

DL/T 5152—2001

水工混凝土水质分析试验规程

目次

前言..... 331

1 范围 332

2 水样的采集与保存 332

3 水的 pH 值、碱度和硬度测定 333

 3.1 pH 值测定（电极法） 333

 3.2 pH 值测定（比色法） 333

 3.3 碱度测定 334

 3.4 硬度测定 336

4 水的主要成分分析 338

 4.1 二氧化碳测定 338

 4.2 钙离子测定 340

 4.3 镁离子测定 341

 4.4 氯离子测定（摩尔法） 342

 4.5 氯离子测定（硝酸高汞法） 343

 4.6 硫酸根离子测定（称量法） 345

 4.7 硫酸根离子测定（EDTA 容量法） 346

 4.8 溶解性固形物测定 347

 4.9 化学耗氧量测定 348

条文说明..... 351

前 言

《水工混凝土水质分析试验规程》是水利水电施工标准体系中的基本规程之一，属推荐性标准。该规程有关内容原属 SD 105—1982《水工混凝土试验规程》。为了适应我国水电水利事业的发展需求，并与国内外同类标准的发展相协调，根据原电力工业部 1996 年电力行业标准计划立项的要求（〔1996〕40 号文），对 SD 105—1982《水工混凝土试验规程》进行修订。在原规程基础上修改、补充，并分编成《水工混凝土试验规程》、《水工混凝土砂石骨料试验规程》、《水工混凝土水质分析试验规程》。新修订的上述三项规程代替原 SD 105—1982《水工混凝土试验规程》，其中，本标准代替 SD 105—1982《水工混凝土试验规程》中的第七章“水质分析”。

本标准包括 14 项试验方法，在测试仪器、化学试剂和测试方法上有所改进和提高。

本标准的修订工作由中国水利水电工程总公司承担，电力行业水电施工标准化技术委员会归口。

本标准主编单位：南京水利科学研究院

中国水利水电科学研究院

参编单位：武汉大学。

本标准主要起草人：蔡跃波、李金玉、王昌义、方坤河、吴玲。

本标准由电力行业水电施工标准化技术委员会负责解释。

1 范 围

本标准规定了水的主要成分分析方法和主要化学性质检验方法。适用于水工混凝土拌和及养护用水的水质分析和水工建筑物环境水侵蚀性的检验。

2 水样的采集与保存

2.0.1 目的及适用范围

为水质分析提供水样。适用于水工混凝土拌和及养护用水的水质分析和水工建筑物环境水侵蚀性检验。

2.0.2 取样说明

1 采集的水样必须有代表性，并要求密封良好，编号清晰，送样及时，在运往试验室的途中不受污染，不变质。

2 从河、湖中采集水样时，每次不得少于六个取样点（至少在离开岸线不相等的三个地点，每个地点至少在两个不同深度取样）。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，每次取一个水样。

3 在水的成分经常变化的水源中，水样应该在不同时间从同一地点取几次，使水样能代表水源的状态。

4 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，以避免水中溶解性气体受到影响。

5 进行常规分析试验需水样 3L。用以直接测定侵蚀性 CO_2 的需水样为 0.25L~0.5L。

6 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，以玻璃瓶为宜；当水样含较多碱金属或碱土金属时，应用塑料瓶。

7 采集水样时，先将采样瓶洗干净，再用被采集水冲洗三次，然后采集水样。水与瓶塞间应留有 5mL~10mL 空隙，盖好瓶塞，用石蜡或火漆封口。

注：

1 新启用的玻璃瓶和塑料瓶，必须先用硝酸（1+1）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：先用盐酸（1+1）洗涤，再用自来水冲洗，最后用蒸馏水冲洗。

3 塑料瓶的洗涤：先用盐酸（1+1）或硝酸（1+1）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。

8 采集河、湖水样时，可将取样瓶直接浸入水面下 30cm~50cm 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，必须把积滞水抽出，务使浅井或钻井的水为新鲜水所代替。

9 水样采集后，立即测定水中 CO_2 和 pH 值，因为这些组分不稳定，易影响试验结果。

10 测定侵蚀性 CO_2 用的水样，必须使水样从与空气不接触的取水器中，通过虹吸管装入玻璃瓶中（需多次更换，取其最后一部分新鲜水），每 500mL 水样加 3g 碳酸钙粉末。

塞紧瓶塞，用石蜡或火漆封好，放置，每天摇动数次。

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。若发现水样受污染，腐败变质，则不能使用，应重新取样。

12 每一份水样应注明取样地点、深度，并编号。每一份水样应填一份说明书，见表 2.0.2。

表 2.0.2 水 样 说 明 书

编 号		瓶 数		采样日期	
水源种类	(江、河、湖、海、钻井等)			采样地点	
采样深度		水 温		气 温	
周围污染情况	(工厂、厕所、污水坑、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)				
采样单位		取样者		备 注	

