

ICS 27.060.30
J 75



中华人民共和国国家标准

GB/T 1576—2008
代替 GB 1576—2001

工业锅炉水质

Water quality for industrial boilers

2008-09-26 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 水质标准	2
5 水质分析方法	6
附录 A (规范性附录) 浊度的测定(浊度仪法)	8
附录 B (规范性附录) 溶解氧的测定(氧电极法)	10
附录 C (规范性附录) 油的测定(重量法)	12
附录 D (规范性附录) 溶解固形物的测定(重量法)	14
附录 E (规范性附录) 锅水溶解固形物的间接测定	16
附录 F (规范性附录) 磷酸盐的测定(磷钼蓝比色法)	18
附录 G (规范性附录) 氯化物的测定(硫氰酸铵滴定法)	20
附录 H (规范性附录) 碱度的测定(酸碱滴定法)	23
附录 I (规范性附录) 亚硫酸盐的测定(碘量法)	25

前 言

本标准代替 GB 1576—2001《工业锅炉水质》。

本标准与 GB 1576—2001 相比主要变化如下：

- 按 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》要求进行编写，增加了目次、规范性引用文件、术语和定义；
- 由强制性标准修订为推荐性标准；
- 适用范围扩大到额定出口蒸汽压力小于 3.8 MPa 的锅炉，同时规定了本标准不适用于铝材制造的锅炉；
- 对所有指标规定了有效数字；
- 将悬浮物指标修改为浊度指标；
- 对给水 pH 值规定了上限值；
- 增加了锅水酚酞碱度指标；
- 蒸汽锅炉和汽水两用锅炉增加了除盐水作为补给水的有关控制指标和给水电导率指标；
- 扩大了单纯采用锅内加药处理的适用范围；
- 修改了各表的注和脚注；
- 修改了热水锅炉水质指标；
- 修改了贯流和直流蒸汽锅炉的水质指标；
- 增加了补给水的水质；
- 增加了回水水质；
- 修改了附录。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G、附录 H 和附录 I 为规范性附录。

本标准由全国锅炉压力容器标准化技术委员会(SAC/TC 262)提出并归口。

本标准起草单位：中国锅炉水处理协会。

本标准主要起草人：杨麟、王骄凌、沈元令、周英、卢丽芳、邓宏康、胡月新、姜少华、么书勤。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 1576—1979、GB 1576—1985、GB 1576—1996、GB 1576—2001。

工业锅炉水质

1 范围

本标准规定了工业锅炉运行时的水质标准。

本标准适用于额定出口蒸汽压力小于 3.8 MPa、以水为介质的固定式蒸汽锅炉和汽水两用锅炉,也适用于以水为介质的固定式承压热水锅炉和常压热水锅炉。

本标准不适用于铝材制造的锅炉。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(GB/T 603—2002,ISO 6353-1:1982, Reagents for chemical analysis—Part 1:General test methods,NEQ)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 6903 锅炉用水和冷却水分析方法 通则

GB/T 6904 工业循环冷却水及锅炉用水中 pH 的测定

GB/T 6907 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法

GB/T 6908 锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定

GB/T 6909 锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定

GB/T 6913 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定(GB/T 6913—2008,ISO 6878:2004, Water quality—Determination of phosphorus—Ammonium molybdate spectrometric method,NEQ)

GB/T 12145 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量

GB/T 12151 锅炉用水和冷却水分析方法 浊度的测定(福马肼浊度)

GB/T 12152 锅炉用水和冷却水中油含量的测定

GB/T 12157 工业循环冷却水和锅炉用水中溶解氧的测定(GB/T 12157—2007,ISO 5813:1983, Water quality—Determination of dissolved oxygen—Iodimetric method,NEQ)

GB/T 15453 工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定

DL/T 502.1 火力发电厂水汽分析方法 第 1 部分:总则

DL/T 502.25 火力发电厂水汽分析方法 第 25 部分:全铁的测定(磺基水杨酸分光光度法)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

原水 raw water

未经过任何处理的水。

3.2

软化水 softened water

除掉全部或大部分钙、镁离子后的水。

3.3

除盐水 demineralized water

通过有效的工艺处理,去除全部或大部分水中的悬浮物和无机阴、阳离子等杂质后,所得成品水的统称。

3.4

补给水 make-up water

原水经过处理后,用来补充锅炉排污和汽水损耗的水。

3.5

给水 boiler feed water

直接进入锅炉的水,通常由补给水、回水和疏水等组成。

3.6

锅水 boiler water

锅炉运行时,存在于锅炉中并吸收热量产生蒸汽或热水的水。

3.7

回水 back water

锅炉产生的蒸汽、热水,做功后或热交换后返回到给水中的水。

3.8

锅内加药处理 internal chemical boiler water treatment

为了防止或减缓锅炉结垢、腐蚀,有针对性地向锅内投加一定数量药剂的水处理方法。

3.9

锅外水处理 external boiler water treatment

原水在进入锅炉前,将其中对锅炉运行有害的杂质经过必要的工艺进行处理的方法。

4 水质标准

4.1 自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉水质

4.1.1 采用锅外水处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉水质

采用锅外水处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉的给水和锅水水质应符合表1的规定。

表1 采用锅外水处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉水质

项目	额定蒸汽压力/ MPa	$p \leq 1.0$		$1.0 < p \leq 1.6$		$1.6 < p \leq 2.5$		$2.5 < p < 3.8$	
	补给水类型	软化水	除盐水	软化水	除盐水	软化水	除盐水	软化水	除盐水
给水	浊度/ FTU	≤ 5.0	≤ 2.0	≤ 5.0	≤ 2.0	≤ 5.0	≤ 2.0	≤ 5.0	≤ 2.0
	硬度/ (mmol/L)	≤ 0.030	≤ 0.030	≤ 0.030	≤ 0.030	≤ 0.030	≤ 0.030	$\leq 5.0 \times 10^{-3}$	$\leq 5.0 \times 10^{-3}$
	pH值 (25℃)	7.0~9.0	8.0~9.5	7.0~9.0	8.0~9.5	7.0~9.0	8.0~9.5	7.5~9.0	8.0~9.5
	溶解氧*/ (mg/L)	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.050	≤ 0.050	≤ 0.050	≤ 0.050	≤ 0.050
	油/ (mg/L)	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0
	全铁/ (mg/L)	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.10
	电导率(25℃)/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	—	—	$\leq 5.5 \times 10^2$	$\leq 1.1 \times 10^2$	$\leq 5.0 \times 10^2$	$\leq 1.0 \times 10^2$	$\leq 3.5 \times 10^2$	≤ 80.0

表 1 (续)

项目	额定蒸汽压力/ MPa	$p \leq 1.0$		$1.0 < p \leq 1.6$		$1.6 < p \leq 2.5$		$2.5 < p < 3.8$		
	补给水类型	软化水	除盐水	软化水	除盐水	软化水	除盐水	软化水	除盐水	
锅 水	全碱度 ^b / (mmol/L)	无过热器	6.0~26.0	≤10.0	6.0~24.0	≤10.0	6.0~16.0	≤8.0	≤12.0	≤4.0
		有过热器	—	—	≤14.0	≤10.0	≤12.0	≤8.0	≤12.0	≤4.0
	酚酞碱度/ (mmol/L)	无过热器	4.0~18.0	≤6.0	4.0~16.0	≤6.0	4.0~12.0	≤5.0	≤10.0	≤3.0
		有过热器	—	—	≤10.0	≤6.0	≤8.0	≤5.0	≤10.0	≤3.0
	pH 值(25 ℃)		10.0~12.0	10.0~12.0	10.0~12.0	10.0~12.0	10.0~12.0	10.0~12.0	9.0~12.0	9.0~11.0
	溶解固形 物/(mg/L)	无过热器	≤4.0×10 ³	≤4.0×10 ³	≤3.5×10 ³	≤3.5×10 ³	≤3.0×10 ³	≤3.0×10 ³	≤2.5×10 ³	≤2.5×10 ³
		有过热器	—	—	≤3.0×10 ³	≤3.0×10 ³	≤2.5×10 ³	≤2.5×10 ³	≤2.0×10 ³	≤2.0×10 ³
	磷酸根 ^c / (mg/L)		—	—	10.0~30.0	10.0~30.0	10.0~30.0	10.0~30.0	5.0~20.0	5.0~20.0
	亚硫酸根 ^d / (mg/L)		—	—	10.0~30.0	10.0~30.0	10.0~30.0	10.0~30.0	5.0~10.0	5.0~10.0
	相对碱度 ^e		<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20

注 1: 对于供汽轮机用汽的锅炉, 蒸汽质量应执行 GB/T 12145 规定的额定蒸汽压力 3.8 MPa~5.8 MPa 汽包炉标准。
注 2: 硬度、碱度的计量单位为一价基本单元物质的量的浓度。
注 3: 停(备)用锅炉启动时, 锅水的浓缩倍率达到正常后, 锅水的水质应达到本标准的要求。

