

中华人民共和国矿山安全行业标准

KA/T 7—2023
代替 MT/T 672—1997

煤矿水化学分析方法

Methods for hydrochemistry analysis of coal mine water

2023-10-26 发布

2024-01-31 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 水化学检测指标 2

5 水样的采集、处理和保存 2

6 检测方法 3

7 检测结果整理和校核 4

8 检测报告 6

附录 A(资料性) 煤矿水化学分析报告单 7

参考文献 8

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 MT/T 672—1997《煤矿水害防治水化学分析方法》，与 MT/T 672—1997 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改标准名称(见封面,1997年版的封面)；
- b) 更改了本文件范围(见第1章,1997年版的第1章)；
- c) 增加了规范性引用文件(见第2章,1997年版的第2章)；
- d) 增加了术语和定义(见第3章)；
- e) 规定了应检测指标,增加了 Fe^{3+} 的检测,去掉了 Al^{3+} 的检测(见 4.1,1997年版的 3.2)；
- f) 增加了同位素分析取样量及拟检测指标的保存时间(见 5.2.2)；
- g) 将“检测方法”更改调整为第6章,增加检测方法(见第6章,1997年版的 4.3)；
- h) 增加了第7章“检测结果的整理和校核”(见第7章)；
- i) 将原标准中浓度单位进行了修改(见 7.1,1997年版的 3.3.2)；
- j) 将原标准中阴阳离子平衡作了量化规定,并提出检测报告校核方法和标准(见 7.2,1997年版的 3.3.2)；
- k) 将 1997年版第6章更改为第8章“检测报告”,对内容进行更改(见第8章,1997年版的第6章)；
- l) 删除 1997年版的第5章和附录 B,对煤矿水化学分析报告单进行了更改,增加了氢氧根和水源类型(见附录 A,1997年版的附录 A)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国煤炭工业协会提出。

本文件由煤炭行业煤矿安全标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：中煤科工西安研究院(集团)有限公司、中国矿业大学、陕西煤业化工技术研究院有限责任公司。

本文件主要起草人：刘峰、胡扬、朱开鹏、张芸瑄、代振华。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1997年首次发布为 MT/T 672—1997；

——本次为第一次修订。

煤矿水化学分析方法

1 范围

本文件规定了煤矿水害防治水化学检测指标、水样采集处理、检测方法、检测结果的整理和校核、检测报告编写要求。

本文件适用于煤矿水害防治水化学检测分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 3101 有关量、单位和符号的一般原则
- GB/T 3102(所有部分) 量和单位
- GB 8538—2016 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法
- GB/T 14848—2017 地下水质量标准
- MT/T 201—2008 煤矿水中氯离子的测定方法
- MT/T 202—2008 煤矿水中钙离子和镁离子的测定
- MT/T 204—2011 煤矿水碱度的测定方法
- MT/T 205—2011 煤矿水中硫酸根离子的测定方法
- MT/T 251—2000 煤矿水中亚硝酸根离子的测定方法
- MT/T 252—2000 煤矿水中钾离子和钠离子的测定方法
- MT/T 253—2000 煤矿水中硝酸根离子的测定方法
- MT/T 254—2000 煤矿水中铵离子的测定方法
- MT/T 255—2000 煤矿水中可溶性二氧化硅的测定方法
- MT/T 256—2000 煤矿水 pH 值的测定方法
- MT/T 366—2007 煤矿水中可溶性固体的测定方法
- MT/T 368—2005 煤矿水中铁离子的测定方法
- MT/T 894 煤矿水水质分析的一般规定
- HJ 84 水质无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法
- HJ 812 水质可溶性阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的测定 离子色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

水化学 hydrochemistry

研究天然水化学成分的形成、分布和演变的学科。

3.2

矿化度 degree of mineralization

指水中含有钙、镁、铁、铝、锰等金属的碳酸盐、重碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐以及各种钠盐等的

总含量。

注：一般用 1L 水中含有各种盐分的总量来表示，单位为毫克每升(mg/L)或克每升(g/L)。

4 水化学检测指标

4.1 应检测的基本指标

- 阴离子： Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 。
- 阳离子： Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NH_4^+ 。
- 其他：pH 值、可溶性固体、总硬度、可溶性 SiO_2 等。

4.2 选择性指标

- 微量元素：F、Br、I、B、P、Al、Mn、Sr、Li 等。
- 同位素及放射性元素：D(氘)、 ^{18}O 、 ^3H (氚)、 ^{34}S 、 ^{14}C 、 ^{13}C 、Rn 等。
- 其他：耗氧量、电导率、ORP(氧化还原)电位、总酸度、溶解氧、 CO_2 、 H_2S 、TOC、 UV_{254} 等。