3 水的 pH 值、碱度和硬度测定

3.1 pH 值测定（电极法）

3.1.1 目的及适用范围

用电极法测定水中氢离子浓度，以 pH 值表示，供评定水质用。

3.1.2 基本原理

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，决定于溶液中氢离子的浓度 $\left(E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}\right)$ 。在 25℃ 时溶液中每变化一个 pH 单位，产生 59.1mV 的电位差，在仪器上可直接读出 pH 值。

3.1.3 仪器设备

- 1 酸度计：pHS-2 型或相同性能的酸度计；
- 2 饱和甘汞电极、pH 玻璃电极。

3.1.4 试验步骤

用已知 pH 值的标准缓冲溶液“校正”，然后进行测量（关于酸度计的使用方法、注意事项以及缓冲溶液的配制可参阅仪器说明书）。水样混浊时，需过滤后再进行测定。每个水样作平行测定。

3.1.5 试验结果处理

以两次测值的平均值作为试验结果。若两次测值相差大于 0.5，试验应重做。

3.2 pH 值测定（比色法）

3.2.1 目的及适用范围

用比色法测定水的 pH 值，供评定水质用。适用于低色度天然水的测定。对含较多氧化剂、还原剂的水样，不可应用本法。

3.2.2 基本原理

在一系列已知 pH 值的缓冲溶液中加入预选的某种指示剂，其显示的颜色作为标准色阶。向水样中加入同种指示剂，以相同方法显色后与标准色阶比较来确定水样的 pH 值。

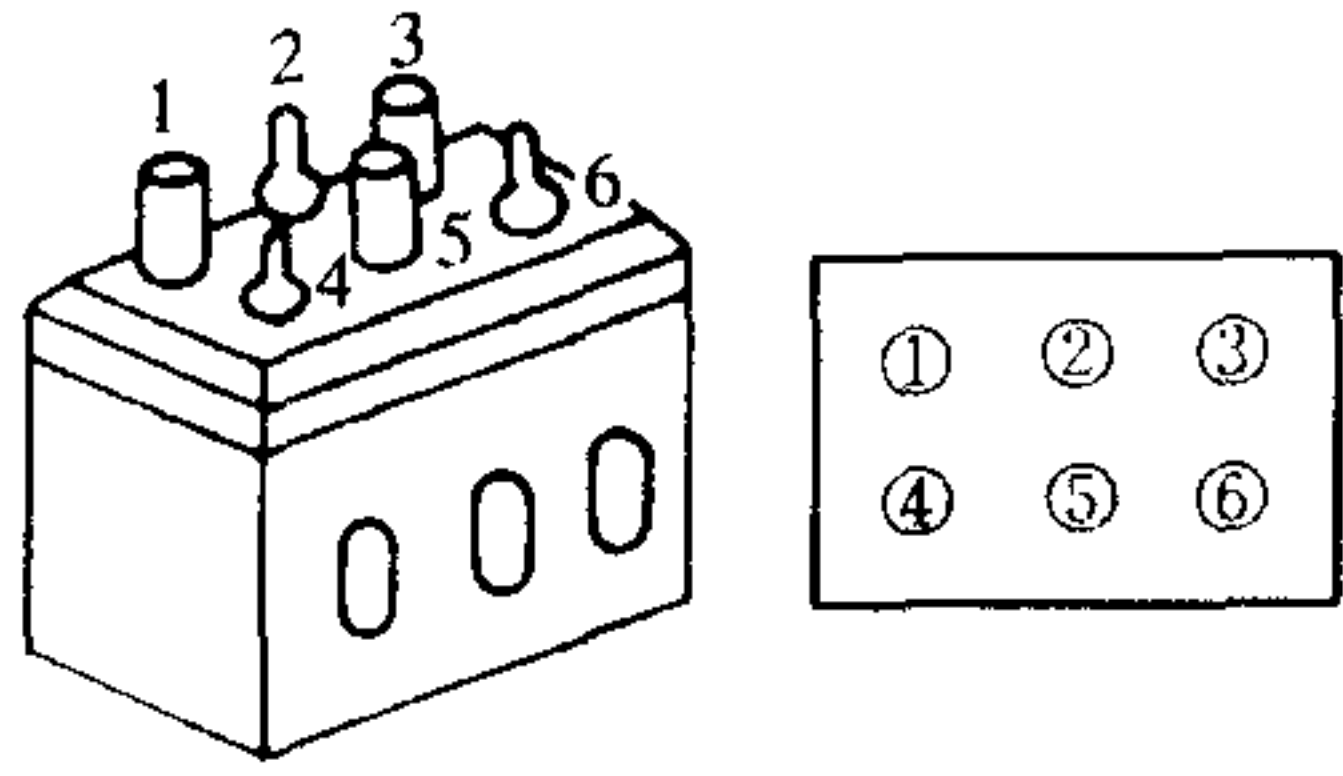


图 3.2.3 pH 比色架

3.2.3 仪器设备

pH 比色计一套，包括使用说明书及 pH 比色架（见图 3.2.3），各种 pH 值范围的标准比色管系列，各种标准指示剂溶液等。

3.2.4 试验步骤

- 1 用 pH 试纸测出水样的近似 pH 值，以选用标准指示剂溶液及标准比色管。
- 2 取比色器中三支比色管，各加入 10mL 水样，分别插入比色器 1 号、3 号、5 号孔内；在 2 号孔的比色管中加入 10mL 蒸馏水，在 5 号孔的比色管中加入 0.5mL 选用的指示剂溶液，混匀。
- 3 选择与 5 号孔比色管中颜色相当的两支相邻标准比色管插入 4 号和 6 号孔内，在自然光线下（避开阳光直射）进行比色。

