合下列要求：蒸馏水或同等纯度的水。

5.8.4 试验步骤应符合下列要求：

1 滤膜准备：用无齿扁嘴镊子夹取微孔滤膜放于事先恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 103℃～105℃ 烘干 30min 后取出置于干燥器内冷却至室温，称量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的差小于或等于 0.2mg。将恒重的微孔滤膜正确地放在滤膜过

滤器的滤膜托盘上，加盖配套的漏斗，并用夹子固定好。以蒸馏水湿润滤膜，并不断吸滤。

2 测定：量取 100mL 充分混合均匀的水样抽吸过滤。使水分全部通过滤膜。再次以每次 10mL 蒸馏水连续洗涤三次，继续吸滤以除去痕量水分。停止吸滤后，仔细取出载有悬浮物的滤膜放在原恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 103℃~105℃下烘干 1h 后移入干燥器中，使冷却至室温，称量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的差小于或等于 0.4mg 为止。

5.8.5 试验结果处理应符合下列要求：

1 水样中不溶物含量 C (mg/L) 按式 (5.8.5) 计算：

$$C = \frac{(G - G_0) \times 1000}{V} \times 1000 \quad (5.8.5)$$

式中： C ——水样中不溶物含量，mg/L；

G ——不溶物+滤膜+称量瓶的质量，g；

G_0 ——滤膜+称量瓶的质量，g；

V ——水样的体积，mL。

2 以 2 次测值的平均值作为试验结果。

5.9 化学需氧量测定

5.9.1 试验目的及适用范围主要包括：测定天然水中有机物质和还原性物质的含量，供评定水质用。

本法适用于氯离子浓度小于 300mg/L 的水样。当水样的需氧量超过 5mg/L 时，应稀释水样。本法最佳需氧量测定范围的下限为 0.5mg/L。

5.9.2 仪器设备应符合下列要求：

1 天平：称量 100g~200g，感量 0.1mg。

2 无色和棕色滴定管：25mL。

3 移液管：100mL、25mL、5mL（带有分度）。

4 水浴加热装置。

5 250mL 锥形瓶、1000mL 容量瓶、玻璃砂芯漏斗、棕色试剂瓶等。

5.9.3 试剂应符合下列要求：所用蒸馏水均不应含有机物和还原性物质。

1 2mol/L 硫酸溶液：在不断搅拌下将 110mL 硫酸（密度为 1.84kg/L）缓慢加入约 500mL 蒸馏水中，然后缓慢加入 0.002mol/L 高锰酸钾溶液直至微红色不消失，冷却后用蒸馏水稀释至 1L。

2 0.05mol/L 草酸钠标准贮备溶液：准确称取 6.7000g 于 120℃干燥 2h 的草酸钠（分析纯）固体，用少量蒸馏水溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，此溶液应贮存于阴暗处，可稳定 6 个月。

3 0.005mol/L 草酸钠标准溶液：用移液管吸取 100mL 草酸钠标准贮备溶液至 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

4 0.02mol/L 高锰酸钾贮备溶液：将约 3.2g 高锰酸钾溶于 1000mL 蒸馏水中，于 90℃~95℃加热 2h，冷却，至少存放两天后，用玻璃砂芯漏斗过滤，滤液贮存于洗净烘干的棕色试剂瓶中。

5 0.002mol/L 高锰酸钾标准溶液：用移液管吸取 100mL 高锰酸钾贮备溶液至 1000mL 容量瓶中，用煮沸并已冷却至室温的蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

5.9.4 试验步骤应符合下列要求：

1 观察水样，浑浊水样应预先采用玻璃砂芯漏斗过滤，不得使用滤纸。

2 用移液管吸取 25mL 水样置于 250mL 锥形瓶中，用量筒加入约 75mL 蒸馏水，加 5mL 硫酸溶液，轻轻摇匀，用滴定管准确加入 5.00mL 高锰酸钾标准溶液后，快速放在沸水浴上加热并开始计时（加热过程中，溶液应保持红色，若产生二氧化锰（ MnO_2 ）沉淀或褪为无色，应适当稀释水样）。加热 30min 后立即取出，用滴定管快速准确加入 5.00mL 草酸钠标准溶液，此时溶液应变为