^a 溶解氧控制值适用于经过除氧装置处理后的给水。额定蒸发量大于或等于 10 t/h 的锅炉, 给水应除氧。额定蒸发量小于 10 t/h 的锅炉如果发现局部氧腐蚀, 也应采取除氧措施。对于供汽轮机用汽的锅炉给水含氧量应小于或等于 0.050 mg/L。
^b 对蒸汽质量要求不高, 并且无过热器的锅炉, 锅水全碱度上限值可适当放宽, 但放宽后锅水的 pH 值(25 ℃)不应超过上限。
^c 适用于锅内加磷酸盐阻垢剂。采用其他阻垢剂时, 阻垢剂残余量应符合药剂生产厂规定的指标。
^d 适用于给水加亚硫酸盐除氧剂。采用其他除氧剂时, 除氧剂残余量应符合药剂生产厂规定的指标。
^e 全焊接结构锅炉, 可不控制相对碱度。

4.1.2 单纯采用锅内加药处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉水质

额定蒸发量小于或等于 4 t/h, 并且额定蒸汽压力小于或等于 1.3 MPa 的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉可以单纯采用锅内加药处理, 但加药后的汽、水质量不得影响生产和生活, 其给水和锅水水质应符合表 2 的规定。

表 2 单纯采用锅内加药处理的自然循环蒸汽锅炉和汽水两用锅炉水质

水样	项目	标准值
给水	浊度/ FTU	≤20.0
	硬度/ (mmol/L)	≤4.0
	pH 值(25 ℃)	7.0~10.0
	油/ (mg/L)	≤2.0

表 2 (续)

水样	项目	标准值
锅水	全碱度/ (mmol/L)	8.0~26.0
	酚酞碱度/ (mmol/L)	6.0~18.0
	pH 值(25 °C)	10.0~12.0
	溶解固形物/ (mg/L)	≤5.0×10 ³
	磷酸根 ^a / (mg/L)	10.0~50.0
注 1: 单纯采用锅内加药处理, 锅炉受热面平均结垢速率不得大于 0.5 mm/a。 注 2: 额定蒸发量小于或等于 4 t/h, 并且额定蒸汽压力小于或等于 1.3 MPa 的蒸汽锅炉和汽水两用锅炉同时采用锅外水处理和锅内加药处理时, 给水和锅水水质可参照本表的规定。 注 3: 硬度、碱度的计量单位为一价基本单元物质的量的浓度。 ^a 适用于锅内加磷酸盐阻垢剂。采用其他阻垢剂时, 阻垢剂残余量应符合药剂生产厂规定的指标。		

4.2 热水锅炉水质

4.2.1 采用锅外水处理的热热水锅炉水质

采用锅外水处理的热热水锅炉的给水和锅水水质应符合表 3 的规定。

表 3 采用锅外水处理的热热水锅炉水质

水样	项目	标准值
给水	浊度/ FTU	≤5.0
	硬度/ (mmol/L)	≤0.60
	pH 值(25 °C)	7.0~11.0
	溶解氧 ^a / (mg/L)	≤0.10
	油/ (mg/L)	≤2.0
	全铁/ (mg/L)	≤0.30
锅水	pH 值(25 °C) ^b	9.0~11.0
	磷酸根 ^c / (mg/L)	5.0~50.0
注: 硬度的计量单位为一价基本单元物质的量的浓度。 ^a 溶解氧控制值适用于经过除氧装置处理后的给水。额定功率大于或等于 7.0 MW 的承压热水锅炉给水应除氧; 额定功率小于 7.0 MW 的承压热水锅炉如果发现局部氧腐蚀, 也应采取除氧措施。 ^b 通过补加药剂使锅水 pH 值(25 °C)控制在 9.0~11.0。 ^c 适用于锅内加磷酸盐阻垢剂。采用其他阻垢剂时, 阻垢剂残余量应符合药剂生产厂规定的指标。		

4.2.2 单纯采用锅内加药处理的热热水锅炉水质

对于额定功率小于或等于 4.2 MW 承压热水锅炉和常压热水锅炉(管架式热水锅炉除外), 可单纯采用锅内加药处理, 但加药后的汽、水质量不得影响生产和生活, 其给水和锅水水质应符合表 4 的规定。

表 4 单纯采用锅内加药处理的热水锅炉水质

水样	项目	标准值
给水	浊度/ FTU	≤20.0
	硬度 ^a / (mmol/L)	≤6.0
	pH 值(25 ℃)	7.0~11.0
	油/ (mg/L)	≤2.0
锅水	pH 值(25 ℃)	9.0~11.0
	磷酸根 ^b / (mg/L)	10.0~50.0

注 1: 对于额定功率小于或等于 4.2 MW 水管式和锅壳式的承压热水锅炉和常压热水锅炉,同时采用锅外水处理和锅内加药处理时,给水和锅水水质也可参照本表的规定。

注 2: 硬度的计量单位为一价基本单元物质的量的浓度。

^a 使用与结垢物质作用后不生成固体不溶物的阻垢剂,给水硬度可放宽至小于或等于 8.0 mmol/L。

^b 适用于锅内加磷酸盐阻垢剂。加其他阻垢剂时,阻垢剂残余量应符合药剂生产厂规定的指标。

4.3 贯流和直流蒸汽锅炉水质

贯流和直流蒸汽锅炉应采用锅外水处理,其给水和锅水水质应符合表 5 的规定。

表 5 贯流和直流蒸汽锅炉水质

项目	锅炉类型	贯流锅炉			直流锅炉		
	额定蒸汽压力/ MPa	$p \leq 1.0$	$1.0 < p \leq 2.5$	$2.5 < p < 3.8$	$p \leq 1.0$	$1.0 < p \leq 2.5$	$2.5 < p < 3.8$
给水	浊度/ FTU	≤5.0	≤5.0	≤5.0	—	—	—
	硬度/ (mmol/L)	≤0.030	≤0.030	≤ 5.0×10^{-3}	≤0.030	≤0.030	≤ 5.0×10^{-3}
	pH 值(25 ℃)	7.0~9.0	7.0~9.0	7.0~9.0	10.0~12.0	10.0~12.0	10.0~12.0
	溶解氧/ (mg/L)	≤0.10	≤0.050	≤0.050	≤0.10	≤0.050	≤0.050
	油/ (mg/L)	≤2.0	≤2.0	≤2.0	≤2.0	≤2.0	≤2.0
	全铁/ (mg/L)	≤0.30	≤0.30	≤0.10	—	—	—
	全碱度 ^a / (mmol/L)	—	—	—	6.0~16.0	6.0~12.0	≤12.0
	酚酞碱度/ (mmol/L)	—	—	—	4.0~12.0	4.0~10.0	≤10.0
	溶解固形物/ (mg/L)	—	—	—	≤ 3.5×10^3	≤ 3.0×10^3	≤ 2.5×10^3
	磷酸根/ (mg/L)	—	—	—	10.0~50.0	10.0~50.0	5.0~30.0
	亚硫酸根/ (mg/L)	—	—	—	10.0~50.0	10.0~30.0	10.0~20.0

表 5 (续)

项目	锅炉类型	贯流锅炉			直流锅炉		
	额定蒸汽压力/ MPa	$p \leq 1.0$	$1.0 < p \leq 2.5$	$2.5 < p < 3.8$	$p \leq 1.0$	$1.0 < p \leq 2.5$	$2.5 < p < 3.8$
锅 水	全碱度 ^a / (mmol/L)	2.0~16.0	2.0~12.0	≤ 12.0	—	—	—
	酚酞碱度/ (mmol/L)	1.6~12.0	1.6~10.0	≤ 10.0	—	—	—
	pH 值(25 ℃)	10.0~12.0	10.0~12.0	10.0~12.0	—	—	—
	溶解固形物/ (mg/L)	$\leq 3.0 \times 10^3$	$\leq 2.5 \times 10^3$	$\leq 2.0 \times 10^3$	—	—	—
	磷酸根 ^b / (mg/L)	10.0~50.0	10.0~50.0	10.0~20.0	—	—	—
	亚硫酸根 ^c / (mg/L)	10.0~50.0	10.0~30.0	10.0~20.0	—	—	—
注 1: 贯流锅炉汽水分离器中返回到下集箱的疏水量, 应保证锅水符合本标准。 注 2: 直流锅炉汽水分离器中返回到除氧热水箱的疏水量, 应保证给水符合本标准。 注 3: 直流锅炉给水取样点可设定在除氧热水箱出口处。 注 4: 硬度、碱度的计量单位为一价基本单元物质的量浓度。 a 对蒸汽质量要求不高, 并且无过热器的锅炉, 锅水全碱度上限值可适当放宽, 但放宽后锅水的 pH 值(25 ℃)不应超过上限。 b 适用于锅内加磷酸盐阻垢剂。采用其他阻垢剂时, 阻垢剂残余量应符合药剂生产厂规定的指标。 c 适用于给水加亚硫酸盐除氧剂。采用其他除氧剂时, 除氧剂残余量应符合药剂生产厂规定的指标。							