3.2.5 试验结果处理

- 1 如水样的颜色与某标准比色管溶液的颜色相同，即以该标准缓冲溶液所示 pH 值作为水样的 pH 值；如水样颜色在两相邻标准比色管的溶液所示颜色之间，则以两标准缓冲溶液 pH 值的平均值作为水样的 pH 值。
- 2 在 pH 值结果表示中，还应注明测定方法及温度。

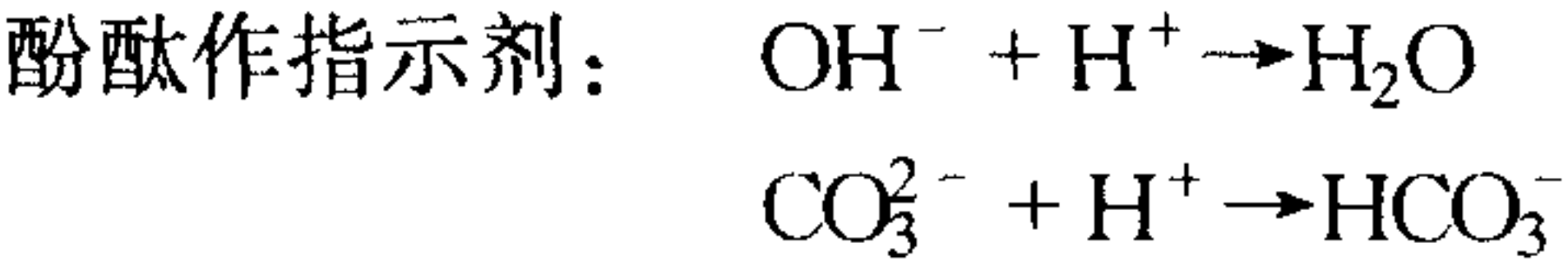
3.3 碱 度 测 定

3.3.1 目的及适用范围

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。

3.3.2 基本原理

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：



3.3.3 仪器设备

- 1 100mL 容量瓶；
- 2 250mL 锥形瓶；

3 25mL 滴定管。

3.3.4 试剂

1 0.05mol/L 盐酸标准溶液：取 4.2mL ($\rho = 1.19\text{kg/L}$) 分析纯盐酸，加蒸馏水稀释至 1L。

标定：称取已在 250℃ 烘 4h 的无水碳酸钠（分析纯）0.1g（准至 0.1mg）置于 250mL 锥形瓶内，加蒸馏水 100mL，微热使其溶解。加 2~3 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。盐酸标准溶液的浓度按式 (3.3.4) 计算：

$$C = \frac{m}{53.00 V} \times 1000 \quad (3.3.4)$$

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 ——盐酸标准溶液的体积，mL；

53.00—— $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的摩尔质量，g。

标定三次，差值不得超过 0.001mol/L，取其平均值。

2 1% 酚酞指示剂：称取 1g 酚酞，溶于 60mL 无水乙醇中，用蒸馏水稀释至 100mL；

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

3.3.5 试验步骤

1 酚酞碱度的测定：取水样 100mL，注入 250mL 锥形瓶内，加入 2~3 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。

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

每个水样作平行测定。

3.3.6 试验结果处理

各种碱度分别按式 (3.3.6-1)、式 (3.3.6-2)、式 (3.3.6-3) 计算。

$$A_1 = \frac{V_1 C \times 60.02}{2 V} \times 1000 \quad (3.3.6-1)$$

$$A_2 = \frac{V_2 C \times 61.02}{V} \times 1000 \quad (3.3.6-2)$$

$$A_3 = \frac{(V_1 + V_2) C \times 100.09}{2 V} \times 1000 \quad (3.3.6-3)$$

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、61.02、100.09—— CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CaCO_3 的摩尔质量，g。

以两次测值的平均值作为测定结果。若两测值相对误差大于 4.3% 时，应重做试验。

根据滴定结果，可分别按式 (3.3.6-4)，式 (3.3.6-5)，式 (3.3.6-6) 和表 3.3.6 计算 OH^- ， CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 的浓度：

$$C_1 = \frac{V_0 C \times 17.00}{V} \times 1000 \tag{3.3.6-4}$$

$$C_2 = \frac{V_0 C \times 60.02}{2V} \times 1000 \tag{3.3.6-5}$$

$$C_3 = \frac{V_0 C \times 61.02}{V} \times 1000 \tag{3.3.6-6}$$

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

C ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——按表 3.3.6 根据 V_1 、 V_2 测值来确定；

