

冷却水分析和试验方法

中国石油化工总公司 生产部
发展部

《冷却水分析和试验方法》目录

第一章 水质与污垢分析方法

一、冷却水化学处理水质与污垢分析方法一般规定

二、冷却水化学处理水质污垢方法

101 pH值的测定——玻璃电极法

102 电导率的测定——电导仪法

103 浊度的测定——分光光度法

104 水温的测定——温度计法

105 总固体含量的测定——重量法

106 总溶解固体含量的测定——重量法

107 悬浮物的测定

甲 差减法

乙 重量法

108 金属离子的测定——火焰原子吸收分光光度法

109 钾离子的测定

甲 火焰光度法

乙 火焰原子吸收分光光度法

110 总硬度的测定——EDTA 滴定法

111 钙离子的测定

甲 EDTA 滴定法

乙 火焰原子吸收分光光度法

112 镁离子的测定

甲 差减法

乙 火焰原子吸收分光光度法

113 锌离子的测定

甲 EDTA 滴定法

乙 火焰原子吸收分光光度法

丙 锌试剂分光光度法

114 总铁离子的测定

甲 邻菲罗啉分光光度法

乙 火焰原子吸收分光光度法

丙 磺基水杨酸分光光度法

115 铝离子的测定——8-羟基喹啉分光光度法

116 铜离子的测定

甲 新铜试剂分光光度法

乙 火焰原子吸收分光光度法

117 铵离子的测定

甲 纳氏试剂分光光度法

乙 氨气敏电极法

118 氯离子的测定

甲 硝酸汞滴定法

乙 硝酸银滴定法

丙 离子色谱法

- 119 亚硝酸根的测定
 - 甲 格里斯试剂分光光度法
 - 乙 紫外分光光度法
 - 120 硝酸根的测定
 - 甲 离子选择电极法
 - 乙 离子色谱法
 - 丙 二磺酸酚分光光度法
 - 121 碱度的测定
 - 甲 指示剂法
 - 乙 电位法
 - 122 硫酸根的测定
 - 甲 重量法
 - 乙 EDTA 滴定法
 - 丙 离子色谱法
 - 123 硫化物的测定——亚甲基兰分光光度法
 - 124 正磷酸盐的测定——钼酸铵分光光度法
 - 125 总无机磷酸盐的测定——钼酸铵分光光度法
 - 126 总磷酸盐的测定——钼酸铵分光光度法
 - 127 游离性余氯的测定
 - 甲 DPD 分光光度法
 - 乙 邻联甲苯胺比色法
 - 128 游离性余氯的测定
 - 甲 DPD 分光光度法
 - 乙 邻联甲苯胺比色法
 - 129 巯基苯并噻唑 (MBT) 的测定——紫外分光光度法
 - 130 油含量的测定
 - 甲 红外分光光度法
 - 乙 紫外分光光度法
 - 131 化学需氧量的测定——高锰酸钾氧化法
 - 132 可溶性二氧化硅测定法——硅钼黄分光光度法
- 三、冷却水化学处理污垢分析方法
- 133 污垢组份的测定
 - 1. 试样采集和预处理
 - 2. 灼烧减量的测定 (重量法)
 - 3. 酸不溶物的测定
 - 4. 氧化钙和氧化镁含量的测定 (EDTA 滴定法)
 - 5. 三氧化二铁含量的测定 (EDTA 滴定法)
 - 6. 三氧化二铝含量的测定 (EDTA 滴定法)
 - 7. 氧化锌含量的测定 (EDTA 滴定法)
 - 8. 氧化铜含量的测定 (BCO 分光光度法)
 - 9. 五氧化二磷含量的测定 (抗坏血酸法)

第一章 水质与污垢分析方法

一、冷却水化学处理水质与污垢分析方法一般规定

本规定适用于“冷却水化学处理水质与污垢分析方法”中各方法。在制定和执行“冷却水化学处理水质与污垢分析方法”时应遵守本规定。

1. 方法中所列试剂，除特殊规定外，均指符合国家标准（GB）或专业标准（部标准）的分析纯试剂，作基准者应采用基准试剂。

2. 方法中所用的水，除另有规定外，均系指蒸馏水或同等级纯度水。

3. 方法中所用的溶液，除另有说明外，均系指水溶液。

4. 由固体试剂配制的非标准溶液均以%（m/V）表示，即称取一定量的固体试剂溶于溶剂中，并以同一溶剂稀释至100mL混匀而成。

5. 由液体试剂配制的稀水溶液，均应以浓溶液的体积加水的体积表示，如1+3硫酸溶液系指1体积浓硫酸加到3体积的水中混合配制而成。

6. 方法中所载“在水浴上加热”，除另有规定外，系指在沸腾的水浴上加热。

7. 方法中所载的“灼烧或烘干至恒重”如无特殊说明，均系指灼烧或烘干，并于干燥器中冷却至室温后称重，重复进行至最后两次称量之差不大于0.0003g，即为恒重，取最后一次重量作为计算依据。

8. 方法中所载的“干过滤”，系指用干滤纸、干漏斗将溶液过滤，滤液收集于干燥容器中，干过滤均应弃去初滤液。

9. 当方法中所表示的数量前标有“约”时，系指方法中所记载的量为近似值或用简易的计量器具所量取的量。

10. 当方法中有称准至××××时，系指准确到方法中所要求的精度。

11. 方法中有的项目并列两个以上分析方法，可根据水质含量范围和具体条件选用。

二、冷却水化学处理水质分析方法

101 pH 值的测定——玻璃电极法

本方法适用于循环冷却水和天然水中 pH 值的测定。

1. 原理

pH 值由测量电池的电动势而得。该电池通常由饱和甘汞电极为参比电极，玻璃电极为指示电极，在 25℃ 时，溶液每变化 1 个 pH 单位，电位差改变 59.16mV，据此在酸度计上直接以 pH 的读数表示。

2. 试剂

2.1 重量蒸馏水。

经煮沸冷却，电导率小于 $2\mu\text{ S/cm}$ 。

2.2 pH 值标准溶液

2.2.1 pH 值标准溶液的配制见表 1-1。

表 1-1 pH 值标准溶液的配制

名称	成份及浓度	25℃ 的 pH	每 1000mL 25℃ 水溶液所需药品质量
邻苯二甲酸标准溶液	0.05mol/L 苯二甲酸氢钾	4.008	10.21g $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$
中性磷酸盐标准溶液	0.025mol/L 磷酸二氢钾 0.025mol/L 磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH_2PO_4 + 3.533g Na_2HPO_4
硼酸盐标准溶液	0.01mol/L 十水硼酸钠	9.180	3.80g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
碳酸盐标准溶液	0.025mol/L 碳酸氢钠 0.025mol/L 碳酸钠	10.012	2.092g NaHCO_3 + 2.640g Na_2CO_3

2.2.2 磷酸二氢钾和磷酸氢二钠用前应在 100~105℃ 下烘干两小时。

2.2.3 若采用市售的经计量单位检定合格的袋装 pH 值标准物质，可按说明书配制。

2.2.4 配好的溶液贮存于聚乙烯瓶中，有效期为一个月。不同温度下标准溶液 pH 值见表 1-2。

表 1-2 标准 pH 值

温度 ℃	标准溶液			
	邻苯二甲酸	中性磷酸盐	硼酸盐	碳酸盐
0	4.003	6.984	9.464	10.317
5	3.999	6.951	9.395	10.245
10	3.998	6.923	9.332	10.179
15	3.999	6.900	9.276	10.118
20	4.002	6.881	9.225	10.062
25	4.008	6.865	9.180	10.012
30	4.015	6.853	9.139	9.966
35	4.024	6.844	9.102	9.925
40	4.035	6.838	9.068	9.889
45	4.047	6.834	9.038	9.856

3. 仪器

- 3.1 酸度计：0~14 pH 单位，最小分度值 ≤ 0.1 pH 单位。
- 3.2 饱和甘汞电极。
- 3.3 pH 玻璃电极。
- 3.4 磁力搅拌器：搅拌棒用玻璃或塑料密封。

4. 分析步骤

4.1 按仪器使用说明书仔细调试仪器，并预热半小时。

4.2 定位。

4.2.1 单点定位：

选择一种与被测水样 pH 值接近的 pH 标准溶液。定位前电极用水冲洗三次，并用滤纸把电极上附着的水吸干。

将电极移入 pH 标准溶液中。根据溶液温度进行温度补偿，用电磁搅拌器搅拌 30 秒后，按下读数开关，用定位旋钮将指针调整到该标准溶液温度下的 pH 值。

4.2.2 双点定位：

选择两个 pH 标准溶液，用其中低 pH 标准溶液，按单点定位法进行定位，然后用水将电极冲洗三次，用滤纸将水吸干，再将电极移入高 pH 标准溶液中，按下读数开关，指针应指示在该标准溶液的标准 pH 值。若偏差大于 0.1pH 单位，反复用上述两个标准溶液进行定位，直到两个标准溶液均显示标准值或偏差不大于 0.1pH 单位为止。

若经反复调整，两个 pH 值的偏差始终大于 0.1pH 单位时，说明仪器或电极已有故障，应进行排除。

双点定位应经常进行。

4.3 水样的测定

定位后，用水样将电极冲洗三次，移入盛有约 40mL 水样的塑料烧杯中，用电磁搅拌器搅拌 30 秒后，按下读数开关，读取 pH 值。

水样温度应与标准溶液温度基本一致。

5. 注释

- 5.1 水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高的含盐量均不干扰测定。
- 5.2 因温度影响电极电位和水的电离平衡，故调节仪器的温度补偿应与溶液的温度一致，并使被测样品与校正仪器用的标准溶液温度误差在 1℃ 之间。
- 5.3 新使用的玻璃电极应在蒸馏水中浸泡 24 小时进行活化。
- 5.4 玻璃电极暂不用时，应浸泡在水中。
- 5.5 玻璃电极和甘汞电极内不得有气泡，以防断路。
- 5.6 甘汞电极中的饱和氯化钾溶液的液面必须高出汞体，在室温下应有少许氯化钾晶体存在，以保证氯化钾溶液饱和。
- 5.7 玻璃电极受污染时，可用稀盐酸或丙酮清洗，禁用乙醇、洗涤剂清洗，清洗后的电极用水浸泡 24 小时。