4.4 余热锅炉水质

余热锅炉的水质指标应符合同类型、同参数锅炉的要求。

4.5 补给水水质

4.5.1 应当根据锅炉的类型、参数, 回水利用率、排污率, 原水水质和锅水、给水水质标准, 选择补给水处理方式。

4.5.2 补给水处理方式应保证给水水质符合本标准。

4.5.3 软水器再生后出水氯离子含量不得大于进水氯离子含量的 1.1 倍。

4.5.4 以软化水为补给水或单纯采用锅内加药处理的锅炉的正常排污率不应超过 10.0%; 以除盐水为补给水的锅炉的正常排污率不应超过 2.0%。

4.6 回水水质

回水水质应当保证给水水质符合本标准, 并尽可能地提高回水利用率。回水水质应符合表 6 的规定, 并根据回水可能受到的污染介质, 增加必要的检测项目。

表 6 回水水质

硬度/ (mmol/L)		全铁/ (mg/L)		油/ (mg/L)
标准值	期望值	标准值	期望值	标准值
≤ 0.060	≤ 0.030	≤ 0.60	≤ 0.30	≤ 2.0

5 水质分析方法

5.1 试剂的纯度应符合 GB/T 6903 的规定; 分析实验室用水应符合 GB/T 6682 二级水的规定。

- 5.2 标准溶液配制和标定的方法应符合 GB/T 601 的规定。
- 5.3 水样的采集方法应符合 GB/T 6907 的规定。
- 5.4 水质分析的工作步骤按 DL/T 502.1 规定的次序进行。平行试验的测定次数符合 GB/T 6903 的规定。
- 5.5 浊度的测定应根据具体条件选择 GB/T 12151 或本标准附录 A 规定的方法进行。
- 5.6 硬度的测定应根据水质范围选择 GB/T 6909 规定的方法进行。
- 5.7 pH 值的测定应根据水的性质选择 GB/T 6904 规定的方法进行。
- 5.8 溶解氧的测定应根据具体条件选择 GB/T 12157 或本标准附录 B 规定的方法进行。
- 5.9 油的测定应根据具体条件选择 GB/T 12152 或本标准附录 C 规定的方法进行。
- 5.10 全铁的测定按 DL/T 502.25 规定的方法进行。
- 5.11 电导率的测定按 GB/T 6908 规定的方法进行。
- 5.12 溶解固形物的测定按本标准附录 D 规定的方法进行。溶解固形物也可以采用本标准附录 E 的方法来间接测定,但溶解固形物与电导率或氯离子的比值关系应根据试验确定,并定期进行复测和修正。
- 5.13 磷酸盐的测定应根据具体条件和锅水磷酸盐的成分选择 GB/T 6913 或本标准附录 F 规定的方法进行。
- 5.14 氯化物的测定应根据水中干扰物质的成分选择 GB/T 15453 或本标准附录 G 规定的方法进行。
- 5.15 全碱度和酚酞碱度的测定按本标准附录 H 规定的方法进行。
- 5.16 锅水相对碱度的测定按本标准附录 H 分别测定酚酞碱度(JD_P)和全碱度(JD),再按本标准附录 D或附录 E 测定溶解固形物。

锅水相对碱度按式(1)计算:

$$JD_{XD} = \frac{(2 \times JD_P - JD) \times 40}{RG} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

JD_{XD}——锅水相对碱度;

JD_P——锅水酚酞碱度,单位为毫摩尔每升(mmol/L);

JD——锅水全碱度,单位为毫摩尔每升(mmol/L);

RG——锅水溶解固形物,单位为毫克每升(mg/L)。

- 5.17 亚硫酸盐的测定按本标准附录 I 规定的方法进行。

附 录 A
(规范性附录)
浊度的测定(浊度仪法)

A.1 概要

本测定方法是根据光透过被测水样的强度,以福马胛标准悬浊液作标准溶液,采用浊度仪来测定。

A.2 仪器

A.2.1 浊度仪。

A.2.2 滤膜过滤器,装配孔径为 0.15 μm 的微孔滤膜。

A.3 试剂及其配制

A.3.1 无浊度水的制备

将分析实验室用水二级水(符合 GB/T 6682 的规定)以 3 mL/min 流速,经孔径为 0.15 μm 的微孔滤膜过滤,弃去最初滤出的 200 mL 滤液,必要时重复过滤一次。此过滤水即为无浊度水,需贮存于清洁的、并用无浊度水冲洗过的玻璃瓶中。

A.3.2 浊度为 400 FTU 福马胛贮备标准溶液的制备

A.3.2.1 硫酸联氨溶液:称取 1.000 g 硫酸联氨 $[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$,用少量无浊度水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,再用无浊度水稀释至刻度,摇匀。

A.3.2.2 六次甲基四胺溶液:称取 10.000 g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$,用少量无浊度水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,再用无浊度水稀释至刻度,摇匀。

A.3.2.3 浊度为 400 FTU 的福马胛贮备标准溶液:用移液管分别准确吸取硫酸联氨溶液和六次甲基四胺溶液各 5 mL,注入 100 mL 容量瓶中,摇匀后在 25 °C ± 3 °C 下静置 24 h,然后用无浊度水稀释至刻度,并充分摇匀。此福马胛贮备标准溶液在 30 °C 下保存,1 周内使用有效。

A.3.3 浊度为 200 FTU 福马胛工作液的制备

用移液管准确吸取浊度为 400 FTU 的福马胛贮备标准溶液 50 mL,移入 100 mL 容量瓶中,用无浊度水稀释至刻度,摇匀备用。此浊度福马胛工作液有效期不超过 48 h。

A.4 测定方法

A.4.1 仪器校正

A.4.1.1 调零

用无浊度水冲洗试样瓶 3 次,再将无浊度水倒入试样瓶内至刻度线,然后擦净瓶外壁的水迹和指印,置于仪器试样座内。旋转试样瓶的位置,使试样瓶的记号线对准试样座上的定位线,然后盖上遮光盖,待仪器显示稳定后,调节“零位”旋钮,使浊度显示为零。

A.4.1.2 校正

A.4.1.2.1 福马胛标准浊度溶液的配制:按表 A.1 用移液管准确吸取浊度为 200 FTU 的福马胛工作液(吸取量按被测水样浊度选取),注入 100 mL 容量瓶中,用无浊度水稀释至刻度,充分摇匀后使用。福马胛标准浊度溶液不稳定,应使用时配制,有效期不应超过 2 h。

表 A.1 配制福马胛标准浊度溶液吸取 200 FTU 福马胛工作液的量

200 FTU 福马胛工作液吸取量/mL	0	2.50	5.00	10.0	20.0	35.0	50.0
被测水样浊度/FTU	0	5.0	10.0	20.0	40.0	70.0	100.0

A.4.1.2.2 校正:用上述配制的福马肼标准浊度溶液,冲洗试样瓶3次后,再将标准浊度溶液倒入试样瓶内,擦净瓶外壁的水迹和指印后置于试样座内,并使试样瓶的记号线对准试样座上的定位线,盖上遮光盖,待仪器显示稳定后,调节“校正”旋钮,使浊度显示为标准浊度溶液的浊度值。

A.4.2 水样的测定

取充分摇匀的水样冲洗试样瓶3次,再将水样倒入试样瓶内至刻度线,擦净瓶外壁的水迹和指印后置于试样座内,旋转试样瓶的位置,使试样瓶的记号线对准试样座上的定位线,然后盖上遮光盖,待仪器显示稳定后,直接在浊度仪上读数。

A.5 注意事项

A.5.1 试样瓶表面清洁度和水样中的气泡对测定结果影响较大。测定时将水样倒入试样瓶后,可先用滤纸小心吸去瓶体外表面水滴,再用擦镜纸或擦镜软布将试样瓶外表面擦拭干净,避免试样瓶表面产生划痕。仔细观察试样瓶中的水样,待气泡完全消失后方可进行测定。

A.5.2 不同的水样,如果浊度相差较大,测定时应当重新进行校正。

A.6 允许差

浊度测定的允许差见表 A.2。

表 A.2 浊度测定的允许差

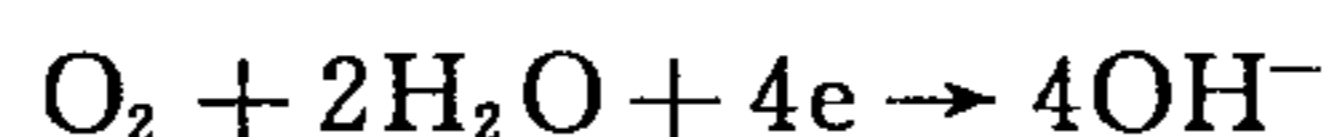
浊度范围/FTU	允许差/FTU
1~10	1
10~100	5

附录 B
(规范性附录)
溶解氧的测定(氧电极法)