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。

表 3.3.6 由滴定结果确定 V_0 值

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

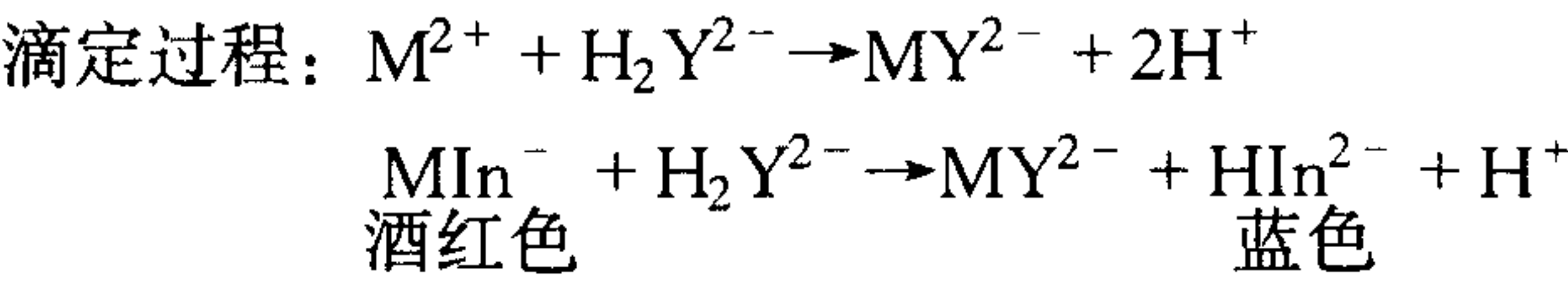
3.4 硬 度 测 定

3.4.1 目的及适用范围

用 EDTA 容量法测定水的总硬度，供评定水质用。

3.4.2 基本原理

在 pH 值为 10 的条件下，水中的钙、镁离子能与 EDTA（乙二胺四乙酸二钠盐）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，但其稳定性化钙、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



3.4.3 仪器设备

- 1 100mL 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 架盘天平，称量 1kg，感量 0.5g；
- 6 移液管、研钵等。

3.4.4 试剂

- 1 缓冲溶液：称取 20g 氯化铵溶于少量蒸馏水中，加入 100mL 浓氨水 ($\rho = 0.90$ kg/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，用无水乙醇稀释至 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 1g (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 1L。锌标准溶液的浓度按式 (3.4.4-1) 计算：

$$C = \frac{m}{65.38} \quad (3.4.4-1)$$

式中：m——锌的质量，g；

C——锌标准溶液的浓度，mol/L；

65.38——锌离子的摩尔质量，g。

- 6 10% 氨水；

- 7 0.05mol/L EDTA 标准溶液：称取 EDTA 20g，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 2~3 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 (3.4.4-2) 计算：

$$C = \frac{V_1 C_1}{V} \quad (3.4.4-2)$$

式中：V₁——锌标准溶液的体积，mL；

C₁——锌标准溶液的浓度，mol/L；

V——消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

C——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L。

标定三次，差值不得超过 0.001mol/L，取其平均值。

3.4.5 试验步骤

取 100mL 水样置于 250mL 锥形瓶中，加入 10mL 缓冲溶液及铬黑 T 指示剂 3~4 滴，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。如在滴定前加热溶液至 30℃~40℃，可使终点转变更清楚。

每个水样作平行测定。

注

- 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，应做空白试验，以对照终点，或预先浓缩水样后再进行滴定。

3.4.6 试验结果处理

水的硬度（以 CaCO_3 计）按式（3.4.6）计算：

$$H = \frac{C_1 V_1 \times 100.09}{V} \times 1000 \quad (3.4.6)$$

式中：H——硬度（以 CaCO_3 计），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。

以两次测值的平均值作为测定结果。若两测值相对误差大于 1.4% 时，应重做试验。

4 水的主要成分分析

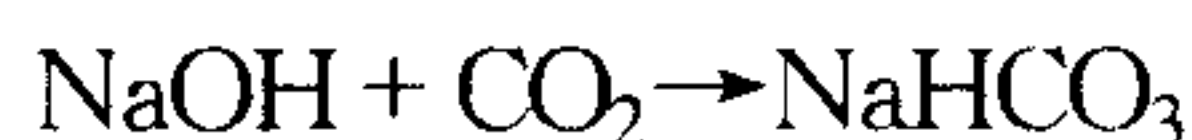
4.1 二氧化碳测定

4.1.1 目的及适用范围

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。

4.1.2 基本原理

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。

4.1.3 仪器设备

- 1 分析天平，称量 100g，感量 0.1mg；
- 2 250mL 锥形瓶；
- 3 25mL 滴定管；
- 4 100mL 容量瓶。

4.1.4 试剂

1 0.05mol/L 氢氧化钠标准溶液：称取分析纯氢氧化钠 2g，溶于新煮沸冷却的 1L 蒸馏水中。

标定：称取已在 105℃～110℃ 烘 2h 的邻苯二甲酸氢钾（分析纯）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 2～3 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。同时做空白试验。氢氧化钠标准溶液的浓度按式（4.1.4）计算：

$$C = \frac{m}{(V - V_0) \times 204.23} \times 1000 \quad (4.1.4)$$

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；

V₀——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。

标定三次，差值不得超过 0.001mol/L，取其平均值。

2 0.05mol/L 盐酸标准溶液（同 3.3.4 中 1）；

3 1% 酚酞指示剂：称取酚酞 1g 溶于 60mL 无水乙醇中，用蒸馏水稀释至 100mL；

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）。

4.1.5 试验步骤

1 游离二氧化碳测定：用虹吸管吸取水样 100mL（将开始吸取的约 100mL 水样溢去），注入带塞的锥形瓶中，加 2~3 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。