6. 允许差

平行测定两结果之差不大于 0.1pH 单位。

7. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值作为水样的 pH 值。

102 电导率的测定——电导仪法

本方法适用于循环冷却水和天然水中电导率的确定。

1. 原理

电导度(S)是用来表示水中离解成分的导电性能,它是水溶液电阻的倒数。它与水中总离解成份的总浓度、离子价数、各种离子的相对浓度、迁移度、温度等条件有关。

电导率(K)为距离 1cm, 截面积 1cm^2 的二个电极之间介质的电阻倒数。

一般电极均不能直接实现上述要求,故需用已知电导率的氯化钾标准溶液测定电极常数 Q。

水样的电导率应用电导仪在恒定的温度下直接测定溶液的电导度,乘上该电极的电极常数而测量的。

$$K=Q \cdot S$$

式中: K——电导率, 微西门子 / 厘米;

Q——电极常数;

S——电导度, 微西门子。

2. 试剂

2.1 0.01mol/L 氯化钾标准溶液

称取经 500~600℃灼烧至恒重的氯化钾(KCl)基准试剂 0.7456g, 溶于新煮沸放冷的去离子水中。移入 1000mL 容量瓶中, 以去离子水稀释至刻度, 摇匀, 贮于塑料瓶中。

3. 仪器

3.1 电导仪: DDS-11 型或其它型号。

3.2 光亮电极。

3.3 铂黑电极。

3.4 超级恒温器: CS-501 型或其它型号。

4. 分析步骤

4.1 电极常数的测定

4.1.1 取 0.01mol/L 氯化钾标准溶液约 40mL 四份, 分别放入 50mL 塑料杯中, 将烧杯放入恒温器中, 使溶液温度恒定在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

4.1.2 按仪器使用说明书接好电极并预热半小时后校正零点和满度。

4.1.3 用前三个温度已恒定的氯化钾标准溶液浸泡并冲洗电极, 用第四个温度已恒定在 25°C 的氯化钾标准溶液测其电导 S, 查附表得知 25°C 时 0.01mol/L 氯化钾标准溶液电导率 $K=1413 \mu\text{s/cm}$, 代入公式:

$$Q = \frac{K}{S}$$

式中: K——溶液的电导率;

Q——电极常数;

S——溶液电导度。

4.2 水样的测定

取约 40mL 水样于 50mL 塑料烧杯中, 放入恒温器内, 待水样温度达到 25°C 时, 将事先用水样淋洗数次的电极放入水样中, 测其电导度, 代入下式计算电导率。

5. 分析结果计算

25°C 时, 水样的电导率 K (微西门子/厘米), 按下式计算:

$$K=Q \cdot S$$

式中: Q——电极常数;

S—— 25°C 时水样的电导度, 微西门子。

若没有温度控制，可测量水样温度，按下列公式将测量的电导率换算为 25℃时的电导率：

$$K_{25} = \frac{Kt}{1 + 0.022(t - 25)}$$

式中：t——水样的温度，℃；

Kt ——t℃时水样的电导率，微西门子 / 厘米；

K₂₅ ——25℃时水样的电导率，微西门子 / 厘米。

6. 注释

6.1 仪器操作严格按说明书进行。

6.2 铂电极不用时，应浸在水中。

6.3 在同一介质中，比电导随温度变化而变化，每差 1℃，比电导差 2.2%，所以试样应保持恒定温度。

7. 允许差

平行测定两结果之差，不大于较小值的 1%。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值作为水样的电导率。

附表：氯化钾溶液的电导率

浓度 温度℃	1N	0.1N	0.01N	0.02N
1	0.06713	0.00736	0.000800	0.001566
2	0.06886	0.00757	0.000824	0.001612
3	0.07061	0.00779	0.000848	0.001659
4	0.07237	0.00800	0.000872	0.001705
5	0.07414	0.00822	0.000896	0.001752
6	0.07593	0.00844	0.000921	0.001800
7	0.07773	0.00866	0.000945	0.001848
8	0.07954	0.00888	0.000970	0.001896
9	0.08136	0.00911	0.000995	0.001954
10	0.08319	0.00933	0.001020	0.001994
11	0.08504	0.00956	0.001045	0.002043
12	0.08389	0.00979	0.001070	0.002093
13	0.08876	0.01002	0.001095	0.002142
14	0.09068	0.01025	0.001121	0.002193
15	0.09252	0.01048	0.001147	0.002243
16	0.09441	0.01072	0.001173	0.002294
17	0.09631	0.01095	0.001199	0.002345
18	0.09822	0.01119	0.001225	0.002397
19	0.10014	0.01143	0.001251	0.002449
20	0.10207	0.01167	0.001278	0.002501
21	0.10400	0.01191	0.001305	0.002553
22	0.10554	0.01215	0.001332	0.002606
23	0.10789	0.01239	0.001359	0.002659
24	0.10984	0.01264	0.001386	0.002712
24	0.11180	0.01288	0.001413	0.002765
26	0.11877	0.01313	0.001441	0.002819
27	0.11574	0.01337	0.001468	0.002873
28		0.01362	0.001496	0.002927
29		0.01387	0.001524	0.002981
30		0.01412	0.001552	0.003036
31		0.01437	0.001581	0.003091
32		0.01462	0.001609	0.003146
33		0.01488	0.001638	0.003201
34		0.01513	0.001667	0.003256
35		0.01539		0.003312
36		0.01564		0.003368

103 浊度的测定——分光光度法

本方法适用于循环冷却水中浊度的测定，其范围 0~45mg/L。

1. 原理

六次甲基四胺与硫酸肼二者之间能定量地缔合为不溶于水的大分子盐类混悬液，本方法系以此混悬液作为浊度标准，用分光光度法测定。

2. 试剂

2.1 标准浊度贮备液

2.1.1 溶液 A 称取 1.0000g 硫酸肼 $[(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4]$ 用水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

2.1.2 溶液 B 称取 10.000g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ ，用水溶解，移入 100mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

2.1.3 吸取 25.0mL 溶液 A 和 25.0mL 溶液 B，移入 500mL 容量中，摇匀后，在 25 ± 3 °C 静置 24 小时，然后稀释至刻度，摇匀。此混悬液的浊度为 400mg/L，此溶液可使用 1 个月。

2.2 标准浊度混悬液

吸取 50mL 上述贮备液于 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此标准浊度混悬液为 100mg/L。

3. 仪器

3.1 分光光度计

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别取 100mg/L 混悬液 2.5,5.0,7.5,10.0,12.5,15.0,17.5,20.0,22.5mL 于 9 只 50mL 比色管中，用水稀释至刻度，摇匀。以上各液的浊度分别为 5,10,15,20,25,30,35,40,45mg/L。在分光光度计上于 420nm 处，用 3cm 比色皿，以水作参比，测定上述各溶液的吸光度，以吸光度为纵坐标，以浊度为横坐标，绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

取摇匀未经过滤的水样，置于 3cm 比色皿中，以蒸馏水作参比，在与标准曲线相同的条件下测其吸光度，在标准曲线上查得相应的水样浊度。

5. 注释

当循环冷却水有较大的色度时，应将水样用定量慢速滤纸过滤，然后测定过滤后水样的吸光度，结果以未过滤水样测定值减去过滤后水样测定值，即为被测水样的混浊度。

6. 结果表示

以一次测定结果为水样的浊度。

104 水温的测定——温度计法

本方法适用于循环冷却水水温的测定。

1. 原理

用玻璃水银温度计或输水管线上的玻璃套管温度计测量水温。

2. 仪器

2.1 玻璃水银温度计或玻璃套管温度计 0~50℃或者 0~100℃，分度值 0.1℃。

3. 分析步骤

3.1 温度计校正

将所用温度计送厂级标准计量检定单位进行校正。

3.2 水温的测定

方法 1：玻璃套管温度计可装在现场输水管线上直接读取。

方法 2：玻璃水银温度计，将温度计架在采样器上，采取水样时，使温度计在水样中浸泡足够时间，当温度达到平衡时，读取温度示值 A。

4. 分析结果的计算

水样的温度为 X（摄氏度），按下式计算：

$$X = A + \Delta t$$

式中：A——温度读数，摄氏度；

Δt ——温度计校正值，摄氏度。

5. 允许差

以一次读数为准，读准至 0.1℃。

105 总固体含量测定——重量法

本方法适用于循环冷却水和天然水中总固体含量的测定。

1. 原理

取一定量的水样，在规定温度下恒温烘干后，所得固体残渣量为总固体含量。总固体含量是悬浮固体和总溶解固体的总和。

2. 仪器

2.1 分析天平：三等，感量 0.0001g。

2.2 恒温干燥箱。

2.3 恒温水浴。

2.4 干燥器。

2.5 玻璃蒸发器或瓷蒸发皿：150mL。

2.6 移液管：100mL。

3. 分析步骤

吸取摇匀后的水样 100mL，移入于 105±5℃下已恒重的蒸发皿中，置于水浴上蒸发至干涸，然后移入 105±5℃的干燥箱内烘干至恒重。

4. 分析结果的计算

水样中总固体含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{(W_1 - W_0) \times 1000}{V_w} \times 1000$$

式中：W₀——净蒸发皿的重量，克；

W₁——蒸发皿与残渣的重量，克；

V_w——水样体积，毫升。

5. 允许差

总固体含量在 200~300 mg/L 范围内，平行测定两结果之差不大于 10mg/L。

6. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值作为水样的总固体含量。

106 总溶解固体含量的测定——重量法

本方法适用于循环冷却水和天然水中总溶解固体含量的测定。

1. 原理

水样经过滤后取样，在规定的温度下恒温烘干后，所得固体残渣为总溶解固体。

2. 仪器

2.1 慢速定量滤纸或四号玻璃砂芯漏斗。

2.2 其余仪器、设备与总固体测定相同。

3. 分析步骤

吸取用慢速滤纸过滤后的水样 100mL，移入于 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 下已恒重的蒸发皿中，置于水浴上蒸至干涸。然后移入 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 的干燥箱内烘干至恒重。

4. 分析结果的计算

水样总溶解固体含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{(W_1 - W_0) \times 1000}{V_w} \times 1000$$

式中： W_0 ——净蒸发皿的重量，克；

W_1 ——蒸发皿与残渣的重量，克；

V_w ——水样体积，毫升。

5. 允许差

总溶解固体含量在 200~300 mg/L 时，平行测定两结果之差，不大于 10mg/L。

6. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值作为水样的总溶解固体含量。

107 悬浮物的测定

甲 差减法

本方法适用于循环冷却水和天然水中悬浮物的测定，含量大于 5mg/L。

1. 原理

差减法测水中悬浮物就是用水的总固体含量和总溶解固体含量之差作为水的悬浮物。

2. 分析结果的计算

水中悬浮物含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \text{总固体} - \text{总溶解固体}$$

