ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.15—2021
代替 DZ/T 0064.15-1993

地下水质分析方法
第15部分：总硬度的测定
乙二胺四乙酸二钠滴定法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 15：Determination of total hardness
—EDTA titrimetric method

2021－02－22 发布　　2021－07－01 实施

中华人民共和国自然资源部　发布

前　言

DZ/T 0064《地下水质分析方法》分为85个部分：

——第1部分：一般要求

——第2部分：水样的采集和保存

——第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法

——第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法

——第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

——第6部分：电导率的测定 电极法

——第7部分：Eh值的测定 电位法

——第8部分：悬浮物的测定 重量法

——第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法

——第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

——第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

——第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

——第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法

——第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法

——第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法

——第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法

——第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法

——第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法

——第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

——第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法

——第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法

——第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第33部分：钼量的测定 催化极谱法

——第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法

——第37部分：硒量的测定 催化极谱法

——第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第39部分：锶量的测定 火焰发射光谱法

——第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第43部分：酸度的测定 滴定法

——第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法

——第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法

——第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
——第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
——第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
——第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
——第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
——第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
——第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡唑啉酮分光光度法
——第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
——第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
——第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
——第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
——第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
——第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
——第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
——第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
——第61部分：磷酸盐的测定 磷铋钼蓝分光光度法
——第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
——第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
——第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
——第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
——第66部分：硫化物的测定 碘量法
——第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
——第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
——第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
——第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
——第71部分：α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、六氯苯、p, p′-滴滴伊、p, p′-滴滴滴、o,p′-滴滴涕和p,p′-滴滴涕的测定 气相色谱法
——第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
——第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
——第74部分：氡气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
——第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法
——第76部分：总α和总β放射性的测定 放射化学法
——第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 放射化学法
——第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
——第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
——第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
——第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
——第87部分：^{13}C的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
——第88部分：^{14}C的测定 合成苯-液体闪烁计数法
——第89部分：氘的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法
——第90部分：^{18}O的测定 在线CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 15 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.15—1993《地下水质检验方法　乙二胺四乙酸二钠滴定法测定硬度》。

本部分与 DZ/T 0064.15—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 15 部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法”；

——增加了警示内容；

——修改了总硬度的测定范围；

——增加了规范性引用文件；

——增加了仪器设备章节；

——增加了试剂的配制过程；

——增加了空白试验；

——增加了质量保证与控制内容。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：李科、孙振华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.15—1993。

地下水质分析方法
第15部分：总硬度的测定
乙二胺四乙酸二钠滴定法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了乙二胺四乙酸二钠滴定法测定地下水中总硬度的方法。

DZ/T 0064的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中总硬度的测定。

本方法定量限为3.0 mg/L(以$CaCO_3$计)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 原理

在pH=10的氨性缓冲溶液中，钙、镁离子与指示剂(酸性铬蓝K)作用，生成酒红色的络合物。滴入乙二胺四乙酸二钠溶液后，则乙二胺四乙酸二钠从指示剂络合物中夺取钙、镁，形成无色络合物，溶液呈现游离指示剂本身的颜色，根据乙二胺四乙酸二钠溶液所消耗的体积，便可计算出水的总硬度。

4 试剂或材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

4.1 纯水，符合 GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 氨水(ρ_{20}=0.89 g/mL)。

4.3 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=2 mol/L]：称取氢氧化钠 40 g 溶于煮沸并冷却的纯水中，稀释至 500 mL。将溶液贮存在聚乙烯塑料瓶中。

4.4 氨性缓冲溶液(pH=10)：称取分析纯氯化铵 67.5 g 溶于 200 mL 纯水中，加入氨水(4.2) 570 mL，再用纯水稀释到 1000 mL，摇匀。

4.5　酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液：称取酸性铬蓝 K 0.2 g 和萘酚绿 B 0.5 g 共溶于 100 mL 纯水中，摇匀。

注：由于酸性铬蓝K与萘酚绿B二种试剂的出厂质量不同，最好通过试验再确定合适的混合比例，或者分别配制2 g/L酸性铬蓝K溶液与5 g/L萘酚绿B溶液，在滴定时分别加入，两者的加入量可根据滴定终点是否清晰来确定。

4.6　盐酸溶液（1+1）：取盐酸（ρ_{20}=1.19 g/mL）与纯水等体积混合。

4.7　钙标准溶液[$c(Ca^{2+})$=0.010 mol/L]：称取经 120 ℃烘干并在干燥器中冷却的高纯碳酸钙 1.009 g 于 250 mL 烧杯中，加少量纯水湿润，盖上表面皿，从烧杯嘴逐滴加入盐酸溶液(4.6)，边加边摇动烧杯，直到碳酸钙完全溶解。然后，加入 100 mL 纯水，将溶液煮沸，逐去二氧化碳。冷却后用少量纯水冲洗表面皿。向溶液中投入一小片刚果红试纸（4.9），用氢氧化钠溶液(4.3)滴至刚果红试纸由蓝变红，再滴加盐酸溶液(4.6)至刚果红试纸（4.9）由红恰变蓝。将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，摇匀。