5 水样的采集、处理和保存

5.1 水样采集

- 5.1.1 矿区地面的水样采集应选择有代表性抽水钻孔、供水孔、泉水、河流和湖泊等地点采集。对于临时为采样而抽水的钻孔，应抽放出相当于钻孔内贮水的 2 倍~3 倍水量之后再采集水样。不抽水的钻孔不宜取样。
- 5.1.2 井下水样应采集钻孔水、突(涌)水点水、井筒或巷道淋水点水、采空区水等。
- 5.1.3 采样时应在现场测量水温，通过感官描述水的外观物理性质(色、嗅、味、肉眼可见物质等)，并尽可能在现场测量 pH 值。
- 5.1.4 水样采集时，盛水容器应清洗干净，并用水样水涮洗 3 次以上，然后充满盛水容器并溢流后就地密封。
- 5.1.5 采样后及时将填好的标签贴在盛水容器上，并填好送样单，注明特殊要求，水样标签和水化学分析送样单见表 1 和表 2。

表 1 水样标签

采样点编号		水样编号	
采样点位置			
采样深度(标高) m		水源类型	
涌水量 m^3/h		出水形式	
采样层位		透明度	
水温 $^{\circ}\text{C}$		气温 $^{\circ}\text{C}$	
采样日期		采样人	
化学处理方法			
分析要求			
备注			

表 2 水化学分析送样单

送样单位:

取样日期:

送样日期:

分析编号	水样编号	采样点位置	采取层位	水源类型	感官性指标	分析项目	备注

收样日期:

送样人:

收样人:

5.2 水样的处理和保存

5.2.1 水样采集后应尽快检测分析,部分易变的元素和组分应加保护剂处理后方可送检。

5.2.2 分析 pH 值、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 、可溶性固体、总硬度以及环境同位素 D(氘)、 ^{18}O 、 ^3H (氚)等指标时,原水样可不加保护剂。

取样量及保存要求如下:

- 水化学分析必检指标的取样量为 2000 mL~3000 mL,原样密封允许保存时间为 10 天;
- 环境同位素 D(氘)、 ^{18}O 、 ^3H (氚)取样量为 1000 mL,密封可保存 180 天;
- 若需精确测定 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 含量,取样量 1000 mL,需用硫酸酸化使水样 pH 值小于等于 2,密封,4℃冷藏,并于 24h 内测完;
- 如要精确测定水中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 时,需要另取水样 250 mL 于容器中,加入 2.5 mL 1 : 1 硫酸(GR 级)和硫酸铵 0.5g~1.0g,用石蜡密封瓶口,送实验室检测,允许保存时间不超过 30 天。

5.2.3 测定 Cu、Pb、Zn、Cd、Mn、Fe、Ni、Co、总 Cr、Hg、Li、Be、Sr、Ba、Ag 等多种微量金属离子的水样需现场酸化处理:使用容量 1000 mL 的干净容器,用拟取水样冲洗后,加入 5 mL 1 : 1 硝酸 (GR 级)溶液,转动容器使酸浸润内壁,再装满水样摇匀,使水样 pH 值不大于 2,密封,允许保存时间为 30 天。

5.2.4 测定硫化物的水样需单独处理:在容量 500 mL 硬质玻璃瓶中加入 10 mL20%醋酸锌溶液和 1 mol/L氢氧化钠溶液 1 mL,然后注满水样(近满)塞紧橡皮塞摇匀密封,在标签上注明外加试剂准确量,送实验室检测,允许保存时间为 7 天。

5.2.5 测定侵蚀性 CO_2 的水样应现场单独处理,采样量为 250 mL,采取后应加 2g 经过纯制的大理石粉末(或碳酸钙粉末),瓶内应留有 10 mL~20 mL 容积的空间,密封送检,保存时间不超过 35 天。