乙 重量法

1. 原理

取适量水样，经过滤后，所得残渣烘干至恒重，即为悬浮物含量。

2. 仪器

2.1 分析天平：感量 0.0001g。

2.2 恒温干燥箱。

2.3 干燥器。

2.4 玻璃漏斗。

2.5 量筒：100~1000mL。

2.6 称量瓶：高形。

2.7 定量慢速滤纸：φ11cm。

3. 分析步骤

3.1 将滤纸十字折叠，卷成筒放入称量瓶中一并放入 105±5℃烘箱中，烘干至恒重。

3.2 用采样瓶一次采集水样 100~1000mL。

3.3 将采集的全部水样倒入量筒中记录体积。

3.4 将已恒重的滤纸从称量瓶中取出放入漏斗中，用少量水湿润，使其贴紧漏斗。

3.5 将水样进行过滤，过滤完后用少量水冲洗采集瓶和量筒，冲洗液倒入滤纸中过滤。

3.6 待漏斗中没有明显水滴时，将滤纸小心取出折好，放入原称量瓶中，按 3.1 条的条件进行烘干至恒重。

4. 分析结果的计算

水样中总固体含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000}{V_w} \times 1000$$

式中：W₁——称量瓶和滤纸的重量，克；

W₂——称量瓶，滤纸和悬浮物的重量，克；

V_w——水样体积，毫升。

108 金属离子的测定 ——火焰原子吸收分光光度法

本方法适用范围和干扰情况。

- 用美国 P-E603 型和国产 402 型仪器测定范围如表 1-3 所示。

表 1-3 仪器测定范围

	P-E603 型	402 型
	mg/L	mg/L
钙	1~5	1~8
镁	5~20	0.1~6
钾	0.2~4	1~5
锌	0.02~5	0.1~2
铁	0.05~50	1~8

• 钙、镁用空气——乙炔火焰测定时，样品中含有铝、硅、锡、磷酸盐、硫酸盐等会引起化学干扰，用加入释放剂镧的方法可抑制此干扰。

• 钾是碱金属，其电离电位低，在火焰中容易产生干扰，用加入钠作“消电离剂”的方法，可抑制干扰。

• 当水中含有小于 9000mg/L 的钠、钾、硫酸盐和氯化物；小于 4000mg/L 的钙、镁；小于 2000mg/L 的硝酸盐和小于 10mg/L 的铬、铅、铜、镍、钴、镉时，对锌的测定无干扰。

• 当水中含有小于 5000mg/L 的钠、钾、钡、氯化物和硫酸盐；小于 100mg/L 的钙、镁、铬、锰、钴、铜、锌、铅、银、镉、锡、钼、铀、汞、铝、铍、砷、硫、硼、钨时，对铁的测定无干扰。

1. 原理

用火焰原子吸收分光光度计测定金属离子时，将样品直接吸入到原子化器中进行雾化。在火焰的高温作用下被热解为基态的原子，此基态原子吸收由该元素制作的光源灯发射的特征波长光的能量，而且火焰中被吸收的特征波长光的能量与样品中元素的浓度成正比，由检测器将吸收值转入信号系统，根据吸收值计算出样品中的金属含量。

各元素空心阴极灯用的波长

钙	422.7nm
镁	285.2nm
钾	766.5nm
锌	213.9nm
铁	248.3nm

采用直接测定或标准加入法均可。

2. 试剂

2.1 所用试剂水均为去离子水。

2.2 镧溶液

称取 58.65g 氧化镧 (La_2O_3) 溶于 250mL 浓盐酸中，缓慢加热，直到试剂完全溶解，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

2.3 1000mg/L 钠标准溶液

称取 2.540g 于 500~600℃ 灼烧至恒重的氯化钠 (NaCl)，溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度。

2.4 100mg/L 钙标准溶液

称取 0.25g 于 105~110℃ 干燥至恒重的碳酸钙 (CaCO_3) 溶于 10mL 含有 1mL 盐酸的水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度。

2. 5 100mg/L 镁标准溶液

称取 0.166g 于 800℃ 灼烧至恒重的氧化镁 (MgO), 溶于 2.5mL 盐酸及少量水中, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度。

2. 6 100mg/L 钾标准溶液

称取 0.191g 于 500~600℃ 灼烧至恒重的氯化钾 (KCl), 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度。

2. 7 100mg/L 锌标准溶液

称取 0.125g 氧化锌 (ZnO), 溶于 100mL 水及 1mL 硝酸中, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度。

2. 8 100mg/L 铁标准溶液

称取 0.864g 硫酸铁铵 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水, 加 2.5ml 硝酸, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度。

3. 仪器

3. 1 火焰原子吸收分光光度计。

3. 2 光源: 空心阴极灯 (分别为钙、镁、钾、锌、铁)。

3. 3 助燃气: 经过滤后的空气。

3. 4 燃气: 乙炔。

3. 5 减压阀。

3. 6 玻璃器皿: 实验所用的各种规格的移液管、烧杯、容量瓶等, 均用 1+2 硝酸浸泡 24 小时后, 用水洗净待用。

4. 分析步骤

4. 1 试样的制备

4. 1. 1 取适量水样将其酸化至 pH 约为 2, 过滤后待用。

4. 1. 2 污垢样品, 称取经缩分污垢样品约 1g, 在电阻炉中约 700℃ 下灼烧 2 小时后, 加约 20mL 浓盐酸, 在电炉上蒸发至近干, 然后加约 20mL 浓硝酸, 加热煮沸 1 分钟, 冷却后过滤, 将滤液移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度。

4. 2 试样溶液的制备

直接移取 4. 1. 1 或 4. 1. 2 适量的试样于 50mL 容量瓶中, 其中除钙、镁及垢样需加入 5mL5% 氧化镧溶液外, 其它都用水稀释至刻度。

4. 3 空白试样的制备

取适量的试剂水于 50mL 容量瓶中, 其中钙、镁及垢样需加 5mL5% 氧化镧溶液, 测定钾时需加钠的标准溶液, 其它只需酸化至 pH 为 2 (或 < 2), 用水稀释至刻度。

4. 4 校正溶液的制备

分别吸取不同量的钙、镁、钾、锌、铁标准溶液至 5 个 50mL 容量瓶中, 其中钙和镁及垢样分别加入 5mL5% 氧化镧溶液, 测定钾时需加钠的标准溶液, 其它都需酸化, 用水稀释至刻度。

4. 5 校正和测定

4. 5. 1 测定条件见表 1-4。

4. 5. 2 校正曲线的绘制

分别吸入钙、镁、钾、锌、铁的标准溶液, 在最佳的工作条件下, 测其吸光度, 以每一标准溶液的吸光度为纵坐标, 以浓度为横坐标, 绘制校正曲线, 除铁外, 应为通过原点的直线。

4. 5. 3 空白试验

吸入 4. 3 空白试验溶液在最佳工作条件下, 测其吸光度。

4.5.4 样品的测定

吸入 4.2 试样，在最佳工作条件下测其吸光度。

表 1-4 测定条件

金属		钙	镁	钾	锌	铁
光源		CaHCl	MgHCl	KHCl	ZnHCl	FeHCl
火焰	空气	21.65	21.65	贫	贫	贫
	乙炔	4.05	4.05			
波长 (纳米)		422.7	285.2	766.5	213.9	248.3
狭缝 (毫米)		0.7	0.7	1.4	0.7	0.7
燃烧头高度 (毫米)	高低	3.1	3.2	3.1	3.2	3.1
	水平	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

注：HCl——空心阴极灯

5. 分析结果计算

5.1 根据 4.5.4 测得的试样吸光度，在 4.5.2 绘制的校正曲线上查得其对应的浓度值，该试样的浓度按下式计算：

样品中的金属含量 = 试样浓度 × 稀释倍数

计算铁离子含量时，延长 4.5.2 所绘制的曲线与浓度轴相交，查其交点对应的浓度值，即为试样浓度。

6. 精密度

6.1 灵敏度

本方法测定钙灵敏度 0.054 μg/mL/1%；

本方法测定镁灵敏度 0.007 μg/mL/1%；

本方法测定钾灵敏度 0.04 μg/mL/1%；

本方法测定锌灵敏度 0.017 μg/mL/1%；

本方法测定铁灵敏度 0.12 μg/mL/1%。

6.2 检测极限

钙：0.01 μg/mL；

镁：0.001 μg/mL；

钾：0.01 μg/mL；

锌：0.003 μg/mL；

铁：0.02 μg/mL。

6.3 精密度

当钙含量 ≥ 1 μg/mL 时，其变异系数 ≤ 0.84%；

当镁含量 < 0.1 μg/mL 时，其变异系数 ≤ 1%；当镁含量 ≥ 0.2 μg/mL 时，其变异系数 ≤ 0.72%；

当钾含量为 0.4mg/L 时，其变异系数为 1.3%；当钾含量 ≥ 0.8mg/L 时，其变异系数 ≤ 0.75%；

当锌含量为 0.2mg/L 时，其变异系数为 1.05%；当锌含量 ≥ 0.4mg/L 时，其变异系数 ≤ 0.5%；

当铁含量 ≤ 0.8mg/L 时，其变异系数 ≥ 1.41%；当铁含量 ≥ 1.6mg/L 时，其变异系数 ≤ 0.71%。

109 钾离子的测定

甲 火焰光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中钾离子的测定，其含量小于 10mg/L。

1. 原理

火焰光度计是用火焰作激发光源，使物质受激后，发射出特征谱线，再利用干涉滤光片，去除基体中杂散光的影响，被测物的特征谱线的光强度与其含量成正比。

当水样中钠：钾>5：1；镁：钾>100：1；钙：钾>10：1时，干扰测定。

2. 试剂

2.1 钾离子标准溶液的配制

称取 1.9070g 于 500~600℃灼烧至恒重的氯化钾，溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，此溶液 1mL 含 1mg 钾离子。

2.2 钾离子标准工作溶液的配制

分别吸取 1mL 含 1mg 钾离子标准溶液 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10mL 于 5 只 1000 容量瓶中，用水稀释至刻度，此溶液分别为 2, 4, 6, 8, 10mg/L 钾离子标准工作溶液，分别贮于塑料瓶内。