4.8　乙二胺四乙酸二钠溶液[c(EDTA-2Na)=0.010 mol/L]。

4.8.1　配制：称取乙二胺四乙酸二钠[$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$]3.72 g 溶于 1 000 mL 纯水中，摇匀。

4.8.2　标定：吸取钙标准溶液(4.7)10.0 mL 于 250 mL 三角瓶中，加纯水 50 mL、氢氧化钠溶液(4.3)2 mL、酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 溶液(4.5)3 滴～4 滴，立即用乙二胺四乙酸二钠溶液（4.8）滴定到试液由酒红色变为蓝色即为终点。

4.8.3　乙二胺四乙酸二钠溶液的浓度按公式（1）计算。

$$c(EDTA-2Na)=\frac{c\times V_1}{V} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

式中：

c(EDTA-2Na) ———乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

c———钙标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1———吸取钙标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V———乙二胺四乙酸二钠溶液滴定所消耗的体积，单位为毫升(mL)。

4.9　刚果红试纸。

5　仪器设备

5.1　滴定管，25 mL。

5.2　三角瓶，250 mL。

6　试验步骤

6.1　样品分析

吸取水样50.0 mL于250 mL三角瓶中，加入氨性缓冲溶液（4.4）5 mL、酸性铬蓝K-萘酚绿B混合溶液(4.5)3滴～4滴，用乙二胺四乙酸二钠溶液（4.8）滴定到试液由酒红色转为不变的蓝色即为终点。记录消耗乙二胺四乙酸二钠溶液的体积（V_1）。

6.2 空白试验

吸取纯水 50.0 mL 于 250 mL 三角瓶中，以下按 6.1 进行。记录消耗乙二胺四乙酸二钠溶液的体积（V_2）。

7 试验数据处理

按公式（2）计算总硬度。

$$\rho(CaCO_3) = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times 100.08}{V} \times 1000 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：

$\rho(CaCO_3)$ ———总硬度(以$CaCO_3$的质量浓度计)，单位为毫克每升(mg/L)；

c———乙二胺四乙酸二钠溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1———水样消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2———纯水消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V———所取试样体积，单位为毫升(mL)；

100.08———与1.00 mL乙二胺四乙酸二钠标准溶液(c(EDTA-2Na)=1.000 mol/L)相当的以毫克表示的碳酸钙质量。

8 精密度和准确度

取含钙103 mg/L，总硬度为487.6 mg/L的地下水样做8份测定，其总硬度相对标准偏差为1.23%。

9 质量保证与控制

9.1 每批样品至少抽取 10%的试样做加标回收实验，分析结果应符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分准确度控制的规定。

9.2 每批样品随机抽取 20%的试样作为检查分析样，分析结果应符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分精密度控制的规定。

附 录 A
（资料性附录）
干扰情况及消除

A.1 当试液温度低于 10 ℃时，滴定到终点时的颜色变化缓慢，易使滴定过头，可先将溶液微热至 30 ℃左右后再滴定。

A.2 若水样在加入缓冲溶液和指示剂后颜色变暗或滴定终点延迟，说明存在铁、铝、铜、锰等金属离子干扰。可另取水样，加入三乙醇胺溶液（1+1）3 mL、盐酸羟胺溶液（20 g/L）0.5 mL及新配制的硫化钠溶液（20 g/L）5 mL，再加入缓冲溶液和指示剂进行滴定。

附 录 B
（资料性附录）
按钙镁的含量计算硬度

B.1 在天然水中，钙、镁离子的含量，相对来说远远大于构成硬度的其它金属离子，故硬度通常可从钙、镁的含量计算。经煮沸后能生成沉淀的部分（主要是钙、镁重碳酸盐），称为暂时硬度或碳酸盐硬度。煮沸不能沉淀的部分（钙、镁的氯化物、硫酸盐及硝酸盐等）称为永久硬度或非碳酸盐硬度。此外，当水中总碱度超过总硬度时，则超过部分称为负硬度。

B.2 总硬度

B.2.1 将测得的钙、镁含量（mg/L），分别换算为碳酸钙（mg/L）后相加，即得总硬度。

B.2.2 总硬度（$CaCO_3$mg/L）=2.497（Ca，mg/L）+4.118（Mg，mg/L）。

B.2.3 如水样中含有较多量的铁、铝、锰及其它重金属离子，则亦应计入总硬度。

B.3 暂时硬度

B.3.1 当总硬度＞总碱度时，则：暂时硬度=总碱度。

B.3.2 当总硬度＜总碱度时，则：暂时硬度=总硬度。

B.4 永久硬度

B.4.1 当总硬度＞总碱度时，则：永久硬度=总硬度-总碱度。

B.4.2 当总硬度≤总碱度时，则：永久硬度=0。

B.5 负硬度

当总硬度＜总碱度时，则：负硬度=总碱度-总硬度。

B.6 硬度换算表

硬度换算见表B.1。

表B.1 硬度换算表

		mmol/L	德国	英国	法国	美国
			ºDH	ºClarK	degreeF	mg/L
	mmol/L	1	5.61	7.02	10	100
德国	ºDH	0.178	1	1.25	1.78	17.8
英国	ºClarK	0.143	0.80	1	1.43	14.3
法国	degreeF	0.1	0.56	0.70	1	10
美国	mg/L	0.01	0.056	0.070	0.1	1