

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 202—1995

MT/T 203—1995

煤矿水中钙离子和镁离子的测定

Determination of calcium ion and magnesium ion

in coal mine water

(送审稿)

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/T 202—1995《煤矿水中钙离子的测定方法》和 MT/T 203—1995《煤矿水中钙离子和镁离子的测定方法》两个标准部分条目的内容作了修订和补充，并将两个标准合并在一个标准中。

本标准从生效之日起代替 MT / T 202—1995《煤矿水中钙离子的测定方法》和 MT/T 203—1995《煤矿水中钙离子和镁离子的测定方法》。

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：李大华、李玉芳。

本标准所代替标准历次版本的发布情况：

MT/T 202—1989；

MT/T 202—1995；

MT/T 203—1989；

MT/T 203—1995。

煤矿水中钙离子和镁离子的测定

1 范围

本标准规定了乙二胺四乙酸二钠（EDTA）络合滴定法和原子吸收分光光度法测定煤矿水中钙离子和镁离子。

本标准适用于煤矿水中钙离子、镁离子的测定。

2 络合滴定法测定钙离子

2.1 原理

在 pH 值为 12~13 的碱性溶液中,用钙指示剂作指示剂,用 EDTA 标准溶液络合滴定钙离子。

2.2 试剂

2.2.1 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。

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

2.2.3 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。

2.2.4 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=2 \text{ mol/L}$ 。称取 40g 氢氧化钠(GB/T 629)溶于 250 mL 水中,冷却后用水稀释至 500 mL,摇匀,储于聚乙烯瓶中。

2.2.5 EDTA 标准溶液: $c(\frac{1}{2} \text{EDTA})=0.0200 \text{ mol/L}$ 。称取 3.725g 二水乙二胺四乙酸二钠(GB/T—1401)溶于水中,稀释至 1000 mL 容量瓶中,混匀,储于聚乙烯瓶中。

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(2.2.6)于 250 mL 锥形瓶中,加入 $2\text{mL} \pm 0.05 \text{ mL}$ 镁标准溶液(2.2.7),用水稀释至 50 mL,按 2.4.3 条的步骤标定 3 份。取其用量的算术平均值。并用 50 mL 水作空白试验,记录用量。按公式(1)计算 EDTA 标准溶液浓度:

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

式中:

c_1 —EDTA 标准溶液的准确数值,单位为摩尔每升 (mol/L);

\bar{V} —EDTA 标准溶液用量的体积算术平均数值,单位为毫升 (mL);

V_1 —空白试验消耗 EDTA 标准溶液用量数值,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) ($M_1=0.0200$)。

2.2.6 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 (2.2.2) 至碳酸钙完全溶解 (切勿加入过量的酸)。加入 200mL 水,煮沸 $3 \text{ min} \sim 5 \text{ min}$ 驱尽二氧化碳。冷却至室温后加 $3 \text{ 滴} \sim 5 \text{ 滴}$ 甲基红指示剂溶液 (2.2.8),用氨水溶液 (2.2.3) 中和至橙色,转移溶液到 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

2.2.7 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 250 mL 锥形瓶中,用少量水润湿。滴加盐酸溶液 (2.2.2) 至氧化镁完全溶解 (切勿加入过量的酸)。加入 50mL 水,然后转移到 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

2.2.8 甲基红指示剂溶液: 称取 0.1g 甲基红 (HG/T3449),溶于 60 mL 乙醇 (GB/T679) 中,加入 40 mL 水,混匀。

2.2.9 钙—羧酸指示剂 (又称钙指示剂): 称取 0.2g 钙—羧酸和 25g 氯化钾 (GB/T646) 混合研细,贮存于棕色磨口瓶中。

2.2.10 刚果红试纸。

2.3 仪器

2.3.1 分析天平: 感量 0.1 mg 。

2.4 测定步骤

2.4.1 做两份试验水样的重复测定。

2.4.2 用移液管吸取 $50\text{mL} \pm 0.08\text{mL}$ 已用玻璃纤维滤器过滤除去大颗粒悬浮物的试验水样,移入 250 mL 锥形瓶中,放入 1 小块刚果红试纸,滴加盐酸溶液 (2.2.2) 至刚果红试纸刚变成蓝紫色,对于碱度大于 $300 \text{ mg} (\text{CaCO}_3) / \text{L}$ 的试验水样,应煮沸 $1 \text{ min} \sim 2 \text{ min}$,并冷却至室温。