无色，随即用高锰酸钾标准溶液返滴溶液至微红色约 30s 不褪色为止，记录所耗体积 V_1 。

3 以 25mL 蒸馏水代替水样，按本条步骤 1 在相同条件下平行进行 3 份空白试验，记录高锰酸钾标准溶液所耗体积 V_0 （取 3 份空白试验平均值）。

4 在空白试验留下的溶液中，进行高锰酸钾溶液标定：用滴定管再加入 5.00mL 草酸钠标准溶液，将溶液加热至约 80℃，然后用高锰酸钾标准溶液滴定至微红色 30s 不褪色为止，记录所耗体积 V'_1 。

高锰酸钾标准溶液浓度按式（5.9.4）计算：

$$C_1 = \frac{0.4C_2V_2}{V'_1} \quad (5.9.4)$$

式中： C_1 ——高锰酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

C_2 ——草酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_2 ——加入草酸钠标准溶液的体积，mL；

V'_1 ——消耗高锰酸钾标准溶液的体积，mL；

0.4——由高锰酸钾和草酸钠反应化学计量比确定的转换系数。

标定 3 次，若差值不超过 0.001mol/L，取其平均值；若差值超过 0.001mol/L，重新标定。

每个水样作平行测定。

5.9.5 试验结果处理应符合下列要求：

1 化学需氧量以每升水样消耗的与高锰酸钾量相当的氧的毫克数表示，按式（5.9.5）计算：

$$C = \frac{8.00(V_1 - V_0)C_1}{V} \times 1000 \quad (5.9.5)$$

式中： C ——水样的化学需氧量，mg/L；

C_1 ——高锰酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——水样所消耗高锰酸钾标准溶液的体积（不包括加热

前加入的 5.00mL), mL;

V_0 ——空白溶液所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

V ——水样的体积, mL;

8.00 ——氧 $\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)$ 的摩尔质量, g/mol。

2 以 2 次测值的平均值作为测定结果。

本规程用词说明

1 为便于在执行本规程条文时区别对待,对要求严格程度不同的用词说明如下:

- 1) 表示很严格,非这样做不可的:
正面词采用“必须”,反面词采用“严禁”;
- 2) 表示严格,在正常情况下均应这样做的:
正面词采用“应”,反面词采用“不应”或“不得”;
- 3) 表示允许稍有选择,在条件许可时首先应这样做的:
正面词采用“宜”,反面词采用“不宜”。
- 4) 表示有选择,在一定条件下可以这样做的,采用“可”。

2 本规程中指明应按其他有关标准执行的写法为:“应符合……的规定”或“应按……执行”。

中华人民共和国电力行业标准

水工混凝土水质分析试验规程

DL/T 5152 — 2017

代替 DL/T 5152 — 2001

条 文 说 明

目 次

3	取样与保存	35
4	水的 pH 值、碱度和硬度测定	36
4.1	pH 值测定	36
4.2	碱度测定	37
4.3	硬度测定	38
5	水的主要成分测定	39
5.1	二氧化碳测定	39
5.2	钙、镁离子测定	39
5.3	硝酸银容量法（摩尔法）氯离子测定	40
5.4	硝酸汞容量法氯离子测定	40
5.5	称量法硫酸根离子测定	41
5.6	EDTA 容量法硫酸根离子测定	41
5.7	可溶物测定	41
5.8	不溶物测定	42
5.9	化学需氧量测定	42

3 取 样 与 保 存

3.0.8 本条与《水工混凝土水质分析试验规程》DL/T 5152—2001中关于采样瓶洗涤的要求一致。

3.0.9 注意： CO_2 和 pH 值的测定宜在现场立刻进行，因为这些组分不稳定，易影响试验结果。

4 水的 pH 值、碱度和硬度测定

4.1 pH 值 测 定

4.1.1 pH 值测定基本原理是以饱和甘汞电极为参比电极,玻璃电极为指示电极组成原电池。玻璃电极在溶液中的电位,取决于溶液中氢离子的浓度 $\left(E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}\right)$ 。在 25℃ 时溶液中每变化 1pH 单位,产生 59.1mV 的电位差,在仪器上可直接读出 pH 值。