3. 仪器

3.1 火焰光度计

4. 分析步骤

4.1 选择标准溶液浓度

对于已知钾离子近似浓度的水样，用插入法进行测定。选择两个钾离子标准工作溶液，一个比水样中钾离子含量略低，一个略高。

4.2 水样的测定（插入法）

4.2.1 接好电源，调节助燃气和燃气流量，确定最佳火焰高度，按仪器说明书进行预热、调零等操作，使仪器达到测定条件。

4.2.2 把选好的两个端点标准溶液与水样同时测定发射光强度。

5. 分析结果的计算

水样中钾离子含量 X（毫克/升），按下式计算：

$$X = \left[\frac{(A_2 - A_1)(T_w - T_1)}{T_2 - T_1} + A_1 \right] Q$$

式中：A₁——下端点钾标准溶液浓度，毫克/升；

A₂——上端点钾标准溶液浓度，毫克/升；

T₁——下端点钾标准溶液发射光强度；

T₂——上端点钾标准溶液发射光强度；

T_w——水样发射光强度；

Q——测定前水样稀释倍数。

6. 注释

6.1 当钠、钙、镁浓度达到干扰浓度时，可在钾离子标准溶液中配制相应的干扰离子含量。

6.2 若测定钾离子的目的，在于确定循环冷却水浓缩倍数时，可将循环冷却水按运行状况进行稀释，使其含盐量接近补充水状况，再进行测定，这样可相对消除干扰。

7. 允许差

水样中钾离子含量在 2.24mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.14mg/L。

8. 结果表示、

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的钾离子含量。

乙 原子吸收分光光度法

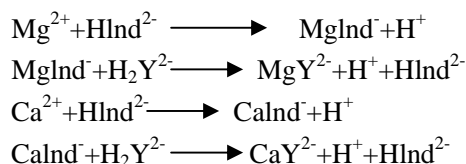
参见金属离子的测定：火焰原子吸收分光光度法。

110 总硬度的测定
——EDTA 滴定法

本方法适用于循环冷却水和天然水中总硬度的测定。

1. 原理

在 pH=10 时, 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA)和水中的钙镁离子生成稳定络合物, 指示剂铬黑 T 也能与钙镁离子生成葡萄酒红色络合物, 其稳定性不如 EDTA 与钙镁离子所生成的络合物, 当用 EDTA 滴定接近终点时, EDTA 自铬黑 T 的葡萄酒红色络合物夺取钙镁离子而使铬黑 T 指示剂游离, 溶液由酒红色变为兰色, 即为终点。其反应如下:



式中 HInd^{2-} ——铬黑 T 指示剂 (蓝色);

MgInd^{-} ——镁与铬黑 T 的络合物 (酒红色);

H_2Y^{2-} ——乙二胺四乙酸离子 (无色)。

2. 试剂

2.1 6mol/L 盐酸溶液。

2.2 10%氨水: 量取 440mL 氨水, 稀释至 1000mL。

2.3 1+1 三乙醇胺溶液

2.4 铬黑 T 指示剂

称取 0.5g 铬黑 T 和 4.5g 盐酸羟胺, 溶于 100mL 95%乙醇中, 储于棕色瓶中。

2.5 pH=10 氨—氯化铵缓冲溶液。

称取 54g 氯化铵, 溶于 200mL 水中, 加 350mL 氨水, 用水稀释 1000mL。

2.6 0.01mol/L EDTA 标准溶液。

2.6.1 配制

称取乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)3.72g 溶于 1000mL 水中, 摇匀。

2.6.2 标定

称取 0.2g 于 800°C 灼烧至恒重的基准氧化锌(称重至 0.0002g)。用少许水湿润, 加 2mL 6mol/L 盐酸溶液至样品溶解, 移入 250mL 容量瓶中, 稀释至刻度。吸取此溶液 20mL, 移入 250mL 锥形瓶中, 加 30mL 水, 用 10%氨水中和至 pH7~8 (稍有氨味), 加 5mL 氨—氯化铵缓冲溶液, 加 2~4 滴铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 溶液滴定至溶液由酒红色变为天蓝色。同时做空白试验。

2.6.3 计算

EDTA 标准溶液摩尔浓度 M (摩尔 / 升), 按下式计算:

$$M = \frac{G \times \frac{20}{250}}{(V_1 - V_0) \times 81.39} \times 1000$$

式中: G——氧化锌的重量, 克;

V_1 ——EDTA 溶液的用量, 毫升;

V_0 ——空白试验 EDTA 溶液用量, 毫升;

81.39——氧化锌摩尔质量, 克 / 摩尔。

3. 仪器

3.1 滴定管: 25mL 酸式。

4. 分析步骤

4.1 吸取水样 50mL，移入 250mL 锥形瓶中，加入 5mL 氨-氯化铵缓冲溶液，2—4 滴铬黑 T 指示剂，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色即为终点。

5. 分析结果的计算

水样中总硬度含量 X(毫克 / 升，以 CaCO₃ 计)，按下式计算：

$$X = \frac{V \times M \times 100.08}{V_w} \times 1000$$

式中：V——滴定时 EDTA 标准溶液消耗体积，毫升；

M——EDTA 标准溶液浓度，摩尔 / 升；

V_w——水样体积，毫升；

100.08——碳酸钙摩尔质量，克 / 摩尔。

6. 注释

6.1 若水样中有铁、铝干扰测定时，加 1+1 三乙醇胺 1~3mL 加以掩蔽。

6.2 若水样中有少量的锌离子时，取样后可加 β-氨基乙硫醇 0.5mL 加以掩蔽，若锌含量高，可另测锌含量，而后从总硬度中减去。

6.3 若测定中有返色现象，可将水样经中速滤纸干过滤，除去悬浮的碳酸钙。

7. 允许差

水中总硬度在 300mg/L(以 CaCO₃计)时，平行测定两结果差不大于 3.5mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的总硬度含量。

111 钙离子的测定

甲 EDTA 滴定法

本方法适用于循环冷却水和天然水中钙离子的测定。

1. 原理

钙黄绿素能与水中钙离子生成荧光黄绿色络合物，在 pH>12 时，用 EDTA 标准溶液滴定钙，当接近终点时，EDTA 夺取与指示剂结合的钙，溶液荧光黄绿色消失，呈混合指示剂的红色，即为终点。

2. 试剂

2. 1 1+1 盐酸溶液。
2. 2 20%氢氧化钾溶液。
2. 3 钙黄绿素酚酞混合指示剂

称取钙黄绿素 0.2g 和酚酞 0.07g 置于研钵中，再加入 20g 氯化钾，研细混匀，贮于广口瓶中。

2. 4 0.01mol/L EDTA 标准溶液。

同总硬度的测定。

3. 仪器

3. 1 滴定管：25mL。
3. 2 移液管：5mL。

4. 分析步骤

吸取经中速滤纸过滤的水样 50mL，移入 250mL 锥形瓶中，加入 1+1 盐酸 3 滴，混匀，加热煮沸半分钟，冷却至 50℃ 以下加 5mL 20% 氢氧化钾溶液，再加约 80mg 钙黄绿素酚酞混合指示剂，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至荧光黄绿色消失，出现红色即为终点。

5. 分析结果的计算

水样中钙离子含量 X(毫克/升，以 CaCO₃ 计)，按下式计算：

$$X = \frac{V \times M \times 100.08}{V_w} \times 1000$$

式中：V 滴定消耗 EDTA 标准溶液体积，毫升；
M EDTA 标准溶液浓度，摩尔/升；
V_w 水样体积，毫升；
100.08 碳酸钙摩尔质量，克/摩尔。

6. 注释

6. 1 若测定时有轻度返色，可滴至不返色为止。
6. 2 若返色严重可用慢速滤纸对水样进行“干过滤”。
6. 3 也可采用钙指示剂或紫脲酸铵作指示剂。

7. 允许差

水中钙离子含量在 500mg/L(以 CaCO₃ 计)时，平行测定两结果差不大于 2mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的钙离子含量。

乙 火焰原子吸收分光光度法

参见金属离子的测定：火焰原子吸收分光光度法。

112 镁离子的测定

甲 差减法

本方法适用于循环冷却水和天然水中镁离子的测定。

1. 原理

用差减法测定镁离子，就是在测定总硬度和钙离子的基础上，用水中总硬度的含量减去水中钙离子的含量而得水中镁离子的含量。

2. 分析结果的计算

水样中镁离子含量 X (毫克/升，以 CaCO_3 计)，按下式计算：

$$X=Y-Z$$

式中： Y 、 Z ——水样中同时测定的总硬度含量和钙离子含量，(毫克/升，以 CaCO_3 计)。

乙 火焰原子吸收分光光度法

参见金属离子的测定：火焰原子吸收分光光度法。

113 锌离子的测定

甲 EDTA 滴定法

本方法适用于磷系循环冷却水中锌离子的测定，其含量大于 1mg/L。

1. 原理

在 pH=5.5 时，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。二甲酚橙与锌离子生成紫红色络合物，当接近终点时 EDTA 夺取络合物中的锌离子，使指示剂呈游离态的亮黄色，即为终点。水中铁、铝、铅、铜等离子干扰测定，钙、镁不干扰测定。

2. 试剂

- 2.1 10% 氟化钾溶液。
- 2.2 10% 酒石酸溶液。
- 2.3 3% 柠檬酸三钠溶液。
- 2.4 10% 氢氧化钠溶液。
- 2.5 0.6% 二甲酚橙溶液，贮于棕色滴瓶中。
- 2.6 2mol/L 盐酸溶液。
- 2.7 2mol/L 氢氧化钠溶液。
- 2.8 pH=5.5 乙酸—乙酸钠缓冲溶液。

称取 200g 乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，用水溶解，再加 9mL 冰醋酸，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

2.9 0.005mol/L EDTA 标准溶液

用总硬度的测定 (EDTA 滴定法) 的 EDTA 标准溶液进行稀释并进行标定。

3. 仪器

- 3.1 微量滴定管：3~5mL。

4. 分析步骤

吸取经中速滤纸干过滤的水样 100mL，于 250 mL 锥形瓶中，加入 2mL 10% 酒石酸溶液，4mL 氟化钾溶液，用 2mol/L 盐酸溶液或 2mol/L 氢氧化钠溶液调 pH 至 5~6，加入 20mL 乙酸—乙酸钠缓冲溶液 (pH=5.5)，然后加热至 30~35℃，取下，加 3% 柠檬酸三钠溶液 10 滴和二甲酚橙指示剂 1~2 滴，立即用 0.005mol/L EDTA 标准溶液在剧烈摇动下，慢速滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点。