2.4.3 加入 2 mL 氢氧化钠溶液 (2.2.4) 和 0.05g 钙—羧酸指示剂 (2.2.9),用 EDTA 标准溶液 (2.2.5) 滴定至红色变为蓝色即为终点。记下用量。

2.4.4 当滴定液用量少于 4.5 mL 时,应改用较多试验水样滴定,并按比例增加氢氧化钠溶液 (2.2.4) 的体积;当滴定液用量大于 20 mL ,应改用较少试验水样滴定,并加水使初始滴定体积为 50 mL 。

2.5 结果计算

煤矿水中络合滴定法测定钙离子的含量按下列公式 (2) 计算:

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{1000c_1V_1M_2}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

Ca^{2+} ——试验水样钙离子含量数值，单位为毫克每升（mg/L）；

c_1 ——EDTA 标准溶液的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——滴定试验水样消耗的 EDTA 标准溶液体积数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——试验水样体积数值，单位为毫升（mL）；

M_2 ——($\frac{1}{2}Ca^{2+}$)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol) ($M_2 = 20.04$)。

计算结果表示到小数点后两位。

2.6 精密度

煤矿水络合滴定法测定钙离子的重复性限应符合表 1 规定：

表 1 络合滴定法测定煤矿水中钙离子的重复性限

钙离子含量, mg/L	重复性限, mg/L	重复性限, %
≤100	2	
>100		2

3 原子吸收分光光度法测定钙离子、镁离子

3.1 原理

在盐酸酸化的试验水样中，加入氯化镧以减少干扰，使用空气—乙炔火焰，用原子吸收分光光度计在 422.7 nm 处测定钙元素的吸光度，在 285.2 nm 处测定镁元素的吸光度。

3.2 试剂

3.2.1 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。

3.2.2 盐酸（GB/T 622）。

3.2.3 盐酸溶液： $c(HCl)=0.1mol/L$ 。吸取盐酸（3.2.2）9 mL 稀释至 1000 mL 容量瓶中，混均。

3.2.4 氯化镧溶液：称取 24g 氧化镧于 1000 mL 容量瓶中，缓慢小心地加入 50 mL 盐酸（3.2.2），至氧化镧溶解，用水稀释至刻度，摇匀。

3.2.5 钙离子标准贮备溶液： $c(Ca^{2+})=1.0\text{ mg/mL}$ 。称取已在 105℃~110℃干燥至恒重，并在干燥器中冷却至室温的优级纯碳酸钙 $2.4973g \pm 0.0002g$ 于剩有 100mL 水的锥形瓶中。缓慢加入少量盐酸溶液（3.2.3），直至碳酸钙完全溶解。稍加煮沸驱尽二氧化碳，冷却

后，将溶液定量转移至 1000 mL 容量瓶中，再用盐酸溶液（3.2.3）稀释至刻度，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。

3.2.6 镁离子标准贮备溶液： $c(\text{Mg}^{2+})=1.0 \text{ mg/mL}$ 。称取已在约 800℃灼烧至恒重，并在干燥器中冷却至室温的光谱纯氧化镁 $1.6583\text{g}\pm 0.0002\text{g}$ ，溶于盐酸溶液（3.2.3）中，然后将溶液转移至 1000mL 容量瓶中，用同样的盐酸溶液（3.2.3）稀释至刻度，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。

3.2.7 钙、镁离子混合标准溶液： $c(\text{Ca}^{2+})=0.02 \text{ mg/mL}$ 和 $c(\text{Mg}^{2+})=0.002 \text{ mg/mL}$ 。用移液管吸取 $20\text{mL}\pm 0.04\text{mL}$ 钙离子标准贮备溶液（3.2.5）和 $2 \text{ mL}\pm 0.05\text{mL}$ 镁离子标准贮备溶液（3.2.6）至 1000 mL 容量瓶中，再用盐酸溶液（3.2.3）稀释至刻度，摇匀。

3.3 仪器

3.3.1 原子吸收分光光度计；

3.3.2 钙、镁元素空心阴极灯；

3.3.3 分析天平：感量 0.1 mg。

3.4 测定步骤

3.4.1 仪器工作条件的调定：钙元素的分析线为 422.7nm、镁元素的分析线为 285.2 nm。使用空气 - 乙炔，按照仪器说明书，将仪器的有关参数（灯电流、通带宽度、燃烧器高度及转角、助燃比等）调至该仪器的最佳值。