B.1 概要

溶解氧测定仪的氧敏感薄膜电极由两个与电解质相接触的金属电极(阴极/阳极)及选择性薄膜组成。选择性薄膜只能透过氧气和其他气体,水和可溶解性物质不能透过。当水样流过允许氧气透过的选择性薄膜时,水样中的氧气将透过膜扩散,其扩散速率取决于通过选择性薄膜的氧分子浓度和温度梯度。透过膜的氧气在阴极上还原,产生微弱的电流,在一定温度下其大小和水样溶解氧含量成正比。

在阴极上的反应是氧分子被还原成氢氧化物:



在阳极上的反应是金属阳极被氧化成金属离子:

**B.2 仪器****B.2.1 溶解氧测定仪**

溶解氧测定仪一般分为原电池式和极谱式(外加电压)两种类型,根据其测量范围和精确度的不同,又有多种型号。测定时应当根据被测水样中的溶解氧含量和测量要求,选择合适的仪器型号。测定一般水样和测定溶解氧含量小于或等于 0.1 mg/L 工业锅炉给水时,可选用不同量程的常规溶解氧测定仪;当测定溶解氧含量小于或等于 20 μg/L 水样时,应当选用高灵敏度溶解氧测定仪。

B.2.2 温度计

温度计精确至 0.5 °C。

B.3 试剂**B.3.1 亚硫酸钠。****B.3.2 二价钴盐(CoCl₂ · H₂O)。****B.3.3 分析实验室用水二级水,符合 GB/T 6682 的规定。****B.4 测定方法****B.4.1 仪器的校正****B.4.1.1 按仪器使用说明书装配电极和流动测量池。****B.4.1.2 调节:按仪器说明书进行调节和温度补偿。****B.4.1.3 零点校正:将电极浸入新配制的零氧溶液(一般用 5%~10%亚硫酸钠溶液,可加入适量的二价钴盐作催化剂),进行校零。****B.4.1.4 校准:按仪器说明书进行校准。一般溶解氧测定仪可在空气中校准。****B.4.2 水样测定****B.4.2.1 调整被测水样的温度在 5 °C~40 °C,水样流速在 100 mL/min 左右,水样压力小于 0.4 MPa。****B.4.2.2 将测量池与被测水样的取样管用乳胶管或橡皮管连接好,测量水温,进行温度补偿。****B.4.2.3 根据被测水样溶解氧的含量,选择合适的测定量程,启动测量开关进行测定。****B.5 注意事项****B.5.1 原电池式溶解氧测定仪接触氧可自发进行反应,因此不测定时,电极应保存在零氧溶液中并使**

其短路,以免消耗电极材料,影响测定。极谱式溶解氧测定仪不使用时,应当用加有适量二级水的保护套保护电极,防止电极薄膜干燥及电极内的电解质溶液蒸发。

B.5.2 电极薄膜表面要保持清洁,不要触碰器皿壁,也不要用手触摸。

B.5.3 当仪器难以调节至校正值,或者仪器响应慢、数值显示不稳定时,应当及时更换电极中的电解质和电极薄膜(原电池式仪器需更换电池)。电极薄膜在更换后和使用中应当始终保持表面平整,没有气泡,否则需要重新更换安装。

B.5.4 更换电解质和电极薄膜后,或者氧敏感薄膜电极干燥时,应将电极浸入到二级水中,使电极薄膜表面湿润,待读数稳定后再进行校准。

B.5.5 如水样中含有藻类、硫化物、碳酸盐等物质,长期与电极接触可能使电极薄膜表面污染或损坏。

B.5.6 溶解氧测定仪应当定期进行计量校验。

附 录 C
(规范性附录)
油的测定(重量法)

C.1 概要

当水样中加入凝聚剂——硫酸铝时,扩散在水中的油微粒会被形成的氢氧化铝凝聚。随着氢氧化铝的沉淀,便将水中微量的油也聚集沉淀,经加酸酸化,可将沉淀溶解,再通过有机溶剂的萃取,将分离出来的油质转入有机溶剂中,将有机溶剂蒸发至干,残留的是水中的油,通过称量即可求出水中的油含量。

此法采用四氯化碳(CCl_4)作有机溶剂,这样可以避免在蒸发过程中发生燃烧或爆炸等事故。

C.2 仪器

C.2.1 5 000 mL~10 000 mL 具有磨口塞的取样瓶。

C.2.2 500 mL 分液漏斗。

C.2.3 100 mL~200 mL 瓷蒸发皿。

C.3 试剂及其配制

C.3.1 分析实验室用水二级水,符合 GB/T 6682 的规定。

C.3.2 硫酸铝溶液(430 g/L):称取 43 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$,加 100 mL 二级水溶解。

C.3.3 无水碳酸钠溶液(250 g/L):称取 25 g 无水碳酸钠溶液(Na_2CO_3),加 100 mL 二级水溶解。

C.3.4 浓硫酸(密度 1.84 g/cm³)。

C.3.5 四氯化碳(CCl_4)。

C.4 测定方法

C.4.1 加大被测水样流量,取 5 000 mL~10 000 mL 水样。取完后立即加入 5 mL~10 mL 硫酸铝溶液(按每 1 L 试样加 1 mL 计算),摇匀,立即加入 5 mL~10 mL 碳酸钠溶液(按每 1 L 试样加 1 mL 计算),充分摇匀,将水中分散的油粒凝聚沉淀,静置 12 h 以上,待充分沉淀至瓶底,然后用虹吸管将上层澄清液吸走。虹吸时应小心移动胶皮管,尽量使大部分澄清液被吸走,但又不致于将沉淀物带走。在剩下的沉淀物中加入若干滴浓硫酸使沉淀溶解,并将此酸化的溶液移入 500 mL 的分液漏斗中。

C.4.2 取 100 mL 四氯化碳倒入取样瓶内,充分清洗取样瓶内壁上沾有的油渍,将此四氯化碳洗液也移入分液漏斗内。

C.4.3 充分摇匀并萃取酸化溶液中所含的油,静置。待分层完毕后,将底层四氯化碳用一张干的无灰滤纸过滤,将过滤后的四氯化碳溶液移入一个 100 mL~200 mL 已恒重的蒸发皿内,再用 10 mL 四氯化碳淋洗分液漏斗及过滤滤纸,将清洗液一齐加入已恒重的蒸发皿内。

C.4.4 将蒸发皿放在水浴锅上,在通风橱内将四氯化碳蒸发至干,然后将蒸发皿放在 110 °C±5 °C 的恒温箱内,烘干 2 h 后在干燥器内冷却,称量至恒重。

C.4.5 另取 100 mL 四氯化碳于另一个恒重的蒸发皿中,按 C.4.4 做空白试验。

水样中含油量(Y)按式(C.1)计算:

$$Y = \frac{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)}{V_s} \times 1\,000 \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

- Y ——水样中含油量,单位为毫克每升(mg/L);
 m_1 ——测定水样所用空蒸发皿的质量,单位为克(g);
 m_2 ——蒸发皿与蒸发后油的总质量,单位为克(g);
 m_3 ——空白试验前蒸发皿的称量,单位为克(g);
 m_4 ——空白试验后蒸发皿的称量,单位为克(g);
 V_s ——水样体积,单位为升(L)。

C.5 注意事项

C.5.1 为了节约有机溶剂,所用四氯化碳应回收利用,回收的方法是将分液漏斗分出的四氯化碳先放在一个 200 mL 的蒸馏烧瓶内,然后将蒸馏烧瓶放在水浴锅上蒸发并用冷凝器收集被蒸发的四氯化碳,待烧瓶内剩下 20 mL 左右时,即停止蒸发,将烧瓶内残留的四氯化碳移入已称至恒重的蒸发皿内,再用 10 mL 四氯化碳清洗烧瓶,然后将洗液一齐加入蒸发皿内,按 C.4 继续进行油质测定。

C.5.2 如果所取水样内混有较多的微粒杂质,则在四氯化碳萃取后,水和有机溶剂分层处不会出现明显的分液层,但仍可用干的滤纸过滤,因为干滤纸会很快吸干混杂层中的水珠,而使四氯化碳通过滤纸时并不影响测试结果。

C.5.3 四氯化碳蒸气对人体有毒害,在操作时应尽量避免吸入,蒸发烘干时必须在通风橱内进行。

C.6 精密度

由 3 个实验室测定含 2.0 mg/L 油的同一水样。

C.6.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 2.3%。

C.6.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 4.1%。

C.6.3 相对误差

实验室间相对误差为 -1.2%。

附录 D

(规范性附录)

溶解固形物的测定(重量法)

D.1 概要

D.1.1 溶解固形物是指已被分离悬浮固形物后的滤液经蒸发干燥所得的残渣。

D.1.2 测定溶解固形物有三种方法,第一种方法适用于一般水样和以除盐水作补给水的锅炉水样;第二种方法适用于酚酞碱度较高的锅水;第三种方法适用于含有大量吸湿性很强的固体物质(如氯化钙、氯化镁、硝酸钙、硝酸镁等)的水样。