5. 分析结果的计算

水样中可溶性锌离子含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{V \times M \times 65.39}{V_w} \times 1000$$

式中：M——EDTA 标准溶液摩尔浓度，摩尔/升；

V——滴定时消耗 EDTA 标准溶液体积，毫升；

65.39——锌的摩尔质量，克/摩尔；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 注释

- 6.1 水中若有铜离子，可加 5% 硫脲 0.5mL 消除干扰。
- 6.2 若循环水中铝离子含量小于 1mg/L，柠檬酸三钠溶液可不加。
- 6.3 水样中若无有机磷酸盐时，酒石酸溶液可不加。
- 6.4 滴定时一定要剧烈振动，接近终点时，滴定速度要慢。
- 6.5 不溶锌含量的测定：取未经过滤水样 100mL，加 2mol/L 盐酸溶液 5~10 滴，使

pH 小于 2。加热煮沸，冷却后按分析步骤相同手续测定总锌含量，然后按下式计算不溶锌的含量：

不溶锌的含量（毫克/升）=总锌含量-可溶锌含量

7. 允许差

水样中锌离子含量在 7mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.9mg/L 时；锌离子含量为 1~3.5mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.4mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的锌离子含量。

乙 火焰原子吸收分光光度法

参见金属离子测定：火焰原子吸收分光光度法。

丙 锌试剂分光光度法

本方法适用于循环冷却水、天然水中微量锌离子的测定，其含量大于 0.2mg/L。

1、方法提要

在 pH=3.5~9.5 溶液中，锌试剂与锌离子生成兰色络合物，用分光光度法测定其含量。

2、仪器与试剂

2. 1 仪器

- 2. 1. 1 分光光度计：620nm；
- 2. 1. 2 比色皿：1、2、3 或 5cm；
- 2. 1. 3 比色管：50mL；
- 2. 1. 4 电炉：220V、1KW；

2. 2 试剂

- 2. 2. 1 氢氧化钠：1N 溶液；
- 2. 2. 2 盐酸：1+1 溶液；
- 2. 2. 3 硫酸：1N 溶液；
- 2. 2. 4 甲基橙：0.02%溶液；
- 2. 2. 5 过硫酸铵；1mL 含 4mg 过硫酸铵的溶液；
- 2. 2. 6 锌试剂（1 或 2 钠盐）；
- 2. 2. 7 硼酸；
- 2. 2. 8 氯化钾；
- 2. 2. 9 氢氧化钠；
- 2. 2. 10 氧化锌：基准试剂（或优级锌）。

3、准备工作

- 3. 1 锌贮备液：准确称取经处理除去氧化膜的优级锌 0.5000g 或基准氧化锌 0.6224g 于烧杯中，加入 1+1 盐酸 20mL，低温溶解，稍冷，用无锌水移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，此溶液 1mL 含锌离子 500μg。

注：若以基准氧化锌配制锌贮备液，在加酸溶解前应先加少量水湿润。

- 3. 2 锌标准溶液：吸取 50、20、10 或 5mL 贮备液于 1L 容量瓶，用无锌水稀释至刻度，摇匀，此溶液 1mL 含锌离子分别为 25、10、5 及 2.5μg。
- 3. 3 硼酸盐缓冲液（pH=8.8~9.0）：称取 37.3g 氯化钾，31g 硼酸及 8.34g 氢氧化钠，以 60~80℃水溶解冷后稀释为 1L。
- 3. 4 锌试剂溶液：称 0.2g 锌试剂溶于 2mL 1N 氢氧化钠溶液中，用无锌水稀释为 100mL。

贮存于棕色瓶中可稳定一星期，溶液正常颜色为红色，若变为紫色，则趋向失效。

注：亦可称取 0.2 锌试剂溶于 250mL 乙醇中，放置过夜，使其全部溶解。贮存于棕色瓶中，可稳定一个月。溶液若由红变黄，则已趋失效。

3. 5 无锌水的制备：蒸馏水通过阳、阴离子树脂床交换柱，水流经交换柱的速度在 10 米/小时以下。
3. 6 标准曲线绘制
3. 6. 1 准确吸取 0、1、2、3 及 4mL 锌标准溶液，分别于 5 只 50mL 比色管中，加无锌水约 30mL。
3. 6. 2 分别加 10mL 硼酸盐缓冲溶液和 2.0mL 锌试剂溶液（或 5mL 锌试剂乙醇溶液），再用无锌水稀释至刻度，摇匀，放置 10 分钟。
3. 6. 3 于 620nm 处，根据所用锌标准溶液浓度，用 1、2、3 或 5cm 比色皿，以试剂空白为对照，测定其吸光度。
3. 6. 4 吸光度为纵坐标，锌离子微克量为横坐标，绘制标准曲线。

4、试验步骤

4. 1 含有机磷酸的水样

4. 1. 1 取 100mL 锥形瓶两只，一只根据水样锌离子含量，加入 10、20 或 25mL 水样。另一只不加水样，作为试剂空白。
4. 1. 2 各加 0.5mL 硫酸和 1mL 过硫酸铵溶液，用无锌水稀释至 30mL。
4. 1. 3 在电炉上煮沸 5 分钟，取下，冷却至室温。
4. 1. 4 各加一滴甲基橙溶液，用 1N 氢氧化钠调试样呈黄色（此时试样体积约 10mL）。
4. 1. 5 分别加 10mL 硼酸盐缓冲溶液及 2.0mL 锌试剂溶液（或 5.0mL 锌试剂乙醇溶液）。
4. 1. 6 移入 50mL 比色管内，用无锌水洗净锥形瓶（每次洗水均须并入比色管内），再用无锌水稀释至刻度，摇匀，放置 10 分钟。
4. 1. 7 于 620nm 处，根据水样锌离子含量用 1、2、3 或 5cm 比色皿，以试剂空白为对照，测定其吸光度。

注：①测定水样全锌离子时，水样不过滤；只测水样可溶性锌离子时，水样过滤。

②羟基乙叉二磷酸对锌离子测定影响不大，可按不含有有机磷酸盐水样测定。

4. 2 不含有有机磷的水样

4. 2. 1 取 50mL 比色管两只，其中一只根据水样中锌离子含量，加入 10、20 或 25mL 水样，另一只不加水样，作为试剂空白。
4. 2. 3 用无锌水稀释至刻度，摇匀，放置 10 分钟。
4. 2. 4 同 4. 1. 7 操作步骤。

注：①测定水样中全锌离子时，先用 1+1 盐酸溶解沉淀，再用 1N 氢氧化钠溶液调节 pH 至甲基橙呈黄色，只测水样中可溶性锌离子时，水样过滤。

②水样 pH 值水于 4 时，测定可溶性锌离子时，以 1 滴甲基橙为指示剂，用 1N 氢氧化钠调试样呈黄色。

5、计算

水样中锌离子含量 X (mg/L) 按下式计算：

$$X=a/V$$

式中：a——标准曲线上查得锌离子微克数；

V——水样体积，mL。

6、允许差

6. 1 锌离子含量 1~4mg/L 范围内，平行测定两个结果间的差数，不应超过 0.35mg/L；锌离子含量在 1mg/L 以下时，平行测定两个结果间差数，不应超过 0.2mg/L。

6. 2 取平行测定两个结果的算术平均值, 作为试样锌离子含量。

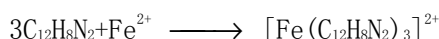
114 总铁离子的测定

甲 邻菲罗啉分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中总铁离子的测定, 其含量小于 1mg/L。

1. 原理

亚铁离子在 pH 值 3~9 的条件下, 与邻菲罗啉 (1, 10-二氮杂菲) 反应, 生成桔红色络合离子:



此络合离子在 pH 值 3~4.5 时最为稳定。

水中三价铁离子用盐酸羟胺还原成亚铁离子, 即可测定总铁。

2. 试剂

2.1 1+1 盐酸溶液。

2.2 1+1 氨水。

2.3 刚果红试纸。

2.4 10%盐酸羟胺溶液。

2.5 0.12%邻菲罗啉溶液。

2.6 铁标准溶液的配制

称取 0.864g 硫酸铁铵 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水, 加 2.5mL 硫酸, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度。此溶液为 1mL 含 0.1mg 铁标准溶液。

吸取上述铁标准溶液 10mL, 移入 100mL 容量瓶中用水稀释至刻度, 此溶液为 1mL 含 0.01mg 铁标准溶液。

3. 仪器

3.1 分光光度计。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.01mg 铁标准溶液 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0mL 于 6 只 50mL 容量瓶中, 加水至约 25mL, 各加 1 毫米长的刚果红试纸, 在试纸呈蓝色时, 各瓶加 1mL 10% 盐酸羟胺溶液, 2mL 0.12% 邻菲罗啉溶液, 混匀后用 1+1 氨水调节使刚果红试纸呈紫红色, 再加 1 滴 1+1 氨水, 使试纸呈红色, 用水稀释至刻度。10 分钟后于 510nm 处, 用 3cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 测其吸光度, 以吸光度为纵坐标, 铁离子毫克数为横坐标, 绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

取水样 50mL 于 150mL 锥形瓶中, 放入 1 毫米的刚果红试纸, 用 1+1 盐酸溶液调节使水呈酸性, $\text{pH} < 3$, 刚果红试纸显蓝色。加热煮沸 10 分钟, 冷却后移入 50mL 容量瓶中, 加 10% 盐酸羟胺溶液 1mL, 摇匀, 1 分钟后, 再加 0.12% 邻菲罗啉溶液 2mL, 用 1+1 氨水调节 pH, 使刚果红试纸呈紫红色, 再加 1 滴氨水, 试纸呈红色后用水稀释至刻度。10 分钟后于 510nm 处, 以 3cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 测其吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中总铁离子含量 X (毫克/升), 按下式计算:

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中: A——从标准曲线查得的铁离子的含量, 毫克;

V_w ——水样体积，毫升。

6. 注释

6.1 循环冷却水中铁含量常以三氧化二铁和氢氧化铁沉淀形式存在，加盐酸煮沸以使其溶解。

6.2 分析步骤中溶液的 pH 控制也可采用加 2 mL 2 mol/L 盐酸，在加邻菲罗啉后，再加 5 mL 22% 醋酸铵溶液，但醋酸铵溶液应不含铁离子，否则，更换试剂时应重新绘制标准曲线。