3.4.2 工作曲线的绘制：

3.4.2.1 钙、镁离子混合标准系列溶液：取 7 个 100 mL 容量瓶，分别加入 10 mL 氯化镧溶液（3.2.4），再分别加入 0 mL，2.5 mL，5.0mL，10.0mL，15.0mL，20.0mL，25.0mL 钙、镁离子混合标准溶液（3.2.7），然后用盐酸溶液（3.2.3）稀释至刻度，摇匀。

3.4.2.2 用水（3.2.1）调零后，分别测定钙、镁离子混合标准系列溶液（3.4.2.1）中钙、镁元素吸光度。分别以钙、镁离子混合标准系列溶液中钙、镁离子的质量为横坐标，对应的吸光度减去相应的空白吸光度为纵坐标，分别绘制钙、镁离子的工作曲线。

3.4.3 试验水样的测定：做两份试验水样的重复测定。

3.4.3.1 为了防止碳酸钙沉淀，水样开瓶后，尽快用移液管吸取 100 mL 水样移入带磨口塞的 250 mL 锥形瓶中，用刻度吸管加入 0.8 mL 盐酸（3.2.2）混匀。酸化后，过滤，除去水样中的颗粒物，以防堵塞雾化器和燃烧器系统。

3.4.3.2 用移液管吸取 $10\text{mL}\pm 0.04\text{mL}$ 经酸化过滤后的试验水样移入预先已加入 10 mL 氯化镧溶液（3.2.4）的 100 mL 容量瓶中，然后用盐酸溶液（3.2.3）稀释至刻度，摇匀。同时，以水代替试验水样进行空白试验。

3.4.3.3 按 3.4.1 操作，以水（3.2.1）调零，测定待测试验水样中各待测元素的吸光度和空白试验的吸光度，根据试验水样吸光度减去相应的空白吸光度，再在各自工作曲线上查得各元素的质量。

3.5 结果计算

煤矿水中原子吸收分光光度法测定钙离子、镁离子的含量按下列公式计算：

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{fm_1}{v} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{Mg}^{2+} = \frac{fm_2}{v} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

Ca^{2+} —煤矿水中钙离子的含量数值，单位为毫克每升（mg/L）；

Mg^{2+} —煤矿水中镁离子的含量数值，单位为毫克每升（mg/L）；

m_1 —从工作曲线上查得的酸化的试验水样中钙离子的质量的数值，单位为微克（ μg ）；

m_2 —从工作曲线上查得的酸化的试验水样中镁离子的质量的数值，单位为微克（ μg ）；

v —取用试验水样体积的数值，单位为毫升（mL）；

f —试验水样加入盐酸（3.2.2）后的稀释因子（本标准为 1.008）。

计算结果表示到小数点后两位。

3.6 精密度

煤矿水中原子吸收分光光度法测定钙离子、镁离子重复性限如表 2 规定。

表 2 原子吸收分光光度法测定煤矿水中钙离子、镁离子的重复性限

钙离子含量, mg/L	重复性限, mg/L	重复性限, %
≤100	1	
>100		1
镁离子含量, mg/L	重复性限, mg/L	重复性限, mg/L
≤20	0.5	
>20		2.5

《煤矿水中钙离子、镁离子的测定》修订说明

此次修订按照国家标准 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》的规定和要求对原标准 MT/T202—1995《煤矿水中钙离子的测定方法》—络合滴定法和 MT/T203—1995《煤矿水中钙离子、镁离子的测定方法》—原子吸收分光光度法进行修定，主要是在文字编排和格式上作了修订，其内容不作更换和修改，并将两个标准合订为一个标准，便于使用。采用两种方法并列测定钙离子、镁离子，是必要的，这与国际标准和国外有关标准是一致的。

一 修订要点

- 1 增加标准英文名称。
- 2 增加“前言”。
- 3 删去原标准所列滴定管等试验室常用设备。
- 4 补充“做两份试样的重复测定”。
- 5 在第2.2.5条 EDTA 标准溶液标定中，增加空白试验，计算有所变动。
- 6 将 MT/T202—1995《煤矿水中钙离子的测定方法》—络合滴定法和 MT/T203—1995《煤矿水中钙离子、镁离子的测定方法》—原子吸收分光光度法合并为一个标准。