注：游离 CO₂ 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：同时用虹吸管吸取两瓶水样（各 500mL），从其中一瓶中立即取 100mL 水样注入锥形瓶中，加 2~3 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。另一瓶按 2.0.2 中 10 方法处理，加入 3g 碳酸钙粉末并放置 5d 后，取澄清的水样 100mL（不能夹带沉淀粉末），用同样方法滴定，记录所耗体积。

每个水样作平行测定。

注：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。

4.1.6 试验结果处理

游离二氧化碳和侵蚀性二氧化碳含量分别按式（4.1.6-1）和式（4.1.6-2）计算：

$$C_f = \frac{C_0 V_0 \times 44.00}{V} \times 1000 \quad (4.1.6-1)$$

$$C_c = \frac{(V_2 - V_1) C_1 \times 22.00}{V} \times 1000 \quad (4.1.6-2)$$

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；

C₀——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

C₁——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V₀——测定游离二氧化碳消耗的氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

V₁——未加碳酸钙的水样消耗盐酸标准溶液的体积，mL；

V₂——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——CO₂ 的摩尔质量，g；

22.00—— $1/2 \text{ CO}_2$ 的摩尔质量, g。

以两次测值的平均值作为测定结果。若两测值相对误差大于 8.7% 时, 应重做试验。如果 $V_1 = V_2$ 或 $V_2 < V_1$ 说明水样无侵蚀性二氧化碳。

4.2 钙离子测定

4.2.1 目的及适用范围

用 EDTA 容量法测定水中钙离子含量, 供评定水质用。

4.2.2 基本原理

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。

4.2.3 仪器设备

与 3.4 “硬度测定” 所用仪器设备相同。

4.2.4 试剂

- 1 0.05mol/L EDTA 标准溶液 (同 3.4.4 中 7);
- 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。

4.2.5 试验步骤

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 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$, 加入 20% 氢氧化钠溶液使 pH 值达 12 以上, 再加紫脲酸铵指示剂一勺 (约 20mg), 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 3.4 “硬度测定” 有关规定相同。
- 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。

4.2.6 试验结果处理

水样中钙离子含量按式 (4.2.6) 计算:

$$C_{\text{Ca}} = \frac{V_1 C \times 40.08}{V} \times 1000 \quad (4.2.6)$$

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。

以两次测值的平均值作为测定结果。若两测值相对误差大于 3.4% 时，应重做试验。

4.3 镁离子测定

4.3.1 目的及适用范围

用 EDTA 容量法测定水中镁离子含量，供评定水质用。

4.3.2 基本原理

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。

4.3.3 仪器设备

与 3.4 “硬度测定”和 4.2 “钙离子测定”所需仪器设备相同。

4.3.4 试剂

与 3.4 “硬度测定”和 4.2 “钙离子测定”所需试剂相同。

4.3.5 试验步骤

取用紫脲酸铵作指示剂滴定钙后的溶液，以 (1+1) 盐酸溶液中和至刚果红试纸变为蓝色，放置 5min~10min，待溶液褪为无色（如颜色不褪，可加热至 40℃~50℃ 使之褪色）。加入 20% 氢氧化钠溶液中和至刚果红试纸刚变红，再加入 10mL 氨-氯化铵缓冲溶液和 4~5 滴铬黑 T 指示剂，同时慢慢滴加 EDTA 标准溶液并激烈振荡，直到溶液颜色由玫瑰红色经紫蓝色到纯蓝色为止，记录所耗体积 V_1 。

在滴定前把溶液加热至 30℃~40℃，可使终点显示更清楚。

每个水样作平行测定。

注：影响镁离子测定准确度的干扰元素的消除方法，与 3.4 “硬度测定”有关规定相同。

4.3.6 试验结果处理

1 镁离子含量按式 (4.3.6-1) 计算：

$$C_{Mg} = \frac{V_1 C \times 24.30}{V} \times 1000 \quad (4.3.6-1)$$

式中： C_{Mg} ——水样中镁离子含量，mg/L；

V_1 ——滴定镁时消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

C ——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

V ——水样的体积，mL；

24.30——镁离子的摩尔质量，g。

以两次测值的平均值作为测定结果。若两测值相对误差大于 1.88%，应重做试验。

2 按 3.4 “硬度测定”和 4.2 “钙离子测定”分别测得硬度和钙含量后，也可按式 (4.3.6-2) 和式 (4.3.6-3) 计算镁离子的含量：

$$C'_{Mg} = H / (100.09 \times 1000) - C_{Ca} / (40.08 \times 1000) \quad (4.3.6-2)$$

$$C_{Mg} = C'_{Mg} \times 24.30 \times 1000 \quad (4.3.6-3)$$

式中：

C'_{Mg} ——镁离子的含量，mol/L；

C_{Mg} ——镁离子的含量，mg/L；

H ——硬度（以 CaCO_3 计），mg/L；

C_{Ca} ——钙离子含量, mg/L;