7. 允许差

水中总铁离子含量小于 1 mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.03 mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的总铁离子含量。

乙 火焰原子吸收分光光度法

参见金属离子的测定：火焰原子吸收分光光度法。

丙 磺基水杨酸分光光度法

本方法适用于测定循环冷却水中的铁离子，其含量为 0~3 mg/L。

1. 方法提要

本方法系在 pH=9~11.5 时，三价铁离子能与磺基水杨酸形成比聚磷酸铁络合物更为稳定的黄色络离子，从而消除了聚磷酸盐干扰，以分光光度法测定铁离子含量。

2. 仪器与试剂

2.1 仪器

2.1.1 分光光度计：420nm

2.2 试剂

2.2.1 磺基水杨酸：10% 水溶液；

2.2.2 氢氧化铵：1+1 水溶液；

2.2.3 硝酸

2.2.4 盐酸：1+1 水溶液；

2.2.5 高纯铁丝：99.9%；

2.2.6 硫酸亚铁铵：优级纯。

3. 准备工作

3.1 铁标准溶液的配制方法：

3.1.1 准确称取高纯铁丝 0.25g 于 250mL 容量瓶中，加热 1+1 盐酸 20mL，加热使之溶解，冷后移至 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，此溶液为 1mg/mL 亚铁离子，再吸取此溶液 1mL 于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，即亚铁离子为 0.01mg/mL。

3.1.2 或称取 0.7020g 硫酸亚铁铵，溶于 50mL 水中，加 20mL 浓硫酸，转移入 1L 容量瓶中稀释至刻度，此溶液含亚铁离子为 0.1mg/mL，用移液管吸取此溶液 10mL 于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，得亚铁离子 0.01mg/mL 溶液。

3.2 标准曲线绘制

分别吸取 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0mL 铁标准溶液 (0.01mg/mL) 于 50mL 烧杯中，各加浓硝酸 3 滴，再加水 15mL，加热煮沸约 1 分钟，冷却后转入 50mL 容量瓶中，加 10% 磺基水杨酸 5mL，1+1 氢氧化铵 5mL，用水稀释至刻度，用试剂空白溶液作对照，在分光光度计 420nm 波长处，3cm 比色皿测定吸光度。以吸光度为纵坐标，铁离子含量为横坐标，绘制标准曲线。

4. 试验步骤

吸取 25mL 水样于 50mL 烧杯中，加浓硝酸 6 滴，加热煮沸 10 分钟，其余步骤同上。

5. 计算

水样中铁离子含量 X (mg/L) 按下式计算：

$$X \text{ (mg/L)} = \frac{a}{V} \times 1000$$

式中：a——从标准曲线上查得的毫克数；

V——吸取水样的体积，mL。

6. 允许差

6.1 水样中铁离子含量为 0.1~2.4mg/L 时，平行测定两个结果间差数，不应超过 0.04~0.06mg/L。

6.2 取平行测定两个结果的算术平均值,作为试样铁离子含量。

115 铝离子的测定

8-羟基喹啉分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中铝离子的测定。

1. 原理

在酸性介质中,用过硫酸铵加热分解聚磷酸盐及有机磷酸盐为正磷酸盐,以消除对铝的络合干扰,铝与8-羟基喹啉反应生成黄绿色的8-羟基喹啉铝,调节pH5~7,使发色强度最大,然后用氯仿萃取8-羟基喹啉铝盐,于420nm,用分光光度法测定。水样中三价铁和二价铜离子对测定有干扰,应消除。钙、镁离子和氟离子不干扰测定。

2. 试剂

- 2.1 过硫酸铵。
- 2.2 无水硫酸钠。
- 2.3 氯仿。
- 2.4 0.1%邻菲罗啉溶液。
- 2.5 10%盐酸羟胺溶液。
- 2.6 0.5mol/L 硫酸溶液。
- 2.7 1%8-羟基喹啉醋酸溶液。

称取2g8-羟基喹啉(C_9H_7NO)溶于6mL冰醋酸中,用水稀释至200mL。

- 2.8 3mol/L 乙酸钠溶液。

称取40.8g乙酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$),溶于水中,移入100mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

- 2.9 铝离子标准溶液。

称取1.759g硫酸铝钾($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)溶于水中,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,此溶液1mL含0.1mg铝。吸取此溶液25mL,移入250mL容量瓶中,用水稀释至刻度,此稀释液为1mL含0.01mg铝标准溶液。

3. 仪器

- 3.1 分光光度计。
- 3.2 分液漏斗:120mL。
- 3.3 电炉:300W。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

4.1.1 分别吸取1mL含0.01mg铝标准溶液0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0mL于6只125mL锥形瓶中,加水至25mL,加1mL0.5mol/L硫酸溶液。

4.1.2 加1mL10%盐酸羟胺溶液,加热煮沸1分钟,冷却后加入2mL0.1%邻菲罗啉溶液,摇匀,再加入4mL8-羟基喹啉溶液及3mL3mol/L乙酸钠溶液,摇匀后,移入125mL分液漏斗,用移液管加入10mL氯仿,剧烈振荡1分钟,静止分层后,将氯仿移入预先装有约1g无水硫酸钠的50mL锥形瓶中,摇动以脱去氯仿相中的微量水分,于420nm处,用1cm比色皿,以试剂空白为参比,测其吸光度,以吸光度为纵坐标,铝离子毫克数为横坐标,绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

吸取25mL水样(铝含量大于2mg/L时可取10mL)移入100mL锥形瓶中,加入1mL0.5mol/L硫酸溶液及50~100mg过硫酸铵,用少量水冲洗瓶壁,然后于电炉上煮沸5分钟,以下按标准曲线绘制4.1.2步骤,测其吸光度。

如水样中不含聚磷酸盐及有机膦酸盐时，可不加过硫酸铵。

5. 分析结果的计算

水样中铝离子含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中： A ——从标准曲线上查得的铝离子含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 注释

6.1 三价铁、二价铜对测定有干扰，在测定中加盐酸羟胺将三价铁还原为二价铁，再与邻菲罗啉生成邻菲罗啉铁络合物，消除干扰。

6.2 二价铜的干扰较大，随含量增加产生正偏差也较大。在测定含铜水样时，需做校正曲线：取铜标准溶液，按分析步骤测其吸光度，并用铝标准曲线上求出相对应的铝含量（毫克/升）作纵坐标，以铜离子浓度（毫克/升）作横纵坐标绘图测定水样中的铜含量，加以校正。

6.3 水样中钙、镁、三价铬及少量的氟离子不干扰测定。

7. 允许差

平行测定两结果差不大于。

铝含量 (毫克/升)	两次结果差 (毫克/升)
<0.5	0.1
0.5~2	0.15
2~4	0.20

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的铝离子含量。

116 铜离子的测定

甲 新铜试剂分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中铜离子的测定。

1. 原理

在中性或微酸性溶液中，1 摩尔亚铜与 2 摩尔的新铜试剂（2, 9 二甲基-1, 10 菲罗啉）化合生成黄色络合物，用三氯甲烷-甲醇溶液萃取后，以分光光度法测定。

铬和锡及大量的氧化性离子干扰测定，氰化物和硫化物也干扰测定。氧化性离子可加入盐酸羟胺除去，氰化物、硫化物可以消解后除去。

2. 试剂

2. 1 硫酸：比重 1.84。

2. 2 5mol/L 氨水。

取 330mL 浓氨水，稀释至 1000mL。

2. 3 新铜试剂。

称取 0.1g 新铜试剂（2, 9 二甲基-1, 10 菲罗啉），溶于 100mL 甲醇中，此溶液可稳定一个月。

2. 4 柠檬酸三钠溶液。

称取 150g 柠檬酸三钠（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶于 400mL 水中，加 5mL 10% 盐酸羟胺溶液和 10mL 新铜试剂，用 50mL 三氯甲烷萃取一次（除去铜离子）弃去三氯甲烷层。

2. 5 铜离子标准溶液。

称取 0.393g 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度。吸取此溶液 5mL 移入 250mL 容量瓶中，稀释至刻度，此稀释液为 1mL 含 0.002mg 铜标准溶液。

2. 6 10% 盐酸羟胺溶液。

2. 7 刚果红试纸。

3. 仪器

3. 1 分光光度计。

3. 2 梨形分液漏斗：125mL。

3. 3 比色管：25mL。

4. 分析步骤

4. 1 标准曲线的绘制

4. 1. 1 分别吸取 1mL 含 0.002mg 铜标准溶液 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0mL 于 10 个 125mL 分液漏斗中，加水至 50mL。

4. 1. 2 加 5mL 10% 盐酸羟胺和 10mL 柠檬酸三钠溶液，摇匀，用 5mol/L 氨水调 pH=4 左右，使刚果红试纸刚好变红。

4. 1. 3 加 10mL 新铜试剂和 10mL 三氯甲烷，盖紧塞子，剧烈振摇 30 秒，静置分层后，将三氯甲烷层放入 25mL 比色管中。再用 10mL 三氯甲烷萃取一次，合并三氯甲烷层于 25mL 比色管中，用甲醇稀释到至刻度，摇匀。

4. 1. 4 萃取液于 457nm 处，用 2cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度。以吸光度为纵坐标，铜离子毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4. 2 水样的处理

取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中，加浓硝酸 5mL，浓硫酸 3mL，电炉上加热至冒白烟，冷却后加 50mL 水煮沸 3 分钟，冷却后移入 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀（若

有沉淀边移入边过滤)。

4. 3 水样的测定

4. 3. 1 吸取适量水样 (含铜量不超过 50 μg), 注入分液漏斗中, 再加水至 50 毫升。

4. 3. 2 按标准曲线绘制的 4.1.2 至 4.1.4 进行操作, 并测吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中铜离子含量 X (毫克/升), 按下式计算:

$$X = \frac{A \times 2}{V_w} \times 1000$$

式中: A ——从标准曲线查得的铜离子的含量, 毫克;

V_w ——测定时取预处理后水样的体积, 毫升;

2——预处理时浓缩倍数。

6. 允许差

水样中铜离子含量为 0.072mg/L 时, 平行测定两结果差不大于 0.0042mg/L。

7. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值, 作为水样的铜含量。

乙 火焰原子吸收分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中铜的测定。含量范围为 5~200 $\mu\text{g/L}$, 用稀释或浓缩的方法可以扩大该测定范围。