二 修订部分条文说明

- 1 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》对封面加写汉语名称对应的英文名称，给标准的交流提供方便。
- 2 增加前言，把标准中的“附加说明”移入前言，提供了基本的信息和专用的信息。
- 3 原标准第1章按现行标准规定，将“主题内容与适用范围”改为“范围”。
- 4 删去原标准 GB/T203—1995《煤矿水中钙离子和镁离子的测定方法》范围中规定的稀释范围。
- 5 原标准第2章按现行标准规定，将“方法提要”改为“原理”。
- 6 对原标准第3.1条进行修定，重新规定了水和药品的纯度。
- 7 按现行标准规定，修改原《煤矿水中钙离子测定方法》第3.2条、第3.3条表示量的单位。
- 8 在第2.2.5条中增加空白试验，相应计算中应减去空白。
- 9 按标准 GB602 对碳酸钙、氧化镁烘干温度进行修改。
- 10 删掉原《煤矿水中钙离子测定方法》第4.2条、第4.3条、第4.4条和原《煤矿水中钙离子和镁离子的测定方法》第4.4条、4.5条，其分度值和准确度直接在标准中体现。
- 11 在新标准第2.4.1条、第3.4.3条中增加“做两份试验水样的重复测定”。
- 12 将原《煤矿水中钙离子测定方法》第5.1条中括号打开，加逗号。
- 13 原标准 GB/T203《煤矿水中钙离子和镁离子的测定方法》第3.3条中盐酸溶液 8 mL 现改为“9 mL”。
- 14 修改原标准 GB/T203《煤矿水中钙离子和镁离子的测定方法》3.5、3.6、3.7条溶液表示的方法。
- 15 按现行标准，“测定结果的表述”改为“结果计算”，修改计算结果的表示量的单位和浓度的表示方法，以及计算结果有效数值的说明。
- 16 按现行标准，将相对允许差和绝对允许差改为“重复性限”。
- 17 调整原标准 GB/T203—1995《煤矿水中钙离子和镁离子的测定方法》中章节的次序。

《煤矿水中钙离子和镁离子的测定》 专家意见采用情况说明表

《煤矿水中钙离子和镁离子的测定》征求意见稿共发出 20 份，收 16 回份，不附意见有 9 份，附意见有 7 份，16 人全部同意作为送审稿。对专家所提意见作以下处理。

序号	专家意见	提出意见单位	采用情况	未采用理由
1	3.2.5、3.2.6、3.2.7 条 $c(\text{Ca}^+)c(\text{Mg}^+)$ 应改为 $c(\text{Ca}^{2+})c(\text{Mg}^{2+})$ 。	山东煤炭质量检验中心 开滦集团煤炭质量检测中心 天府矿业集团	已采用	
2	络活—络合？	开滦集团煤炭质量检测中心 河北煤田地质研究所	已采用	
3	测定试样时，钙、镁离子的浓度若超出工作曲线，应有稀释规定。	大屯煤电（集团）有限公司技术中心	未采用	稀释试验水样，可扩大测定范围，但准确度有所下降。
4	3.2.6…已在约 820℃灼烧 1h，…在约 800℃灼烧 1 h 亦可。	大屯煤电（集团）有限公司技术中心	采用	
5	统一单位表达方式，稀释至容量瓶 1 L。	开滦集团煤炭质量检测中心	未采用	一般容量瓶单位称毫升。
6	2.6 条中，第二行“钙离子含量，mg/L”应移到第一行，3.6 条中同理。	天府矿业集团	未采用	本标准表示方法比较清楚。
7	计算式中书写格式不统一。用移液管准确吸取应同一。	天府矿业集团 内蒙古煤田地质研究所	采用	
8	2.2.5 条中，是否同时用蒸馏水作空白试验。	开滦集团煤炭质量检测中心	采用	
9	2.4.2 条中错字。	开滦集团煤炭质量检测中心	采用	
10	3.4.2.1 条和 3.4.3.1 条中删除 5 mL 刻度吸管。	开滦集团煤炭质量检测中心	采用	
11	该送审稿中的络合滴定法，没有对镁离子的测定作出说明。	云南省煤矿质量检测中心	未采用	修订的是络合滴定钙的方法，故对镁离子的测定就不作说明。
12	2.4.2 应该对浑浊水样的处理作批注，对于过滤后仍然混浊的水样或者是碱性水样，调节 PH 值后，水样有沉淀，是否应该再过滤后滴定。	云南省煤矿质量检测中心	未采用	样品前处理未列入本检测标准。
13	2.4.2 中应对有干扰的离子作出处理或加注，尤其是镁离子的滴定，如果干扰离子过多，则根本无终点。	云南省煤矿质量检测中心	未采用	矿井水成份比较单一，一般不会出现大量干扰。