5.2.6 以上未涉及的检测指标的处理与保存按 GB/T 14848—2017 或实验室要求执行。

6 检测方法

6.1 基本指标检测方法应符合表 3 中的规定。

表 3 煤矿水化学检测方法

序号	检测指标	检测依据	
		常规检测	多离子色谱检测
1	K ⁺ 、Na ⁺	MT/T 252—2000	HJ 812
2	Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	MT/T 202—2008	
3	NH ₄ ⁺	MT/T 254—2000	
4	pH	MT/T 256—2000	
5	可溶性固体	MT/T 366—2007	
6	碱度	MT/T 204—2011	
7	SO ₄ ²⁻	MT/T 205—2011	HJ 84
8	Cl ⁻	MT/T 201—2008	
9	NO ₃ ⁻	MT/T 253—2000	
10	NO ₂ ⁻	MT/T 251—2000	
11	Fe(Fe ³⁺ 、Fe ²⁺)	MT/T 368—2008	
12	可溶性 SiO ₂	MT/T 255—2000	

6.2 选择性指标的检测方法按 GB 8538—2016 和 MT/T 894 的规定执行,未包含指标的检测方法按设计或实验室的规定执行。

7 检测结果整理和校核

7.1 检测结果的整理

7.1.1 煤矿水化学分析报告单宜按附录 A 的格式进行记录整理。

7.1.2 主要阴、阳离子分析结果用毫克每升(mg/L)、基本单元物质的量浓度 $c(1/n)$ 和毫摩尔每升百分数(%)表示。

7.1.3 主要离子基本单元物质的量浓度在同类阴阳离子毫摩尔浓度总量占比大于等于 25% 参加水质类型命名;介于 20%~25% 的成分作为参考成分,并用括号区别;同类离子之间用“·”隔开,阴阳离子之间用“—”隔开。

示例: $HCO_3-Ca \cdot Mg、HCO_3 \cdot SO_4-Ca \cdot (Mg)$ 。

7.1.4 按照阴阳离子总量(mg/L)计算矿化度,碳酸盐硬度(暂时硬度)、非碳酸盐硬度(永久性硬度)和负硬度按照表 4 计算得出。

表 4 碱度与硬度之关系

碱度与硬度关系	硬度		
	非碳酸盐硬度	碳酸盐硬度	负硬度
$A > H$	$H - A$	A	0
$A = H$	0	H	0
$A < H$	0	H	$A - H$
注:A 为总碱度,H 为总硬度。			

7.1.5 按照每个水样中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的毫摩尔浓度百分数，画出水样的水化学 Piper 图，如图 1 所示。

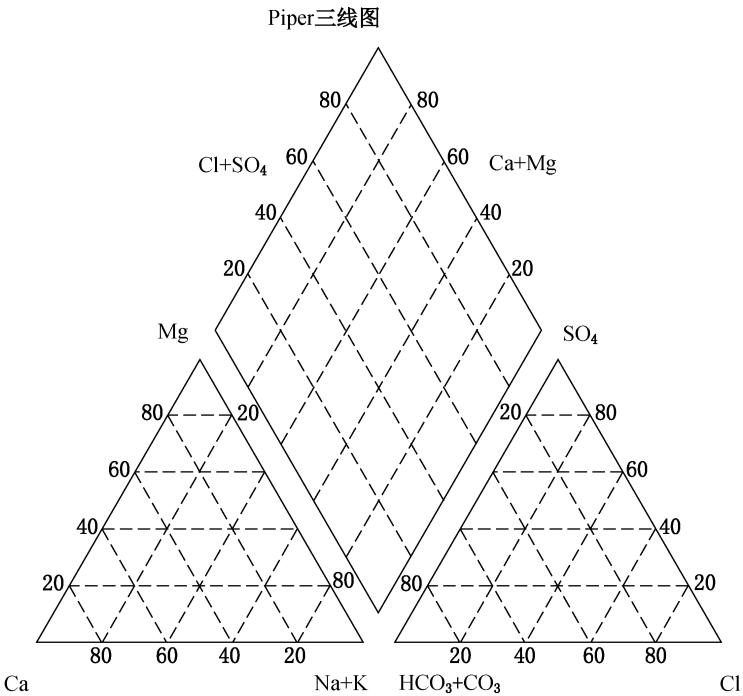


图 1 水化学 Piper 图

7.2 水化学检测结果校核

7.2.1 校核方法包括阴阳离子平衡法、离子质量平衡法、pH 值法。

7.2.2 阴阳离子平衡法：按公式(1)计算阴阳离子毫摩尔浓度偏差百分比 S ， S 的计算结果应该接近 0。

$$S = \left| \frac{\sum C - \sum A}{\sum C + \sum A} \right| \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

