

ICS
D
备案号

MT

中华人民共和国煤炭行业标准

MT/T XXXX—XXXX

代替 MT/T 206—1995

煤矿水硬度的测定方法

Determination of hardness of coal mine water

(报批稿)

200x-xx-xx 发布

200x-xx-xx 实施

国家安全生产监督管理总局 发布

前 言

本标准根据 GB/T1.1-2000《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》的规定，对 MT / T206—1995《煤矿水硬度的测定方法》标准部分条目的内容作了修订和补充。

本标准从生效之日起代替 MT/T 206—1995《煤矿水硬度的测定方法》。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：重庆地质矿产研究院。

本标准主要起草人：朱振忠、李玉芳、许玲、杨洁。

本标准 1989 年首次发布。

煤矿水硬度的测定方法

1 范围

本标准规定了乙二胺四乙酸二钠（EDTA）络合滴定法测定煤矿水中钙、镁总硬度。本标准适用于煤矿水中钙、镁总硬度的测定。

2 原理

在 pH 值为 10 的氨性溶液中，用铬黑 T 作指示剂，用 EDTA 标准溶液络合滴定钙、镁离子含量，计算钙、镁离子所构成的总硬度。

3 试剂

3.1 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.2 盐酸溶液：用盐酸（GB/T 622）配制成 6 mol/L 的盐酸溶液。

3.3 氨水溶液：将 1 份体积的氨水（GB/T 631）加入到 4 份体积的水中，摇匀，备用。

3.4 硫化钠溶液：称取 5g 硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）溶于 100 mL 水中，摇匀，贮于有严密橡皮塞的玻璃瓶中与空气隔绝。

3.5 氨性缓冲溶液：称取 67.50g 氯化铵（GB/T 658）溶于 570 mL 氨水（GB/T 631）中，再加入 5.0g EDTA 二钠镁盐（ $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$ ），用水稀释至 1000 mL，混匀，贮于聚乙烯瓶中。

3.6 EDTA 标准溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{EDTA}\right) = 0.0200\text{ mol/L}$ ，称取 3.725g EDTA（GB/T 1401）溶于水中，稀释至 1000 mL，混匀，贮于聚乙烯瓶中。

EDTA 标准溶液的标定：用移液管吸取 $20\text{mL} \pm 0.04\text{mL}$ 钙标准溶液（3.7），移入 250 mL 锥形瓶中，用水稀释至约 50 mL，按 5.3 条的步骤标定 3 份，取其用量的算术平均值。并用 50mL 水作空白试验，记录用量。按式（1）计算 EDTA 标准溶液浓度：

$$c_1 = \frac{20 M_1}{\bar{V} - V_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c_1 — EDTA 标准溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

\bar{V} — EDTA 标准溶液用量的算术平均值数值，单位为毫升（mL）；

V_1 —空白试验消耗 EDTA 标准溶液用量, 单位为毫升 (mL);

M_1 —钙标准溶液的浓度准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L) ($M_1=0.0200$)。

3.7 钙标准溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{CaCO}_3\right)=0.0200\text{ mol/L}$, 称取已在 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重, 并在干燥器中冷却至室温的优级纯碳酸钙 $1.0010\text{g}\pm 0.0002\text{g}$, 置于 500 mL 锥形瓶中, 用少量水润湿。滴加盐酸溶液 (3.2) 至碳酸钙完全溶解 (切勿加入过量酸), 加入 200 mL 水, 煮沸 3 min~5min 驱尽二氧化碳。冷却至室温后加 3 滴~5 滴甲基红指示剂溶液 (3.9), 用氨水溶液 (3.3) 中和至橙色, 并转移溶液到 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

3.8 镁标准溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{MgO}\right)=0.0200\text{ mol/L}$, 称取已在约 800°C 灼烧至恒重, 并在干燥器中冷却至室温的光谱纯氧化镁 $0.4032\text{g}\pm 0.0002\text{g}$, 置于 250mL 锥形瓶中, 用少量水润湿, 滴加盐酸溶液 (3.2) 至氧化镁完全溶解 (切勿加入过量酸), 加入 50 mL 水, 然后定量转移溶液到 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

3.9 甲基红指示剂溶液: 称取 0.1g 甲基红 (HG/T 3958), 溶于 60mL 乙醇 (GB/T 679) 中, 加入 40mL 水, 混匀。

3.10 铬黑 T 指示剂: 称取 0.5g 铬黑 T (HGB—3086) 和 25g 氯化钾 (GB/T 646) 混合研细, 贮于有磨口塞的玻璃瓶中。

3.11 刚果红试纸。

4 仪器

4.1 分析天平: 感量 0.1mg。

5 测定步骤

5.1 做两份试验水样的重复测定。

5.2 用移液管吸取 $50\text{mL}\pm 0.08\text{ mL}$ 已用玻璃纤维器过滤、除去悬浮物的水样, 移入 250 mL 锥形瓶中, 放入 1 小块刚果红试纸, 滴加盐酸溶液 (3.2) 至试纸刚变成蓝紫色, 对于碱度大于 $300\text{ mg}(\text{CaCO}_3)/\text{L}$ 的水样, 应煮沸 1 min~2 min, 并冷却至室温。