4.1.3 标准缓冲溶液(简称标准溶液)的配制方法

1 试剂和蒸馏水:购买经中国计量科学研究所定合格的袋装 pH 标准物质时,可参照说明书使用;当被测样品 pH 值过高或过低时,可参考表 4-1 配制与其 pH 值相近似的标准溶液。

表 4-1 pH 标准溶液的配制

标准物质	pH 值(25℃)	每 1000mL 水溶液中所含试剂的质量(25℃)
基本标准		
酒石酸氢钾(25℃饱和)	3.557	6.4g $KHC_4H_4O_6$ ⁽¹⁾
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41g $KH_2C_6H_5O_7$
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g $KHC_8H_4O_4$
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH_2PO_4 ⁽²⁾ + 3.533g Na_2HPO_4 ^(2, 3)
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	7.413	1.179g KH_2PO_4 ⁽²⁾ + 4.302g Na_2HPO_4 ^(2, 3)
四硼酸钠	9.180	3.80g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ⁽³⁾
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92g $NaHCO_3$ + 2.640g Na_2CO_3

表 4-1 (续)

标准物质	pH 值 (25℃)	每 1000mL 水溶液中所含试剂的质量 (25℃)
辅助标准		
二水合四草酸钾	1.679	12.61g $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁾
氢氧化钙 (25℃饱和)	12.454	1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁽¹⁾

注：(1) 近似溶解度；

(2) 在 110℃~130℃烘干 2h~3h；

(3) 用新煮沸过并冷却的无二氧化碳水配制；

(4) 别名草酸三氢钾，使用前在 54℃±3℃干燥 4h~5h。

表 4-1 引自《英国水和废水标准检验法》15 版（中文译本）第 374 页，建筑工业出版社（1985）。

2 若在 4℃冰箱内存放，且用过的标准溶液不允许再倒回去，可延长使用期限。

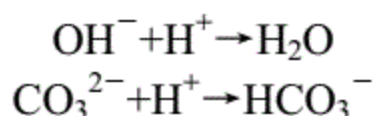
4.1.4 pH 值测定的步骤

为减少空气和水样中二氧化碳的渗入或挥发，在测水样之前不宜提前打开水样瓶。

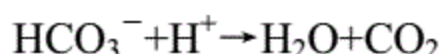
4.2 碱 度 测 定

4.2.1 碱度的测定的基本原理是水样的碱度是用标准盐酸溶液滴定水样至规定的 pH 值，其终点由加入的酸碱指示剂在该 pH 值时颜色的变化来判断。当滴定至酚酞指示剂由红色变为无色时，溶液的 pH 值为 8.3，指示水中氢氧根离子已被中和，碳酸盐均变为重碳酸盐；当滴定至甲基橙指示剂由淡黄色变为橙红色时，溶液的 pH 值为 4.3~4.5，指示水中的重碳酸盐（包括原有的重碳酸盐）已被中和。根据上述两个终点到达时所消耗的盐酸标准溶液的量，计算出水中碳酸盐、重碳酸盐含量及总碱度。滴定时反应如下：

酚酞作指示剂：



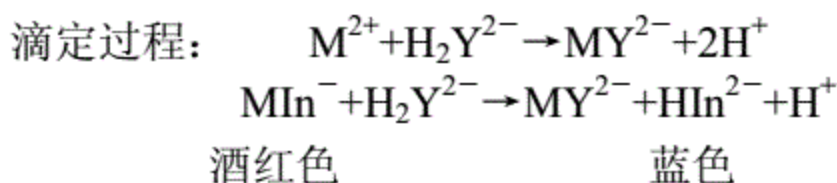
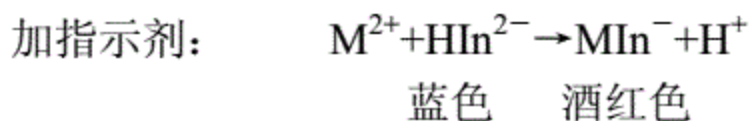
甲基橙作指示剂:



4.2.5 试验结果的精度要求, 是依据《地下水标准检验方法》DZ/T 0064—1993, 并考虑到水工混凝土水质分析试验条件, 将精度要求适当放宽后编制的。

4.3 硬 度 测 定

4.3.1 硬度测定基本原理是在 pH 值为 10 的条件下, 水中的钙、镁离子能与 EDTA 生成稳定的可溶性无色络合物, 滴定时用铬黑 T 作指示剂指示终点。钙、镁离子能与铬黑 T 指示剂生成酒红色络合物, 但其稳定性比钙、镁离子与 EDTA 生成的无色络合物差。当 EDTA 滴定时, 先将游离的钙、镁离子络合完后, 再夺取指示剂络合物中的钙、镁离子, 使指示剂释放出来, 溶液由酒红色变为蓝色。其反应如下:



4.3.5 参照《锅炉用水和冷却水分析方法 碱度的测定》GB/T 14419—1993 采用的计算式。

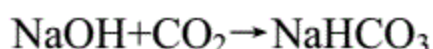
试验结果的精度要求, 依据《饮用天然矿泉水检验方法》GB/T 8538—2008, 并考虑到水工混凝土水质分析试验条件, 将精度要求适当放宽后编制的。

5 水的主要成分测定

5.1 二氧化碳测定

5.1.1 二氧化碳测定基本原理如下：

游离二氧化碳与氢氧化钠反应生成碳酸氢钠，其反应如下：



以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定游离二氧化碳的含量。

侵蚀性二氧化碳与碳酸钙作用，析出等量的重碳酸根离子，其反应如下：



待侵蚀性二氧化碳与外加的碳酸钙完全作用后，以甲基橙为指示剂，用盐酸标准溶液测定重碳酸盐含量，扣除水样中原重碳酸盐含量，即得侵蚀性二氧化碳的含量。

5.1.3 参考《水工混凝土试验规程》SL 352—2006 的规定，将《水工混凝土水质分析试验规程》DL/T 5152—2001 的 1%酚酞指示剂改为 0.5%酚酞指示剂。

5.1.4 水样在滴定时发生浑浊，表明水的硬度较高或含铁盐，需在滴定前加 1mL 饱和酒石酸钾钠溶液。

5.2 钙、镁离子测定

5.2.1 钙离子测定基本原理是在碱性溶液（ $\text{pH} > 12$ ）中，紫脲酸铵指示剂能与钙离子生成红色的络合物，但不如 EDTA 与钙生成的络合物稳定。因此用 EDTA 标准溶液滴定时，EDTA 先将游离的钙离子络合完后，再夺取钙与指示剂络合物中的钙，指示剂释

放出来，溶液由红色变为蓝紫色。

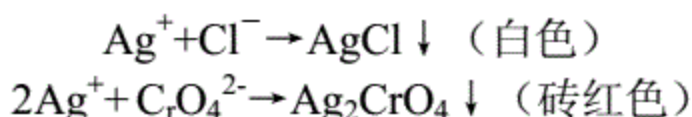
镁离子测定基本原理是以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定测定水中钙、镁总量。并以紫脲酸铵为指示剂，用 EDTA 容量法测定水中钙含量。从钙、镁总量中减去钙含量即得镁含量。或在测定钙后的溶液中，加 (1+1) 盐酸溶液至刚果红试纸变为蓝紫色，再按总硬度测定方法测定镁含量。

删除《水工混凝土水质分析试验规程》DL/T 5152—2001 的 4.3 “镁离子测定”，将其与《水工混凝土水质分析试验规程》DL/T 5152—2001 的 4.2 “钙离子测定”合并为本节。

5.3 硝酸银容量法（摩尔法）氯离子测定

5.3.1 硝酸银容量法（摩尔法）氯离子测定基本原理是在含有氯离子的溶液中，以铬酸钾作指示剂，用硝酸银标准溶液滴定。由于氯化银的溶解度比铬酸银小，根据分步沉淀的原理，溶液中首先析出氯化银（ AgCl ）沉淀，滴定反应到达终点时，过量的硝酸银（ AgNO_3 ）溶液与铬酸钾（ K_2CrO_4 ）指示剂生成砖红色的铬酸银（ Ag_2CrO_4 ）沉淀，即指示出反应的终点。

滴定反应和指示剂的反应如下：



由滴定消耗的硝酸银标准溶液量可计算出氯离子的含量。

5.4 硝酸汞容量法氯离子测定

5.4.1 硝酸汞容量法氯离子测定基本原理是以二苯卡巴腴（苯肼羰偶氮苯）为主的混合指示剂，在微酸性溶液中两价汞首先与氯离子结合生成离解度很小的氯化汞（ HgCl_2 ）；当到达终点时，两价汞又与指示剂形成紫蓝色络合物，指示出明显的终点。