100.90、40.08、24.30—— $CaCO_3$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的摩尔质量, g。

4.4 氯离子测定 (摩尔法)

4.4.1 目的及适用范围

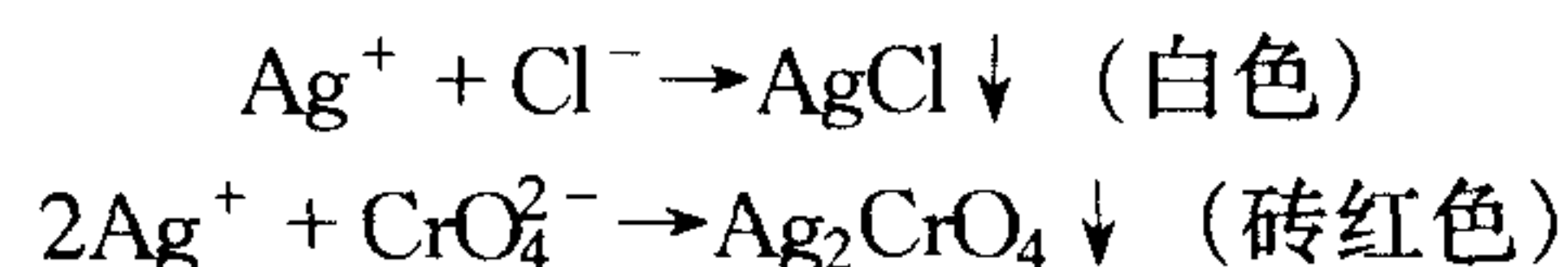
测定水中的氯离子含量, 供评定水质用。适用于氯离子含量为 10mg/L~500mg/L 的水样。高于此范围的水样, 可经稀释后测定。

此法必须在溶液酸度范围为 pH 值 6.5~10.5 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)。

4.4.2 基本原理

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 $AgCl$ 沉淀, 滴定反应到达终点时, 过量的 $AgNO_3$ 溶液与 K_2CrO_4 指示剂生成砖红色的 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。

4.4.3 仪器设备

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

4.4.4 试剂

1 5% 铬酸钾指示剂: 称取铬酸钾 (K_2CrO_4) 5g 溶于少量蒸馏水中, 加饱和的硝酸银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: 称取经 500℃ 灼烧 1h 的分析纯氯化钠 1.7535g, 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: 称取经 105℃ 烘 2h 的硝酸银 5.1g 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。同时做空白试验。硝酸银标准溶液的浓度按式 (4.4.4) 计算:

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1 - V_0} \quad (4.4.4)$$

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。

标定三次, 差值不得超过 0.001mol/L, 取其平均值。

4.4.5 试验步骤

1 取水样 100mL 置于锥形瓶中, 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。

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 氯离子含量过高时, 因产生的白色氯化银沉淀过多而影响终点观察, 此时宜减少水样量。

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。

4.4.6 试验结果处理

氯离子含量按式 (4.4.6) 计算:

$$C_{Cl} = \frac{(V_2 - V_0)C \times 35.45}{V} \times 1000 \quad (4.4.6)$$

式中: C_{Cl} ——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 ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

35.45——氯离子的摩尔质量, g。

以两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, 应重做试验。

4.5 氯离子测定 (硝酸高汞法)

4.5.1 目的及适用范围

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 10mg/L 的水样。

此法必须控制溶液的 pH 值在 3.0~3.5 范围内。

4.5.2 基本原理

以二苯卡巴腓 (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蓝紫色络合物, 指示出明显的终点。

在滴定过程中, 必须控制溶液 pH 值在 3.0~3.5 范围内。可用二苯卡巴腓与溴酚兰配成的混合指示剂, 一方面指示溶液的 pH 值, 同时又指示滴定终点。

4.5.3 仪器设备

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

4.5.4 试剂

- 1 混合指示剂: 0.5g 二苯卡巴腓与 0.05g 溴酚兰混合, 溶于 100mL 95% 的乙醇中;
- 2 0.03mol/L 氯化钠标准溶液, 与 4.4.4 中 2 相同;

3 0.03mol/L 硝酸高汞标准溶液：称取 10g 硝酸高汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100mL 加有 1.0mL~1.5mL 硝酸 ($\rho = 1.42\text{kg/L}$) 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，再加 1mL、0.05mol/L 硝酸使 pH 值为 3.0~3.5，用硝酸高汞标准溶液滴至溶液呈葡萄紫色为止，记录所耗体积。同时做空白试验。硝酸高汞标准溶液的浓度按式 (4.5.4) 计算：

$$C_1 = \frac{0.5C_2V_2}{V_1 - V_0} \quad (4.5.4)$$

式中： C_1 ——硝酸高汞标准溶液的浓度，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 ——消耗硝酸高汞标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗硝酸高汞标准溶液的体积，mL。