5.3 加入 4mL 缓冲溶液 (3.5) 和约 0.05g 铬黑 T 指示剂 (3.10), 用 EDTA 标准溶液 (3.6) 滴定至溶液由紫红色变为蓝色即为终点, 记下用量。

如果缓冲溶液中未配入 EDTA 二钠镁盐, 则标定 EDTA 标准溶液 (见 3.6 条) 和滴定不含镁离子的水样时终点不明显, 应加入 $2\text{mL}\pm 0.05\text{ mL}$ 镁标准溶液 (3.8) 至被滴定溶液中, 并用已加入 $2\text{mL}\pm 0.05\text{mL}$ 镁标准溶液的 50mL 水作为空白。被滴定溶液消耗的滴定液用量扣除空白后, 再进行计算。

5.4 若水中含有干扰离子, 使滴定终点不明显, 则应加入 1.0 mL 硫化钠溶液 (3.4)。

5.5 当滴定液用量少于 4.5 mL 时, 应改用较多试验水样滴定, 并按比例增加缓冲溶液 (3.5) 的体积; 当滴定液用量大于 20 mL 时, 应改用较少试验水样滴定, 并加水使初始滴定体积为 50 mL。

6 测定结果

煤矿水的钙、镁总硬度按式(2)计算:

$$TH = \frac{1000 c_1 V_1 M_2}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

TH—煤矿水中钙、镁总硬度的数值(CaCO₃计),单位为毫克每升(mg/L);

c₁—EDTA标准溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V₁—滴定试验水样消耗的EDTA标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V₂—试验水样的体积的数值,单位为毫升(mL);

M₂—碳酸钙($\frac{1}{2}$ CaCO₃)的摩尔质量数值,单位为克每摩尔(g/mol)(M₂=50.04)。

如果已测得煤矿水中钙离子含量,则镁离子的含量可按式(3)计算:

$$Mg^{2+} = \frac{1000 c_1 V_1 M_3}{V_2} - 0.6064 Ca^{2+} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

Mg²⁺—煤矿水中镁离子的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

M₃—镁离子($\frac{1}{2}$ Mg²⁺)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)(M₃=12.152);

Ca²⁺—煤矿水中钙离子的含量的数值,单位为毫克每升(mg/L);

0.6064—钙离子换算成镁离子的转换系数。

计算结果表示到小数点后两位。

7 精密度

煤矿水硬度测定方法结果的重复性限应符合下表规定:

总硬度, mg (CaCO ₃) /L	重复性限, mg/L	重复性限, %
≤200	4	
>200		2
镁离子含量, mg/L	重复性限, mg/L	重复性限, mg/L
≤25	1	
>25		4

附录 A
(资料性附录)
水硬度的概念

水的硬度是用以描述水中钙、镁含量的一种古老概念，有不同的表示法（总硬度、碳酸盐硬度等等）。不同的国家有不同的概念和定义，其中一些列于表 A1。

A1 概念和定义

A1.1 总硬度：在一般水中，水的硬度主要决定于钙、镁离子的含量。总硬度被定义为钙和镁的总浓度。

A1.2 有些水中除含钙、镁离子外还含有相当数量的铁、铝等多价金属离子，计算总硬度时也应包括在内：1mmol/L 的二价金属离子换算为 1mmol/L 的碳酸钙；1mmol/L 的三价金属离子换算为 1.5mmol/L 的碳酸钙，并在分析报告上注明。

A1.3 碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度：当总硬度在数值上大于碳酸盐和重碳酸盐碱度的总和时，相当于碱度的那部份硬度称为“碳酸盐硬度”；剩余的那部份硬度称为“非碳酸盐硬度”。当总硬度在数值上等于或小于碳酸盐和重碳酸盐碱度的总和时，全部硬度都是碳酸盐硬度，而不存在非碳酸盐硬度。

A2 硬度标度

A2.1 德国硬度标度：1 德国硬度标度（1° DH）表示水中含 10mg/L 的氧化钙或 $c(\text{CaO})=0.178\text{mmol/L}$ 时水的硬度。

A2.2 英国硬度标度：1 英国硬度标度（1° Clark）表示水中含 1 格令 / 英国加仑，即 14.3mg/L 的碳酸钙或 $c(\text{CaCO}_3)=0.143\text{mmol/L}$ 时水的硬度。

A2.3 法国硬度标度：1 法国硬度标度表示水中含 10mg/L 的碳酸钙或 $c(\text{CaCO}_3)=0.1\text{mmol/L}$ 时水的硬度。

A2.4 美国硬度标度：在美国，硬度以碳酸钙在水中含量的百万分率（ppm）或每升水中含碳酸钙的毫克数表示。1mg/L 的碳酸钙相当于 $c(\text{CaCO}_3)=0.01\text{mmol/L}$ 时水的硬度。

A3 换算表

各种硬度单位可用下表互相换算。

表 A1

		mmol/L	西德 ° DH	英国 ° Clark	法国 法国度	美国 ppm
西德 英国 法国 美国	mmol/L	1	5.61	7.02	10	100
	° DH	0.178	1	1.25	1.78	17.8
	° Clark	0.143	0.80	1	1.43	14.3
	法国度	0.1	0.56	0.70	1	10
	ppm	0.01	0.056	0.070	0.1	1