D.2 仪器

D.2.1 水浴锅或 400 mL 烧杯。

D.2.2 100 mL~200 mL 瓷蒸发皿。

D.2.3 分析天平(感量为 0.1 mg)。

D.3 试剂

D.3.1 碳酸钠溶液(1 mL 含 10 mg Na_2CO_3)。

D.3.2 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1$ mol/L 硫酸标准溶液,配制和标定的方法见 GB/T 601。

D.4 测定方法

D.4.1 第一种方法测定步骤

D.4.1.1 取一定量已过滤充分摇匀的澄清水样(水样体积应使蒸干残留物的称量在 100 mg 左右),逐次注入经烘干至恒重的蒸发皿中,在水浴锅上蒸干。

D.4.1.2 将已蒸干的样品连同蒸发皿移入 105 °C~110 °C 的烘箱中烘 2 h。

D.4.1.3 取出蒸发皿放在干燥器内冷却至室温,迅速称量。

D.4.1.4 在相同条件下再烘 0.5 h,冷却后再次称量,如此反复操作直至恒重。

D.4.1.5 溶解固形物含量(RG)按式(D.1)计算:

$$RG = \frac{m_1 - m_2}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(D.1)$$

式中:

RG——溶解固形物含量,单位为毫克每升(mg/L);

m_1 ——蒸干的残留物与蒸发皿的总质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——空蒸发皿的质量,单位为毫克(mg);

V——水样的体积,单位为毫升(mL)。

D.4.2 第二种方法测定步骤

D.4.2.1 取一定量已过滤充分摇匀的澄清锅炉水样(水样体积应使蒸干残留物的称量在 100 mg 左右,一般工业锅炉的锅水取 20 mL~100 mL),加入 2~3 滴酚酞指示剂(10 g/L),若显红色,再用 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1$ mol/L 硫酸标准溶液滴定至恰好无色,记录硫酸标准溶液消耗的体积 V_s 。将水样中和后,逐次注入经烘干至恒重的蒸发皿中,在水浴锅上蒸干。

D.4.2.2 按 D.4.1.2、D.4.1.3、D.4.1.4 的测定步骤进行操作。

D.4.2.3 另取 100 mL 已过滤充分摇匀的澄清锅炉水样注于 250 mL 锥形瓶中,加入 2~3 滴酚酞指示

剂(10 g/L),此时溶液若显红色,则用 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液滴定至恰好无色,记录耗酸体积 V_1 ,然后再加入 2 滴甲基橙指示剂(1 g/L),继续用硫酸标准溶液滴定至橙红色为止,记录第二次耗酸体积 V_2 (不包括 V_1)。

D.4.2.4 溶解固形物含量(RG)按式(D.2)计算:

$$\text{RG} = \frac{m_1 - m_2}{V} \times 1\,000 + 1.06[\text{OH}^-] + 0.517[\text{CO}_3^{2-}] - 0.1 \times q \times 49 \quad \dots\dots(\text{D.2})$$

式中:

RG、 m_1 、 m_2 、 V ——同(D.1)式;

1.06—— OH^- 变成 H_2O 后在蒸发过程中损失质量的换算系数;

$[\text{OH}^-]$ ——水中氢氧化物的含量, $[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \times (V_1 - V_2) \times 17}{100} \times 1\,000$, 单位为毫克每升(mg/L);

0.517—— CO_3^{2-} 变成 HCO_3^- 后在蒸发过程中损失质量的换算系数;

$[\text{CO}_3^{2-}]$ ——水中碳酸盐碱度的含量, $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0.1 \times 2V_2 \times 30}{100} \times 1\,000$, 单位为毫克每升(mg/L);

q ——每升水样加 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液的体积, $q = \frac{V_s}{V} \times 1\,000$ 。

D.4.3 第三种方法测定步骤

D.4.3.1 取一定量充分摇匀的水样(水样体积应使蒸干残留物的称量在 100 mg 左右),加入 20 mL 碳酸钠溶液,逐次注入经烘干至恒重的蒸发皿中,在水浴锅上蒸干。

D.4.3.2 按 D.4.1.2、D.4.1.3、D.4.1.4 的测定步骤进行操作。

D.4.3.3 溶解固形物含量(RG)按式(D.3)计算:

$$\text{RG} = \frac{m_1 - m_2 - 10 \times 20}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots(\text{D.3})$$

式中:

RG、 m_1 、 m_2 、 V ——同(D.1)式;

10——碳酸钠溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

20——加入碳酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL)。

D.5 注意事项

D.5.1 为防止蒸干、烘干过程中落入杂物而影响试验结果,必须在蒸发皿上放置玻璃三角架并加盖表面皿。

D.5.2 测定溶解固形物使用的瓷蒸发皿,可用石英蒸发皿代替。如果不测定灼烧减量,也可以用玻璃蒸发皿代替瓷蒸发皿。

D.6 精密度和准确度

5 个实验室分别测定溶解固形物为 2 655 mg/L 和 3 784 mg/L 的同一水样。

D.6.1 重复性

实验室内相对标准偏差分别为 2.7% 和 2.1%。

D.6.2 再现性

实验室间相对标准偏差分别为 3.9% 和 2.6%。

D.6.3 准确度

加标回收率范围分别为 93.3%~102% 和 92.7%~101%。

附录 E

(规范性附录)

锅水溶解固形物的间接测定

E.1 固导比法

E.1.1 概要

E.1.1.1 溶解固形物的主要成分是可溶解于水的盐类物质。由于溶解于水的盐类物质属于强电解质,在水溶液中基本上都电离成阴、阳离子而具有导电性,而且电导率的大小与其浓度成一定比例关系。根据溶解固形物与电导率的比值(以下简称固导比),只要测定电导率就可近似地间接测定溶解固形物的含量,这种测定方法简称固导比法。

E.1.1.2 由于各种离子在溶液中的迁移速度不一样,其中以 H^+ 最大, OH^- 次之, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 离子相近, HCO_3^- 、 $HSiO_3^-$ 等离子半径较大的一价阴离子为最小。因此,同样浓度的酸、碱、盐溶液电导率相差很大。采用固导比法时,对于酸性或碱性水样,为了消除 H^+ 和 OH^- 的影响,测定电导率时应当预先中和水样。

E.1.1.3 本方法适用于离子组成相对稳定的锅水溶解固形物的测定。对于采用不同水源的锅炉,或者采用除盐水作补给水的锅炉,如果离子组成差异较大,应当分别测定其固导比。

E.1.2 固导比的测定

E.1.2.1 取一系列不同浓度的锅水,分别用 D.4.2 的方法测定溶解固形物的含量。

E.1.2.2 取 50 mL~100 mL 与 E.1.2.1 对应的不同浓度的锅水,分别加入 2~3 滴酚酞指示剂(10 g/L),若显红色,用 $c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=0.1$ mol/L 硫酸标准溶液滴定至恰好无色。再按 GB/T 6908 的方法测定其电导率。

E.1.2.3 用回归方程计算固导比 K_D 。

E.1.3 溶解固形物的测定

E.1.3.1 取 50 mL~100 mL 的锅水,加入 2~3 滴酚酞指示剂(10 g/L),若显红色,用 $c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=0.1$ mol/L 硫酸标准溶液滴定至恰好无色。按 GB/T 6908 的方法测定其电导率 S 。

E.1.3.2 按式(E.1)计算锅水溶解固形物的含量:

$$RG = S \times K_D \quad \dots\dots\dots(E.1)$$

式中:

RG——溶解固形物含量,单位为毫克每升(mg/L);

S——水样在中和酚酞碱度后的电导率,单位为微西门子每厘米($\mu S/cm$);

K_D ——固导比[(mg/L)/($\mu S/cm$)].

E.1.4 注意事项

E.1.4.1 由于水源中各种离子浓度的比例在不同季节时变化较大,固导比也会随之发生改变。因此,应当根据水源水质的变化情况定期校正锅水的固导比。

E.1.4.2 对于同一类天然淡水,以温度 25 °C 时为准,电导率与含盐量大致成比例关系,其比例约为: 1 $\mu S/cm$ 相当于 0.55 mg/L~0.90 mg/L。在其他温度下测定需加以校正,每变化 1 °C 含盐量大约变化 2%。

E.1.4.3 当电解质溶液的浓度不超过 20% 时,电解质溶液的电导率与溶液的浓度成正比,当浓度过高时,电导率反而下降,这是因为电解质溶液的表现离解度下降。因此,一般用各种电解质在无限稀释时的等量电导来计算该溶液的电导率与溶解固形物的关系。

E.1.5 精密度和准确度

分别取溶解固形物含量为 2 482 mg/L 和 3 644 mg/L 的同一水样,5 个实验室分别用 D.4.2 的方

法和 E.1.3 的方法测定溶解固形物,进行比对试验。

E.1.5.1 重复性

实验室内相对标准偏差分别为 2.4% 和 1.6%。

E.1.5.2 再现性

实验室间相对标准偏差分别为 3.7% 和 2.8%。

E.1.5.3 准确度

E.1.3 与 D.4.2 的方法相比对,相对误差范围为 -4.3%~5.7%。

E.2 固氯比法

E.2.1 概要

E.2.1.1 在高温锅水中,氯化物具有不易分解、挥发、沉淀等特性,因此锅水中氯化物的浓度变化往往能够反映出锅水的浓缩倍率。在一定的水质条件下,锅水中的溶解固形物含量与氯离子的含量之比(以下简称固氯比)接近于常数。所以在水源水质变化不大和水处理稳定的情况下,根据溶解固形物与氯离子的比值关系,只要测出氯离子的含量就可近似地间接测得溶解固形物的含量,这个方法简称为固氯比法。