标定三次，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 ($\rho = 1.42\text{kg/L}$)，加蒸馏水稀释至 1000mL，摇匀，存于试剂瓶备用。

4.5.5 试验步骤

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，再加 1mL、0.05mol/L 硝酸使 pH 值为 3.0~3.5，用硝酸高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。

2 指示剂不宜过量。

4.5.6 试验结果处理

氯离子含量按式 (4.5.6) 计算：

$$C_{\text{Cl}} = \frac{(V_2 - V_0)C \times 2 \times 35.45}{V} \times 1000 \quad (4.5.6)$$

式中： C_{Cl} ——氯离子含量，mg/L；

V_2 ——水样消耗硝酸高汞标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗硝酸高汞标准溶液的体积，mL；

V ——水样的体积，mL；

C ——硝酸高汞标准溶液的浓度，mol/L；

2——换算因子；

35.45——氯离子的摩尔质量，g。

以两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，应重做试验。

4.6 硫酸根离子测定（称量法）

4.6.1 目的及适用范围

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较高的水质测定。

4.6.2 基本原理

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。

4.6.3 仪器设备

- 1 高温炉：最高温度 1000℃；
- 2 分析天平：称量 100g~200g，感量 0.1mg；
- 3 瓷坩埚：20mL~25mL；
- 4 试剂瓶、烧杯、慢速定量滤纸等。

4.6.4 试剂

- 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 90% 乙醇中。

4.6.5 试验步骤

1 取水样 200mL（可根据硫酸根离子的含量酌情取水样）置于 400mL 烧杯中，加 2~3 滴甲基红指示剂，用 (1+1) 盐酸溶液酸化至刚出现红色，再加 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 2~3 次后移入滤纸，再用热蒸馏水缓缓洗涤滤纸至无氯离子（用 1% AgNO₃ 溶液检验），但不宜过多洗涤。

3 将沉淀和滤纸移入预先已在 800℃ 灼烧至恒量的瓷坩埚中，先在电炉上小心烤干并灰化至呈灰白色后，再移入高温炉中灼烧（升温至 800℃，恒温半小时），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量（两次称量之差小于 ±0.0002g）。

注：

- 1 灼烧前灰化必须彻底，并注意空气流通。
- 2 灼烧温度不应过高，否则引起硫酸钡分解。
- 4 用蒸馏水按以上步骤做空白试验。

每个水样作平行测定。

4.6.6 试验结果处理

硫酸根离子含量按式 (4.6.6) 计算；

$$C = \frac{(G - G_0) \times 0.4116 \times 1000}{V} \times 1000 \quad (4.6.6)$$

式中：C——硫酸根离子含量，mg/L；

G——硫酸钡沉淀质量，g；

G₀——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。
以两次测值的平均值作为测定结果。若两测值相对误差大于 1.5 % 时，应重做试验。

4.7 硫酸根离子测定（EDTA 容量法）

4.7.1 目的及适用范围

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。

4.7.2 基本原理

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。

4.7.3 仪器设备

- 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。

4.7.4 试剂

- 1 缓冲溶液：与 3.4 “硬度测定” 3.4.4 中 1 相同；
- 2 铬黑 T 指示剂：称取 0.5g 铬黑 T，烘干，加 100g 在 105℃ ± 5℃ 烘过 2h 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（BaCl₂·2H₂O）和 2.5400g 氯化镁（MgCl₂·6H₂O），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 0.05mol/L EDTA 标准溶液：与 3.4 “硬度测定” 3.4.4 中 7 相同。

4.7.5 试验步骤

- 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 4.7.5 确定取水样量及钡、镁混合溶液用量。

表 4.7.5 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	取样体积 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

续表

浑浊情况	硫酸根离子含量 mg/L	取样体积 mL	钡镁混合溶液用量 mL
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 4.7.5 大致确定硫酸根离子含量后，用移液管移取与表 4.7.5 相应的水样量置于 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，加热煮沸 1min~2min 除去二氧化碳。

3 趁热加入表 4.7.5 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 或放置过夜后滴定。必要时为缩短陈化时间，可将加沉淀剂后的水样置沸水浴上保温陈化 2h，冷却后加入 10mL 缓冲溶液和铬黑 T 指示剂一小匙 (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。

注

- 1 至恒量操作时，为避免 BaSO₄ 沉淀吸附部分的 Ba²⁺ 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。
 - 2 干扰及消除方法，参照 3.4 “硬度测定” 3.4.5 注 2。
 - 4 取与 4.7.5 中 2 同体积水样按 4.2 “钙离子测定” 和 4.3 “镁离子测定” 测定其中的钙和镁，记录所耗体积。
 - 5 取与水样相同体积的蒸馏水，按步骤 2、3 作空白试验，记录所耗体积。
- 每个水样作平行测定。

4.7.6 试验结果处理

硫酸根离子含量按式 (4.7.6) 计算：

$$C = \frac{[(V_2 + V_0) - V_1] \times C_1 \times 96.06}{V} \times 1000 \tag{4.7.6}$$