式中：

S ——各种阴阳离子物质的量浓度之和偏差，用百分数表示(%)；

$\sum C$ ——各种阳离子物质的量浓度之和，单位为毫摩尔/升(mmol/L)；

$\sum A$ ——各种阴离子物质的量浓度之和，单位为毫摩尔/升(mmol/L)。

7.2.3 离子质量平衡法：按公式(2)计算 R ，测定出可溶性固体总量 T (mg/L)与计算出的矿化度 M (阴阳离子总量 mg/L)减去重碳酸根离子含量一半 M_h (mg/L)的结果应当接近。

$$R = \left| \frac{T - (M - M_h)}{M - M_h} \right| \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中：

R ——测定的可溶性固体总量与计算出的可溶性固体总量偏差，用百分数表示(%)；

T ——测定出可溶性固体总量，单位为毫克/升(mg/L)；

M ——计算出的矿化度，单位为毫克/升(mg/L)；

M_h ——测定出重碳酸根离子含量一半，单位为毫克/升(mg/L)。

7.2.4 pH 值法:按照水中 pH 值、碱度、游离 CO_2 关系进行校核,见表 5。

表 5 水中 pH 值、碱度、游离 CO_2 关系

pH 值	游离 CO_2	酚酞碱度	甲基橙碱度	CO_3^{2-}	H_2CO_3
8.3~4.5	有	无	有	无	有
>8.3	无	有	有	可能有	可能有

7.2.5 按表 6 进行各个项目核验,各项目应符合标准要求。

表 6 校核标准

序号	校核方法	校核标准	备 注
1	阴阳离子平衡法	$S \leq 2\%$	$S > 2\%$,需仔细复检;复检无误仍不符合要求时,需考虑有重要离子未测定,报告应注明
2	离子质量平衡法	$R \leq 5\%$	矿化度小于 100 mg/L 时可放宽至 10%
3	pH 值法	$\text{pH} \leq 8.3$,结果中应无 CO_3^{2-}	
		$\text{pH} > 8.3$,结果中无游离 CO_2	

8 检测报告

检测报告由封面、扉页、煤矿水化学分析报告单构成。

- a) 报告封面包括委托单位、检测单位(盖章)、样品数量等内容;
- b) 扉页包括检测依据、检测单位声明和其他说明事项;
- c) 煤矿水化学分析报告单宜按 MT/T 894 和附录 A 的规定填写。

附 录 A
(资料性)
煤矿水化学分析报告单

表 A.1 煤矿水化学分析报告单

送样单位：分析日期：

水样编号		含水层/水源		采样日期	
采样点位置				采样人	
X 坐标		Y 坐标		Z 坐标	
颜色		水温		气温	
可溶性固体		mg/L	pH 值	送样日期	
矿化度		mg/L		总碱度	
总硬度		mg/L(以碳酸钙计)		总酸度	
碳酸盐硬度		mg/L(以碳酸钙计)		游离 CO ₂	
非碳酸盐硬度		mg/L(以碳酸钙计)		侵蚀性 CO ₂	
负硬度		mg/L(以碳酸钙计)		电导率	
				μS/cm	
				ORP 电位	
				mV	
阳离子	mg/L	c(1/n) mmol/L	c(1/n) %	溶解氧	mg/L
钾离子				氟离子	mg/L
钠离子				耗氧量	mg/L
钙离子				溴离子	mg/L
镁离子				二氧化硅	mg/L
三价铁				铝离子	mg/L
二价铁				锰离子	mg/L
铵离子				铜离子	mg/L
				锌离子	mg/L
				锂离子	mg/L
				碘离子	mg/L
				硫化物	mg/L
				铅离子	mg/L
				镉离子	mg/L
				汞离子	mg/L
合计				TOC	mg/L
				UV ₂₅₄	
阴离子	mg/L	c(1/n) mmol/L	c(1/n) %		
氯离子				氡(δD)	‰
硫酸根				¹⁴ C	Bq/L
碳酸氢根				氧(δ ¹⁸ O)	‰
碳酸根				δ ¹³ C	‰
氢氧根				氡(³ H)	Bq/L
硝酸根				δ ³⁴ S	‰
亚硝酸根				氡(²²² Rn)	Bq/L
合计					
水质类型					
水源类型					
备注：					

Piper三线图

化验单位：审核人员：化验人员：

参 考 文 献

- [1] GB 3100—1993 国际单位制及其应用
 - [2] GB/T 5750.2—2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存
 - [3] GB/T 14157—1993 水文地质术语
 - [4] DZ/T 0064.2—1993 地下水质检验方法
 - [5] SL79—1994 矿化度的测定(重量法)
 - [6] 中国地质调查局. 水文地质手册:第二版[M]. 北京:地质出版社,2012.
-