E.2.1.2 本方法适用于氯离子与溶解固形物含量之比值相对稳定的锅水溶解固形物的测定。本方法不适用于以除盐水作补给水的锅炉水溶解固形物的测定。

E.2.2 固氯比的测定

E.2.2.1 取一系列不同浓度的锅水,分别用 D.4.2 的方法测定溶解固形物的含量。

E.2.2.2 取一定体积的与 E.2.2.1 对应的不同浓度的锅水,按 GB/T 15453 或本标准附录 G 的方法分别测定其氯离子(mg/L)。

E.2.2.3 用回归方程计算固氯比 K_L 。

E.2.3 溶解固形物的测定

E.2.3.1 取一定体积的锅水按 GB/T 15453 或本标准附录 G 的方法测定其氯离子(mg/L)。

E.2.3.2 按式(E.2)计算锅水溶解固形物的含量:

$$RG = [Cl^-] \times K_L \quad \dots\dots\dots (E.2)$$

式中:

RG——溶解固形物含量,单位为毫克每升(mg/L);

$[Cl^-]$ ——水样氯离子含量,单位为毫克每升(mg/L);

K_L ——固氯比。

E.2.4 注意事项

E.2.4.1 由于水源水中各种离子浓度的比例在不同季节时变化较大,固氯比也会随之发生改变。因此,应当根据水源水质的变化情况定期校正锅水的固氯比。

E.2.4.2 离子交换器(软水器)再生后,应当将残余的再生剂清洗干净(洗至交换器出水的 Cl^- 与进水 Cl^- 含量基本相同),否则残留的 Cl^- 进入锅内,将会改变锅水的固氯比,影响测定的准确性。

E.2.4.3 采用无机阻垢剂进行加药处理的锅炉,加药量应当尽量均匀,避免加药间隔时间过长或一次性加药量过大而造成固氯比波动大,影响溶解固形物测定的准确性。

E.2.5 精密度和准确度

分别取溶解固形物含量为 2 482 mg/L 和 3 644 mg/L 的同一水样,5 个实验室分别用 D.4.2 的方法和 E.2.3 的方法测定溶解固形物,进行比对试验。

E.2.5.1 重复性

实验室内相对标准偏差分别为 5.3% 和 4.6%。

E.2.5.2 再现性

实验室间相对标准偏差分别为 6.2% 和 5.8%。

E.2.5.3 准确度

E.2.3 与 D.4.2 的方法相比对,相对误差为 7.3% 和 8.4%。

附录 F

(规范性附录)

磷酸盐的测定(磷钼蓝比色法)

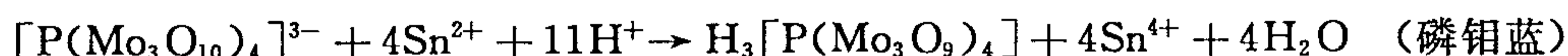
F.1 概要

F.1.1 在 $c(\text{H}^+) = 0.6 \text{ mol/L}$ 的酸度下,磷酸盐与钼酸铵生成磷钼黄,用氯化亚锡还原成磷钼蓝后,与同时配制的标准色进行比色测定。其反应为:

磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼黄:



磷钼黄被氯化亚锡还原成磷钼蓝:



F.1.2 磷钼蓝比色法仅供现场测定,适用于磷酸盐含量为 $2 \text{ mg/L} \sim 50 \text{ mg/L}$ 的水样。

F.2 仪器

具有磨口塞的 25 mL 比色管。

F.3 试剂及其配制

F.3.1 分析实验室用水二级水,符合 GB/T 6682 的规定。

F.3.2 磷酸盐标准溶液(1 mL 含 1.0 mg PO_4^{3-}):称取在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过的磷酸二氢钾(KH_2PO_4) 1.433 g ,溶于少量除盐水中后,稀释至 1000 mL 。

F.3.3 磷酸盐工作溶液(1 mL 含 0.1 mg PO_4^{3-}):取 F.3.2 标准溶液,用二级水准确稀释 10 倍。

F.3.4 钼酸铵-硫酸混合溶液:于 600 mL 二级水中缓慢加入 167 mL 浓硫酸(密度 1.84 g/cm^3),冷却至室温。称取 20 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,研磨后溶于上述硫酸溶液中,用二级水稀释至 1000 mL 。

F.3.5 氯化亚锡甘油溶液(15 g/L):称取 1.5 g 优级纯氯化亚锡于烧杯中,加 20 mL 浓盐酸(密度为 1.19 g/cm^3),加热溶解后,再加 80 mL 纯甘油(丙三醇),搅匀后将溶液转入塑料瓶中备用(此溶液易被氧化,需密封保存,室温下使用期限不应超过 20 天)。

F.4 测定方法

F.4.1 量取 0 mL 、 0.10 mL 、 0.20 mL 、 0.40 mL 、 0.60 mL 、 0.80 mL 、 1.00 mL 、 1.50 mL 、 2.00 mL 、 2.50 mL 磷酸盐工作溶液(1 mL 含 0.1 mg PO_4^{3-})以及 5 mL 水样,分别注入一组比色管中,用二级水稀释至约 20 mL ,摇匀。

F.4.2 在上述比色管中各加入 2.5 mL 钼酸铵-硫酸混合溶液,用二级水稀释至刻度,摇匀。

F.4.3 在每支比色管中加入 $2 \sim 3$ 滴氯化亚锡甘油(15 g/L)溶液,摇匀,待 2 min 后进行比色。

F.4.4 水样中磷酸根(PO_4^{3-})的含量按式(F.1)计算:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{0.1 \times V_1}{V_s} \times 1000 = \frac{V_1}{V_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{F.1})$$

式中:

$[\text{PO}_4^{3-}]$ ——磷酸根含量,单位为毫克每升(mg/L);

0.1——磷酸盐工作溶液的浓度, 1 mL 含 0.1 mg PO_4^{3-} ;

V_1 ——与水样颜色相当的标准色溶液中加入的磷酸盐工作溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_s ——水样的体积,单位为毫升(mL)。

F.5 测定水样时注意事项

F.5.1 水样与标准色应当同时配制显色。

F.5.2 为加快水样显色速度,以及避免硅酸盐干扰,显色时水样的酸度(H^+)应维持在 0.6 mol/L。

F.5.3 水样混浊时应过滤后测定,磷酸盐的含量不在 2 mg/L~50 mg/L 时,应当酌情增加或减少水样量。

F.6 允许差

磷酸盐测定的允许差见表 F.1。

表 F.1 磷酸盐测定的允许差

磷酸盐范围/(mg/L)	实验室内允许差/(mg/L)	实验室间允许差/(mg/L)
0~10	0.6	1.4
>10~20	1.0	2.6
>20~40	1.8	3.8

附录 G

(规范性附录)

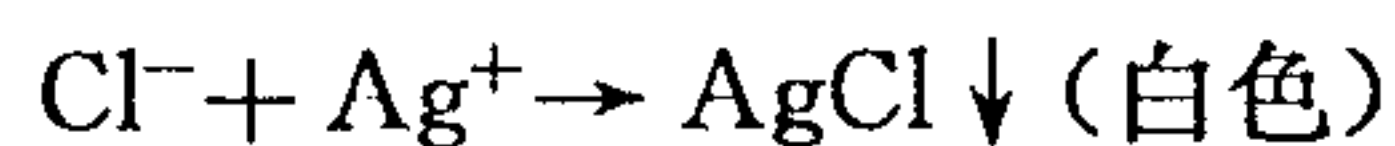
氯化物的测定(硫氰酸铵滴定法)

G.1 概要

G.1.1 适用于测定氯化物含量为 5 mg/L~100 mg/L 的水样,高于此范围的水样经稀释后可以扩大其测定范围。

G.1.2 在酸性条件下($\text{pH} \leq 1$),溶液中碳酸盐、亚硫酸盐、正磷酸盐、聚磷酸盐、聚羧酸盐和有机膦酸盐等干扰物质不能与 Ag^+ 发生反应,而 Cl^- 仍能与 Ag^+ 生成沉淀。

被测水样用硝酸酸化后,再加入过量的硝酸银(AgNO_3)标准溶液,使 Cl^- 全部与 Ag^+ 生成氯化银(AgCl)沉淀,过量的 Ag^+ 用硫氰酸铵(NH_4SCN)标准溶液返滴定,选择铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 作指示剂,当到达滴定终点时, SCN^- 与 Fe^{3+} 生成红色络合物,使溶液变色,即为滴定终点。