在滴定过程中，应控制溶液 pH 值在 3.0~3.5 范围内。可用二苯卡巴腴与溴酚蓝配成的混合指示剂，一方面指示溶液的 pH

值，同时又指示滴定终点。

5.5 称量法硫酸根离子测定

5.5.1 称量法硫酸根离子测定基本原理是水中硫酸根离子，在微酸性溶液中与氯化钡反应生成硫酸钡沉淀，沉淀在 800℃灼烧后称量，换算测得硫酸根离子含量。

5.6 EDTA 容量法硫酸根离子测定

5.6.1 EDTA 容量法硫酸根离子测定基本原理是在水样中加入已知量的标准氯化钡溶液，使与硫酸根离子生成硫酸钡沉淀，过量的钡离子可与 EDTA 络合而加以测定。钡离子损失的摩尔数相当于硫酸根离子的摩尔数，从而得到定量的结果。

用铬黑 T 作指示剂，反应终点时溶液的颜色由玫瑰红变为纯蓝色。镁离子的存在可使终点的变化清晰，故常用的是氯化钡和氯化镁的混合溶液。在此测定条件下，水样中的钙、镁等离子都能参加反应消耗 EDTA（即硬度），应加以扣除。

5.6.4 沉淀剂钡镁混合溶液的加入量应有一个大致的范围，以便确定取样量，增补了表 5.6.4，其内容参照《硫酸盐的测定》SL 85—1994。

试验结果的精度要求，是依据《地下水水质检验方法》DZ/T 0064—1993，并考虑到水工混凝土水质分析试验条件，将精度要求适当放宽后编制的。

5.7 可溶物测定

5.7.1 可溶物测定基本原理是可溶物是指溶解在水中的固体，如可溶性的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、重碳酸盐、碳酸盐等。水样加热蒸干，再烘至恒量，测得溶解性固形物。

为了和《水工混凝土施工规范》DL/T 5144 中的术语对应，溶解性固形物改为可溶物。

5.8 不溶物测定

5.8.1 不溶物测定为新增内容，与《水工混凝土施工规范》DL/T 5144 中的规定对应。要求与《水质 悬浮物的测定 重量法》GB/T 11901 一致。

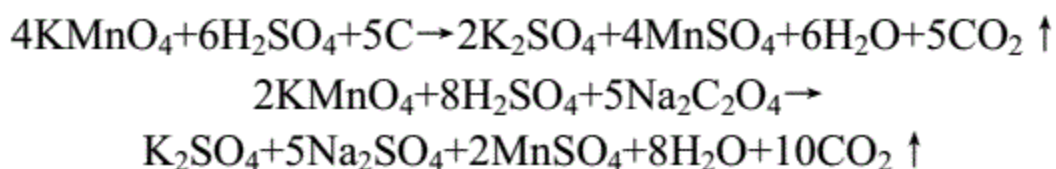
测定时，滤膜上截留过多的悬浮物可能夹带过多的水分，除延长干燥时间外，还可能导致过滤困难，遇此情况，可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少，则会增大称量误差，影响测定精度，必要时，可增大试样体积。一般以 5mg~100mg 悬浮物量为量取试样体积的使用范围。

5.9 化学需氧量测定

5.9.1 化学需氧量（COD）是指天然水中可被重铬酸钾或高锰酸钾氧化的有机物含量。在酸性（或碱性）条件下，高锰酸钾具有较高的氧化电位，因此能将水溶液中某些有机物氧化，并以化学需氧量（或高锰酸钾的消耗量）来表示，以比较水中有机物总含量的大小。

高锰酸钾是一种强氧化剂，能氧化许多还原性物质，它在不同的介质中与还原性物质作用时的产物有不同的氧化态。

化学需氧量测定基本原理是在酸性溶液中用高锰酸钾氧化有机物和还原性物质，过量高锰酸钾以草酸钠还原，再用高锰酸钾回滴，反应式如下：



DL/T 5152—2017
代替 DL/T 5152—2001



中国电力出版社官方微信



电力标准信息微信

为您提供 **最及时、最准确、最权威** 的电力标准信息



155198.983