当水中含有小于 8000 $\mu\text{g/L}$ 的钠、钾、硫酸盐和氯化物; 5000 $\mu\text{g/L}$ 的钙、镁; 2000 $\mu\text{g/L}$ 的硝酸盐; 1000 $\mu\text{g/L}$ 的铁及 10 $\mu\text{g/L}$ 的镉、铅、镍、锌、钴、锰、铬等, 对铜的测定均干扰。

1. 原理

使用高温石墨炉原子吸收分光光度计, 在波长为 324.7nm 处测定铜, 样品注入石墨管后, 在不同的温度和时间下, 顺序经过干燥、灰化和原子化过程, 记录原子化期间产生的吸收信号并与标准比较。从而得出样品中被测元素的含量。

用直接测定法或标准加入法进行测定。

2. 试剂

2. 1 试剂水均为去离子水或等同纯度的水。

2. 2 (1+1) 及 1% 的硝酸溶液。

2. 3 铜标准溶液

称取 0.393g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度。此溶液 1mL 含 0.1mg 铜。

3. 仪器

3. 1 原子吸收分光光度计。

3. 2 光源: 铜空心阴极灯, 其额定电流为 15mA。

3. 3 石墨炉: 能足以得到所测元素的原子化温度。

3. 4 石墨管: 高温热解石墨管。

3. 5 记录仪: 快速响应记录仪 (一般在 0.2 秒或小于 0.2 秒的时间打满量程)。

3. 6 自动进样系统。

3. 7 氩气: 规格, 99.9%。

3. 8 玻璃器皿: 实验所用的移液管、烧杯、容量瓶等玻璃器皿均用 2mol/L 的硝酸浸泡 24 小时以后用水冲洗干净待用。

4. 分析步骤

- 4.1 试样的制备：水样静置 1 小时后，干过滤备用。
- 4.2 试样溶液的制备：直接移取适量 4.1 的试样于 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。
- 4.3 空白试验溶液的制备：用试剂水作为空白。
- 4.4 系列校准溶液的制备
分别移取不同量的铜标准溶液至少 5 个，于 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。
- 4.5 样品溶液系列制备
在 5 个 50mL 的容量瓶中，加入等量的样品（4.1）和不等量的 2.3 的铜标准溶液，用水稀释至刻度。

4.6 校准

4.6.1 波长：选用铜的最灵敏吸收线为 324.7nm

4.6.2 狭缝宽度：0.7mm

4.6.3 温度控制器的操作条件

a 干燥阶段：100℃/20 秒，氩气 1.3 升/分。

b 灰化阶段：400℃/10 秒，氩气 1.3 升/分。

c 原子化阶段：2500℃/5 秒，停气。

d 净化阶段：2555℃/3 秒。

4.6.4 用 4.3 的空白溶液调节仪器的吸光度为零。

4.7.1 将 4.4 的校准溶液系列分别注入到石墨管中，在 4.6 的条件下，测其在原子化阶段的吸光度。以吸光度为纵坐标，以铜标准溶液浓度（毫克/升）为横坐标，绘制标准曲线（该曲线为过原点的直线）。

4.7.2 将 4.2 的试样注入石墨管中。在 4.6 的条件下测其原子化阶段的吸光度。

4.7.3 将 4.5 的样品溶液系列分别注入石墨管中，在 4.6 的条件下测其原子化阶段的吸光度。用测定值对标样浓度绘制一条曲线（该曲线为不过原点的直线）。

5. 分析结果的计算

5.1 根据 4.7.2 测得的试样的吸光度。在 4.7.1 绘制的标准曲线上查其对应的浓度值。即为试样中铜离子的含量。

样品中铜离子含量 = 试样浓度 × 稀释倍数

5.2 延长 4.7.3 所绘制的曲线与浓度轴相交，查交点对应的浓度值即为试样浓度。样品中的铜含量计算如 5.1。

6. 精密度

本方法在进样量为 20μg/L 时 1% 吸收灵敏度为 3×10^{-11} g，检测极限为 0.4μg/L(K 取 2)，精密度为 0.76%。

117 铵离子的测定

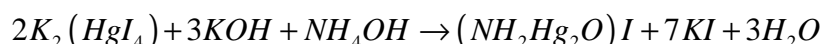
甲 纳氏试剂分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中铵离子的测定，其含量小于 2.0mg/L。

1. 原理

水样中铵离子在碱性条件下能与碘化汞钾生成氨基汞络离子碘衍生物，其颜色深浅与铵离子浓度成正比。

反应式如下：



在碱性溶液中，酮、醛、醇、钙、汞、铁干扰测定。

2. 试剂

2.1 试剂水：去离子水。

2.2 50%氢氧化钾溶液。

2.3 纳氏试剂。

称取 50g 碘化钾溶于 50mL 水中，同时称取 35g 二氯化汞溶于 150mL 新煮沸的水中，向碘化钾溶液中加入热二氯化汞溶液，不断搅拌，直至产生朱红色沉淀不再溶解为止，用玻璃毛过滤（不能用滤纸），在滤液中加入 300mL 50% 的氢氧化钾溶液，再加 5 毫升上述二氯化汞溶液，然后用水稀释至 1000mL，贮于棕色胶塞瓶中，至完全澄清后使用。（使用时吸取上层清液，不要搅混）。

2.4 酒石酸钾钠溶液

称取 50g 酒石酸钾钠（ $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ）于研钵中研碎转入烧杯中，用水加热溶解并稀释至 100mL，然后向溶液中加入 5mL 纳氏试剂，将混合液静置三昼夜使其澄清。取上层清液。

2.5 铵标准溶液。

称取 0.297g 于 105~110℃ 干燥至恒重的氯化铵，溶于水，移入 1000mL 容量瓶，稀释至刻度，此溶液 1mL 含 0.1mg 铵。吸取此溶液 10mL，移入 100mL 容量瓶中，并稀释至刻度，此溶液为 1mL 含 0.01mg 铵标准溶液。

3. 仪器

3.1 分光光度计。

3.2 比色管：50mL。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.01mg 铵的标准溶液 0, 2, 4, 6, 8, 10mL 于六只 50mL 容量瓶中，加入适量去离子水，加 1mL 酒石酸钾钠溶液和 1mL 纳氏试剂，用水稀释至刻度，摇匀，放置 10 分钟后，于 430nm 处，用 1cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度，以吸光度为纵坐标，铵离子毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

取适量水样（不少于 10mL）于 50mL 比色管中，加 1mL 酒石酸钾钠溶液和 1mL 纳氏试剂，用去离子水稀释至刻度摇匀，放置 10 分钟，于 430nm 处，用 1cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中铵离子含量 X（毫克/升），按下式计算：

$$X=A/V_w \times 1000$$

式中：A——M 标准曲线查得的铵含量（mg）

V_w ——水样体积（mL）

6. 注释

6. 1 水样中钙、镁离子在碱性条件下，易产生沉淀，干扰比色测定，加酒石酸钾钠使其生成络合物，清除干扰，故加酒石酸钾钠后要摇匀，再加其它试剂。

6. 2 如水样含有酮、醛、醇等有机物，可将水样调至酸性，加热使有机物蒸发掉后，再进行测定。

6. 3 纳氏试剂使用时取上层清液，不要摇混。

7. 允许差

铵含量为 2mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.2mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的铵含量。

乙 氨气敏电极法

本方法适用于循环冷却水和天然水中铵离子的测定。其测定范围 1~100mg/L。

1. 原理

在强碱性（pH>12）溶液中，水中的铵转化为氨，氨通过透气膜进入氨气敏电极，使得内溶液 pH 发生变化，从而使平头玻璃电极产生影响，以标准加入法求出铵离子的含量。

2. 试剂

2. 1 10mol/L 氢氧化钠—0.1mol/LEDTA 混合液

称取 200g 氢氧化钠和 18.6EDTA 溶于水中，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，贮存于塑料瓶中。

2. 2 铵标准溶液

称取 0.2972g 于 105℃ 下烘干至恒重的氯化铵，溶于水中，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液 1mL 含 1mg 铵，逐级稀释成 100、10、1、0.1mg/L 铵标准溶液。

2. 3 中介液（0.1mol/L 氯化钠和 0.01mol/L 氯化铵混合液）。

0.1mol/L 氯化钠溶液和 0.01mol/L 氯化铵溶液按 1+1 混合。

3. 仪器

3. 1 离子计和精密酸度计。

3. 2 氨气敏电极。

3. 3 电磁搅拌器。

4. 分析步骤

4. 1 求斜率

吸取与水样中铵含量相近的铵标准溶液 50mL 置于 100mL 烧杯中，插入氨气敏电极，在电磁搅拌下加入 5 滴氢氧化钠—EDTA 混合液，此时 pH 值应大于 12。待电位稳定后，读取电位值（毫伏），然后再取比以上溶液浓度大 10 倍的铵标准溶液 50mL，按照上述方法测定其相应的电位值，两个标准溶液的电位之差即为电极的斜率（S）。+

4. 2 水样的测定

吸取水样 50mL，置于 100mL 烧杯中，按求斜率的方法测定其电位值，再向该水样中加入大于水样中铵离子浓度约 100 倍的铵标准溶液 1mL，待电位稳定后，读取电位值。

5. 分析结果的计算

$$X = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E/S} - 1}$$

式中： ΔC ——加入标准溶液后的电位值与水样中电位值之差，毫伏；

S ——电极的斜率；

ΔC ——加入铵标准溶液后，水样中铵离子浓度的变化，可按下式计算：

$$\Delta C = \frac{V_s \times C_s}{V_0}$$

V_0 ——加入铵标准溶液后，被测水样的总体积，毫升；

V_s ——加入铵标准溶液的体积，毫升；

C_s ——加入铵标准溶液的浓度，毫克/升。

6. 注释

6.1 使用氨气敏电极前，先将外腔管和平头玻璃电极用中介液洗涤，再将平头玻璃电极浸泡在中介液中 1 小时以上，然后将外腔管内装入中介液 20~25 滴，将平头玻璃电极按原方位插入，同时拉动平头玻璃电极数次，使溶液没有气泡后，固定螺帽，锁紧电极，观察是否漏水，如有漏隙现象，应另取透气膜重装。