式中：C——硫酸根离子含量，mg/L；
V₁——水样消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；
V₂——同体积水样中钙、镁消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；
V₀——空白试验所消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；
V——水样的体积，mL；
C₁——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

96.06——硫酸根离子的摩尔质量，g。

以两次测值的平均值作为测定结果。若两测值相对误差大于 1.5% 时，应重做试验。

4.8 溶解性固形物测定

4.8.1 目的及适用范围

测定水中的溶解性固形物含量，供评定水质用。

4.8.2 基本原理

溶解性固形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。

4.8.3 仪器设备

- 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。

4.8.4 试验步骤

1 将水样充分摇匀，用快速定量滤纸过滤，以除去悬浮固体。若滤液浑浊，须重新过滤，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℃ 烘至恒量的瓷蒸发皿中，在蒸发皿上搁一玻璃三角架，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，直至恒量（前后两次称量相差小于 ±0.0004g）。

每个水样作平行测定。

4.8.5 试验结果处理

溶解性固形物含量按式 (4.8.5) 计算：

$$C = \frac{(G - G_0) \times 1000}{V} \times 1000 \quad (4.8.5)$$

式中：C——溶解性固形物含量，mg/L；

G——蒸发皿和溶解性固形物的总质量，g；

G₀——蒸发皿的质量，g；

V——水样的体积，mL。

以两次测值的平均值，作为试验结果。

4.9 化学耗氧量测定

4.9.1 目的及适用范围

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。

依本法测出的化学耗氧量不能看作是理论需氧量或有机物总含量的量值，因许多有机物在本试验中仅部分氧化。本法适用于氯离子浓度小于 300mg/L 的水样。当水样的耗氧量超过 5mg/L 时，应稀释水样。本法最佳耗氧量测定范围的下限为 0.5mg/L。

4.9.2 基本原理

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：



4.9.3 仪器设备

- 1 分析天平：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、棕色试剂瓶等。

4.9.4 试剂

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（ $\rho = 1.84\text{kg/L}$ ）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，可稳定六个月；

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，倾出上层清液贮存于棕色试剂瓶中；

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，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

4.9.5 试验步骤

1 用移液管吸取 25mL 水样置于 250mL 锥形瓶中（如水样浑浊需过滤时，必须采用玻璃过滤器，不得使用滤纸。），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 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，趁热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 。

2 以 25mL 蒸馏水代替水样，按步骤 4.9.5 中 1 平行进行三份空白试验，记录所耗体积 V_0 （取三份平均值）。

注：试样的加酸量、加热时间及温度应保持一致。

3 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 。

高锰酸钾标准溶液按式（4.9.5）计算：

$$C_1 = 0.4 \times \frac{C_2 V_2}{V'_1} \quad (4.9.5)$$

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——换算系数。

标定三次，差值不得超过 0.001mol/L，取其平均值。

每个水样作平行测定。

4.9.6 试验结果处理

化学耗氧量按式 (4.9.6) 计算：

$$C = \frac{16.00(V_1 - V_0)C_1}{V} \times 1000 \quad (4.9.6)$$

式中：C——化学耗氧量，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；

16.00——与 1mol 草酸钠相当的氧的克数，g。

以两次测值的平均值作为测定结果。

水工混凝土水质分析试验规程

DL/T 5152—2001

条 文 说 明

目 录

3 水的 pH 值、碱度和硬度测定 353

4 水的主要成分分析 353

3 水的 pH 值、碱度和硬度测定

3.1 pH 值测定（电极法）

3.3 碱度测定

试验结果的精度要求，是依据 GZ/T 0064—1993《地下水标准检验方法》，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。

3.3 碱度测定

3.4 硬度测定

3.3.6、3.4.6 鉴于 SL 78—1994《水质分析方法》和 GB/T 14419—1993《锅炉用水及冷却水》均未用德国度计算式，因此删去原规程德国度计算式。新的计算式参照 GB/T 14419—1993。

3.4 硬度测定

试验结果的精度要求，是依据 GB/T 8538—1995《饮用天然矿泉水检验方法》，并考虑到水工混凝土水质试验条件，将精度要求适当放宽后编制的。

4 水的主要成分分析

试验结果的精度要求，是依据 GZ/T 0064—1993《地下水标准检验方法》，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 镁离子测定

试验结果的精度要求，是依据 GB/T 8538—1995《饮用天然矿泉水检验方法》，并考虑到水工混凝土水质试验条件，将精度要求适当放宽后编制的。

4.7 硫酸根离子测定（EDTA 容量法）

4.7.5 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 4.7.5，其内容参照 SL 78—94—1994《水质分析方法》中 SL 85—1994《硫酸盐的测定》。

4.8 溶解性固形物测定

4.8.4 增补了如蒸干残渣有色，用过氧化氢除去的内容。所增内容参见 SL 78—94—1994《水质分析方法》中 SL 79—1994《矿化度的测定》。

4.9 化学耗氧量测定

4.9.6 根据 IS 单位制的要求，对耗氧量的计算公式作了修改和简化。