在过量的硝酸银(AgNO_3)标准溶液体积中,扣除等量消耗的 SCN^- 的量,即可计算出水中 Cl^- 的含量。

G.1.3 适用于含有碳酸盐、亚硫酸盐、正磷酸盐、聚磷酸盐、聚羧酸盐和有机膦酸盐等干扰物质的锅水氯化物的测定。

G.2 试剂

G.2.1 分析实验室用水二级水,符合 GB/T 6682 的规定。

G.2.2 铬酸钾指示剂(100 g/L):称取 10 g 铬酸钾,溶于二级水,并稀释至 100 mL。

G.2.3 氯化钠标准溶液(1 mL 含 1.0 mg Cl^-):准确称取于 500 °C~600 °C 高温炉中灼烧至恒重的基准氯化钠试剂 1.648 g,先溶于少量二级水中,然后稀释至 1 000 mL。

G.2.4 硝酸银标准溶液(1 mL 相当于 1.0 mg Cl^-)。

G.2.4.1 硝酸银标准溶液的配制

称取 5.0 g 硝酸银溶于 1 000 ml 二级水,贮存于棕色瓶中。

G.2.4.2 硝酸银标准溶液的标定

于三个锥形瓶中,用移液管分别注入 10.00 mL 氯化钠标准溶液,再各加入 90 mL 二级水及 1.0 mL 铬酸钾指示剂,均用硝酸银标准溶液(盛于棕色滴定管中)滴定至橙色,分别记录硝酸银标准溶液的消耗量 V ,以平均值计算,但三个平行试验数值间的相对误差应小于 0.25%。另取 100 mL 二级水作空白试验,除不加氯化钠标准溶液外,其他步骤同上,记录硝酸银标准溶液的消耗量 V_1 。

硝酸银标准溶液的滴定度(T)按式(G.1)计算:

$$T = \frac{10 \times 1.0}{V - V_1} \dots\dots\dots (\text{G.1})$$

式中:

T ——硝酸银标准溶液滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——氯化钠标准溶液消耗硝酸银标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL);

10——氯化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

1.0——氯化钠标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

G.2.4.3 硝酸银标准溶液浓度的调整

将硝酸银溶液浓度调整为 1 mL 相当于 1.0 mg Cl^- 的标准溶液。二级水加入量按式(G.2)计算:

$$\Delta L = L \left(\frac{T-1.0}{1.0} \right) = L \times (T-1.0) \dots\dots\dots (G.2)$$

式中:

ΔL ——调整硝酸银溶液浓度所需二级水加入量,单位为毫升(mL);

L ——配制的硝酸银溶液经标定后剩余的体积,单位为毫升(mL);

T ——硝酸银溶液标定的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

1.0——硝酸银溶液调整后的滴定度,1 mL 相当于 1.0 mg Cl^- 。

G.2.5 分析纯浓硝酸溶液

G.2.6 铁铵矾指示剂(100 g/L):称取 10 g 铁铵矾,溶于二级水,并稀释至 100 mL。

G.2.7 硫氰酸铵标准溶液(1 mL 相当于 1.0 mg Cl^-)配制与标定。

G.2.7.1 硫氰酸铵溶液的配制

称取 2.3 g 硫氰酸铵(NH_4SCN)溶于 1 000 mL 二级水中。

G.2.7.2 硫氰酸铵溶液的标定

在三个锥形瓶中,用移液管分别注入 10.00 mL AgNO_3 标准溶液,再各加 90 mL 二级水及 1.0 mL 铁铵矾指示剂(100 g/L),均用硫氰酸铵溶液(NH_4SCN)滴定至红色,记录硫氰酸铵溶液消耗体积 V_1 。同时另取 100 mL 二级水做空白试验,记录空白试验硫氰酸铵溶液消耗体积 V_0 。硫氰酸铵溶液滴定度 T_1 按式(G.3)计算:

$$T_1 = \frac{10 \times 1.0}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (G.3)$$

式中:

T_1 ——硫氰酸铵溶液滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——硝酸银标准溶液消耗硫氰酸铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗硫氰酸铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

10——硝酸银标准溶液的体积为 10 mL;

1.0——硝酸银标准溶液的滴定度,1 mL 相当于 1.0 mg Cl^- 。

G.2.7.3 硫氰酸铵溶液浓度的调整

硫氰酸铵标准溶液的浓度一定要与硝酸银标准溶液浓度相同,若标定结果 T_1 大于 1.0 mg/mL,可按式(G.4)计算添加二级水,使硫氰酸铵溶液的滴定度调整为 1 mL 相当于 1.0 mg Cl^- 的标准溶液:

$$\Delta V = V \left(\frac{T_1-1.0}{1.0} \right) = V(T_1-1.0) \dots\dots\dots (G.4)$$

式中:

ΔV ——调整硫氰酸铵溶液浓度所需二级水添加量,单位为毫升(mL);

V ——配制的硫氰酸铵溶液经标定后剩余的体积,单位为毫升(mL);

T_1 ——硫氰酸铵溶液标定的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

1.0——硫氰酸铵溶液调整后的滴定度,1 mL 相当于 1.0 mg Cl^- 。

G.3 测定方法

G.3.1 准确吸取 100 mL 水样置于 250 mL 锥形瓶中,加 1 mL 分析纯浓硝酸溶液,使水样 pH 值 ≤ 1 。加入硝酸银标准溶液 15.0 mL,摇匀,加入 1.0 mL 铁铵矾指示剂(100 g/L),用硫氰酸铵标准溶液快速滴定至红色,记录硫氰酸铵标准溶液消耗体积 a 。同时做空白试验,记录空白试验硫氰酸铵标准溶液消耗体积 b 。

G.3.2 水样中氯化物(以 Cl^- 计)含量按式(G.5)计算:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(2V_{\text{Ag}^+} - a - b) \times T_1}{V_s} \times 1\,000 \dots\dots\dots (G.5)$$

式中:

$[\text{Cl}^-]$ ——水样中氯离子含量,单位为毫克每升(mg/L);

- V_{Ag^+} ——硝酸银标准溶液加入的体积,单位为毫升(mL);
 a ——滴定水样时消耗硫氰酸铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 b ——空白试验时消耗硫氰酸铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 T_1 ——硫氰酸铵标准溶液的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 V_s ——水样体积,单位为毫升(mL)。

G.4 测定水样时注意事项

G.4.1 水样体积的控制

由于铁铵矾指示剂法测定 Cl^- 采用的是返滴定法,溶液被酸化后,加入 AgNO_3 的量应比被测溶液中 Cl^- 的含量要略高,否则就无法进行返滴定。当水样中氯离子含量大于 100 mg/L 时,应当按表 G.1 中规定的体积吸取水样,用二级水稀释至 100 mL 后测定。

表 G.1 氯化物的含量和取水样体积

水样中 Cl^- 含量/(mg/L)	101~200	201~400	401~1 000
取水样体积/mL	50	25	10

G.4.2 被测溶液 pH 值的控制

被测溶液 pH 值 ≤ 1 时,溶液中碳酸盐、亚硫酸盐、正磷酸盐、聚磷酸盐、聚羧酸盐和有机膦酸盐等干扰物质不与 Ag^+ 发生反应。不同的水样碱度、pH 值差别较大,因此测定前加 HNO_3 酸化时, HNO_3 的加入量应以被测溶液 pH 值 ≤ 1 为准。

G.4.3 标准溶液浓度的控制

如水样中氯离子含量小于 5 mg/L 时,可将硝酸银和硫氰酸铵标准溶液稀释使用,但稀释后的这两种标准溶液的滴定度一定要相同。

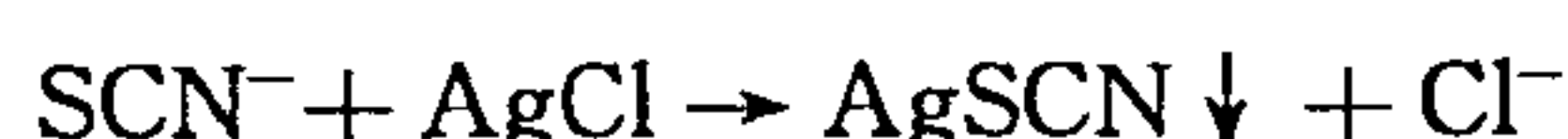
G.4.4 对于混浊水样,应当事先进行过滤。

G.4.5 防止沉淀吸附的影响

加入过量的 AgNO_3 标准溶液后,产生的 AgCl 沉淀容易吸附溶液中的 Cl^- ,应充分摇动,使 Ag^+ 与 Cl^- 进行定量反应,防止测定结果产生负误差。

G.4.6 防止 AgCl 沉淀转化成 AgSCN 产生的误差

由于 AgCl 的溶度积比 AgSCN 的大,在滴定接近化学计量点时, SCN^- 可能与 AgCl 发生反应从而引进误差,其反应式如下:



但因这种沉淀转化缓慢,影响不大,如果分析要求不是太高,可在接近终点时,快速滴定,摇动不要太剧烈来消除影响,即可基本消除其造成的负误差。

若分析要求很高,则可通过先将 AgCl 沉淀进行过滤,然后再用 SCN^- 返滴定,或者加入硝基苯在 AgCl 沉淀表面覆盖一层有机溶剂,阻止 SCN^- 与 AgCl 发生沉淀转化反应。

G.5 准确度

4 个实验室分别测定含氯化物 398.3 mg/L 的标准混合水样结果如下:

G.5.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 0.3%。

G.5.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 1.5%。

G.5.3 准确度

相对误差为 -0.75%。

加标回收率为 99.25% \pm 0.5%。

附 录 H
(规范性附录)
碱度的测定(酸碱滴定法)

H.1 概要

H.1.1 水的碱度是指水中含有能接受氢离子的物质的量,例如氢氧根、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐、硅酸盐、硅酸氢盐、亚硫酸盐、腐殖酸盐和氨等,都是水中常见的碱性物质,它们都能与酸进行反应。因此,选用适宜的指示剂,以酸的标准溶液对它们进行滴定,便可测出水中碱度的含量。

H.1.2 碱度可分为酚酞碱度和全碱度两种。酚酞碱度是以酚酞作指示剂时所测出的量,滴定终点的 pH 值为 8.3。全碱度是以甲基橙作指示剂时测出的量,滴定终点的 pH 值为 4.2。若碱度很小时,全碱度宜以甲基红-亚甲基蓝作指示剂,滴定终点的 pH 值为 5.0。

H.1.3 本试验方法有两种:第一种方法适用于测定碱度较大的水样,如锅水、澄清水、冷却水、生水等,单位用毫摩尔每升(mmol/L)表示;第二种方法适用于测定碱度小于 0.5 mmol/L 的水样,如凝结水、除盐水等,单位用微摩尔每升($\mu\text{mol/L}$)表示。

H.2 试剂

H.2.1 酚酞指示剂(10 g/L,以乙醇为溶剂),配制方法见 GB/T 603。

H.2.2 甲基橙指示剂(1 g/L),配制方法见 GB/T 603。

H.2.3 甲基红-亚甲基蓝指示剂,配制方法见 GB/T 603。

H.2.4 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.100\ 0\ \text{mol/L}$ 硫酸标准溶液的配制和标定方法见 GB/T 601。

将 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.100\ 0\ \text{mol/L}$ 硫酸标准溶液,分别用二级水稀释至 2 倍和 10 倍即可制得 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.050\ 0\ \text{mol/L}$ 和 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.010\ 0\ \text{mol/L}$ 的硫酸标准溶液,不必再标定。

H.3 仪器

H.3.1 25 mL 酸式滴定管。

H.3.2 5 mL 或 10 mL 微量滴定管。

H.3.3 250 mL 锥形瓶。

H.3.4 100 mL 移液管。

H.4 测定方法

H.4.1 碱度大于或等于 0.5 mmol/L 水样的测定方法(如锅水、化学净水、冷却水、生水等)

取 100 mL 被测透明水样注于 250 mL 锥形瓶中,加入 2~3 滴酚酞指示剂,此时溶液若显红色,则用 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.050\ 0\ \text{mol/L}$ 或 $0.100\ 0\ \text{mol/L}$ 硫酸标准溶液滴定至恰好无色,记录消耗酸体积 V_1 ,然后再加入 2 滴甲基橙指示剂,继续用硫酸标准溶液滴定至橙红色为止,记录第二次消耗酸体积 V_2 (不包括 V_1)。

H.4.2 碱度小于 0.5 mmol/L 水样的测定方法(如凝结水、除盐水等)

取 100 mL 透明水样,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 2~3 滴酚酞指示剂,此时溶液若显红色,则用微量滴定管用 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.010\ 0\ \text{mol/L}$ 标准溶液滴定至恰好无色,记录消耗酸体积 V_1 ,然后再加入 2 滴甲

基红-亚甲基蓝指示剂,再用硫酸标准溶液滴定,溶液由绿色变为紫色,记录消耗酸体积 V_2 (不包括 V_1)。

H. 4.3 无酚酞碱度时的测定方法

上述两种方法,若加酚酞指示剂后溶液不显红色,可直接加甲基橙或甲基红-亚甲基蓝指示剂,用硫酸标准溶液滴定,记录消耗酸体积 V_2 。

H. 4.4 碱度的计算

上述被测定水样的酚酞碱度 JD_P 、全碱度 JD 按式(H. 1)、式(H. 2)计算:

$$JD_P = \frac{c(\frac{1}{2}H_2SO_4) \times V_1}{V_s} \times 10^3 \dots\dots\dots(H. 1)$$

$$JD = \frac{c(\frac{1}{2}H_2SO_4) \times (V_1 + V_2)}{V_s} \times 10^3 \dots\dots\dots(H. 2)$$

式中:

JD_P ——酚酞碱度,单位为毫摩尔每升(mmol/L);

JD ——全碱度,单位为毫摩尔每升(mmol/L);

$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$ ——硫酸标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——第一次终点硫酸标准溶液消耗的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——第二次终点硫酸标准溶液消耗的体积,单位为毫升(mL);

V_s ——水样体积,单位为毫升(mL)。

H. 5 注意事项

H. 5.1 碱度的计量单位为一价基本单元物质的量的浓度。

H. 5.2 残余氯(Cl_2)的影响

若水样残余氯大于 1 mg/L 时,会影响指示剂的颜色,可加入 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液 1~2 滴,以消除干扰。

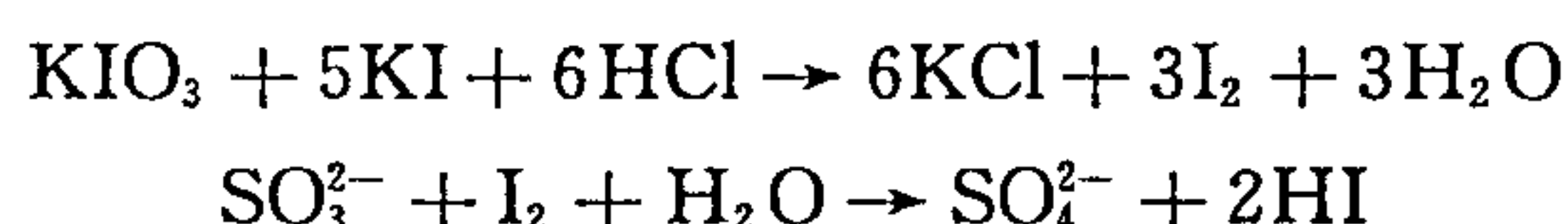
H. 5.3 乙醇酸性的影响

配制酚酞指示剂时,为了避免乙醇 pH 值较低的影响,配置好的酚酞指示剂,应用 0.05 mol/L NaOH 溶液中和至刚好见稳定的微红色。

附 录 I
(规范性附录)
亚硫酸盐的测定(碘量法)

I.1 概要

I.1.1 在酸性溶液中,碘酸钾-碘化钾作用后析出的游离碘,将水中的亚硫酸盐氧化成为硫酸盐,过量的碘与淀粉作用呈现蓝色即为终点。其反应为:



I.1.2 此法适用于亚硫酸盐含量大于 1 mg/L 的水样。

I.2 试剂及配制

I.2.1 分析实验室用水二级水,符合 GB/T 6682 的规定。

I.2.2 碘酸钾-碘化钾标准溶液(1 mL 相当于 1.0 mg SO_3^{2-});依次精确称取优级纯碘酸钾(KIO_3) 0.8918 g、碘化钾 7 g、碳酸氢钠 0.5 g,用二级水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度。

I.2.3 淀粉指示液(10 g/L),配制方法见 GB/T 603。

I.2.4 盐酸溶液(1+1)。

I.3 测定方法

I.3.1 取 100 mL 水样注于锥形瓶中,加 1 mL 淀粉指示剂和 1 mL 盐酸溶液(1+1)。

I.3.2 摇匀后,用碘酸钾-碘化钾标准溶液滴定至微蓝色,即为滴定终点。记录消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积(V_1)。

I.3.3 在测定水样的同时,进行空白试验,作空白试验时记录消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积(V_2)。水中亚硫酸盐含量按式(I.1)计算:

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{(V_1 - V_2) \times 1.0}{V_s} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(\text{I.1})$$

式中:

$[\text{SO}_3^{2-}]$ ——亚硫酸盐含量,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——水样消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

1.0——碘酸钾-碘化钾标准溶液滴定度,1 mL 相当于 1.0 mg SO_3^{2-} ;

V_s ——水样的体积,单位为毫升(mL)。

I.4 注意事项

I.4.1 在取样和进行滴定时均应迅速,以减少亚硫酸盐的氧化。

I.4.2 水样温度不可过高,以免影响淀粉指示剂的灵敏度而使结果偏高。

I.4.3 为了保证水样不受污染,取样瓶、烧杯等玻璃器皿,使用前均应用盐酸(1+1)煮洗。