6.2 在每次使用前，用水将电极清洗至“0”毫伏为止。

6.3 在测量过程中，电极插入水样后，避免透气膜周围有气泡，在用磁力搅拌器进行搅拌时速度不要太快，以免空气泡附于电极薄膜上。另外在电极浸入以前，不要加入氢氧化钠溶液，因为在碱性溶液中会损失氨。

7. 允许差

水样中铵离子含量在 6mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.14mg/L；含量在 17mg/L 时，平行测定两结果之差不大于 0.57mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的铵离子含量。

118 氯离子的测定

甲 硝酸汞滴定法

本方法适用于循环冷却水中氯离子的测定。

1. 原理

水中氯离子与硝酸汞在 pH 值为 3.0~3.5 生成溶于水的稳定的金属络合物。



达到终点后,过剩的汞离子与二苯卡巴肼生成紫蓝色的络合物。溶液由黄色变成淡紫色。

2. 试剂

2.1 二苯卡巴肼(二苯胺基脲)。

2.2 0.1410mol/L 氯化钠标准溶液。

称取 4.121g 于 500-600℃ 灼烧至恒重之优级纯氯化钠,溶于水,移至 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液每毫升含 5mg 氯离子。

2.3 0.0141mol/L 氯化钠标准溶液

吸取上述 0.1410mol/L 标准溶液 50mL,移入 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液每毫升含 0.5mg 氯离子。

2.4 混合指示剂

称取 0.5g 二苯卡巴肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$)和 0.05g 溴酚兰溶于 100mL 95% 乙醇中,贮于棕色瓶中,有效期为六个月。

2.5 0.05mol/L 硝酸溶液

量取 1mL 浓硝酸,溶于 310mL 水中。

2.6 0.5mol/L 硝酸溶液

量取 10mL 浓硝酸,溶于 310mL 水中。

2.7 0.0141mol/L 硝酸汞标准溶液的配制。

称取 2.45g 硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),溶于含 0.25mL 硝酸的 100mL 水中稀释至 1000mL。用下述测定水样相同步骤以 0.0141mol/L 的氯化钠标准溶液为基准,标定其准确浓度,并调整溶液,使其正好为 0.0141mol/L,此溶液为 1mL 硝酸汞溶液相当 0.5mg 氯离子。

3. 仪器

3.1 滴定管:棕色,10mL 微量或 25mL。

4. 分析步骤

吸取 100mL(若氯化物含量大于 100mg/L,则酌情少取,并稀释至 100mL)水样,于 250mL 锥形瓶中加入 10 滴混合指示剂,用 0.5mg/L 硝酸调节溶液颜色由蓝变绿色,再加 10 滴 0.05mg/L 硝酸,此时溶液应呈黄色,用 0.0141mol/L 的硝酸汞溶液滴定至溶液出现淡紫蓝色不再消失时即为终点,同时做空白试验。

5. 分析结果的计算

水样中氯离子含量 X(毫克/升),按下式计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_0) \times M \times 32.45}{V_w} \times 1000$$

式中: M——硝酸汞标准溶液浓度,摩尔/升;

V_1 ——滴定水样时消耗硝酸汞标准溶液的体积,毫升;

V_0 ——空白试验时消耗硝酸汞标准溶液的体积,毫升;

V_w ——水样体积,毫升。

6. 注释

6.1 此法适用于非铬系水质稳定系统水质的测定,铬酸盐,高铁和亚硫酸盐含量超过

10mg/L 时，对滴定干扰，可加盐酸羟胺消除。

7. 允许差

氯离子含量小于 100mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.5mg/L。

8. 结果表示

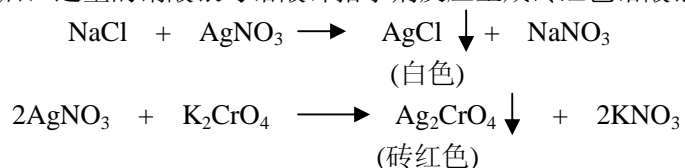
取平行测定两结果算术平均值，作为水样的氯离子含量。

乙 硝酸银滴定法

本方法适用于不含季胺盐的循环冷却水和天然水中氯离子的测定。其范围小于 100mg/L。

1. 原理

在中性介质中，硝酸银与氯化物反应生成氯化银白色沉淀，当水样中氯离子全部与硝酸银反应后，过量的硝酸银与铬酸钾指示剂反应生成砖红色铬酸银沉淀。反应如下：



2. 试剂

2.1 0.05% 酚酞乙醇溶液。

2.2 0.0141mol/L 氯化钠标准溶液。

配制同甲法。

2.3 硝酸银标准溶液。

称取 2.3950g 硝酸银，溶于 1000mL 水中，溶液保存于棕色瓶中。

2.4 硝酸银标准溶液的标定

吸取 0.0141mol/L (即 1mL 含 0.5mg 氯离子) 的氯化钠标准溶液 10mL，于磁蒸发皿中，加 90mL 蒸馏水，加三滴酚酞指示剂，用氢氧化钠调至红色刚消失，加约 1mL 10% 铬酸钾指示剂，此时溶液呈纯黄色。用待标硝酸银溶液滴定至砖红色不再消失，且能辩认的红色 (黄中带红) 为止，记录用量。以同样条件做 100mL 蒸馏水空白试验，浓度计算如下：

$$M = \frac{V_1 \times M_1}{V - V_0} \times 1000$$

式中：M——硝酸银标准溶液的浓度，摩尔/升；

V_1 ——氯化钠标准溶液吸取量，毫升；

V_1 ——氯化钠基准溶液的浓度，摩尔/升；

V——滴基准物硝酸银溶液消耗体积，毫升。

V_0 ——空白试验，硝酸银溶液消耗体积，毫升。

调整硝酸银浓度使其摩尔浓度正好为 0.0141mol/L。此溶液滴定度为 1mL 硝酸银溶液相当于 0.5mg 氯离子。

3. 仪器

3.1 白磁蒸发皿：150mL。

3.2 酸式棕色滴定管。

4. 分析步骤

取 50~100mL 水样，于蒸发皿中，加三滴酚酞指示剂，用 0.02mol/L 氢氧化钠溶液调成微红色，再加 0.05mol/L 硝酸溶液调整至红色刚消失，再加入 1 滴管 (约 0.5~1mL) 10% 铬酸钾指示剂，此时溶液呈纯黄色，用硝酸银标准溶液滴定至所出现的铬酸银红色沉淀不再

消失（即溶液呈黄中带红）为终点，以同样方法做空白试验，终点红色要一致。

5. 分析结果的计算

水样中氯离子含量为 X(毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{(V_2 - V_0) \times M \times 32.45}{V_w} \times 1000$$

式中： V_2 ——滴定水样时硝酸银标准溶液消耗量，毫升；
 V_0 ——空白试验时硝酸银标准溶液消耗量，毫升；
 M ——硝酸银标准溶液浓度，摩尔/毫升；
 V_w ——水样体积，毫升。

6. 注释

- 6.1 水中含亚硫酸盐，硫化物时，可使银离子生成硫化银，影响测定，应加入 1mL3% 的双氧水将它们消除。
- 6.2 水样中如含有季铵盐时，干扰测定，可先加入 0.02mol/L 四苯硼钠溶液 1~2mL 消除干扰后再测定。

7. 允许差

平行测定两个结果之差不大于 0.5mg/L。

8. 结果表示

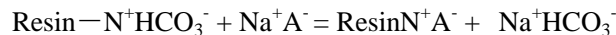
取平行测定两个结果的算术平均值，作为水样中氯离子的含量。

丙 离子色谱法

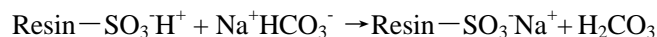
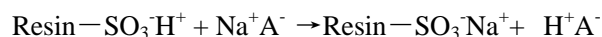
本方法适用于含油量小于 5mg/L 的循环冷却水和天然水中氯离子、硝酸根、硫酸根离子的测定。

1. 原理

水样中各种被测阴离子 (A^-) 与色谱柱内阴离子交换树脂发生离子交换反应：



由于各种待测离子与树脂的亲合力不同，随着淋洗剂的流动，各种离子将按先后次序洗脱出来。进入串联在色谱柱后的抑制柱，在抑制柱内发生以下两个化学反应：



通过抑制柱，待测离子 A^- 从盐的形式转变成酸的形式，此转换对电解质而言仍维持等量的电导率，而淋洗液 NaHCO_3 被转变成稀碳酸，扣除了本底电导，突出待测离子电导，用电导检测器和记录仪，得其各离子色谱峰，与标准工作曲线对照，测得各种被测阴离子含量。

2. 试剂

2.1 去离子水：经色谱检查无氯离子，硝酸根，硫酸根的色谱峰。

2.2 标准贮备液

2.2.1 氯离子标准贮备液：称取经 550℃灼烧至恒重的氯化钠（优级纯）1.6485g 溶于少量去离子水中，移入 1000mL 容量瓶中，用去离子稀释至刻度，此溶液 1mL 含 1mg 氯离子。

2.2.2 硝酸根标准贮备液：称取 105℃烘干至恒重的优级纯硝酸钠 1.3700g，溶于少量去离子水中，移入 1000mL 容量瓶中，用去离子稀释至刻度，此溶液 1mL 含 1mg 硝酸根离子。

2.2.3 硫酸根标准贮备液：称取 105℃烘干至恒重的优级纯无水硫酸钠 1.4895g，溶于少量去离子水中，移入 1000mL 容量瓶中，用去离子稀释至刻度，此溶液 1mL 含 1mg 硫

酸根离子。

2.3 淋洗液贮备液

A 液：称取 12.7g 优级纯无水碳酸钠，溶于少量去离子水中，移入 500mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。此溶液为 0.24mol/L 碳酸钠贮备液。

B 液：称取 12.6g 优级纯无水碳酸氢钠，溶于少量去离子水中，移入 500mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，此溶液为 0.3mol/L 碳酸氢钠贮备液。

2.4 硝酸——再生液

取 50mL 浓硝酸于 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。

2.5 3% 硼酸溶液——色谱保存液：配制用优级纯硼酸。

2.6 淋洗工作溶液

吸取适量 A 液和适量 B 液，于 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度（一般各取 10mL）。

3. 仪器

离子色谱仪

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

根据水样的浓度范围，配制系列标准溶液，仪器选择适当的灵敏度、衰减、量程（一般：灵敏度：5；衰减：8~16；量程：2~5 毫伏）。淋洗液流速：3 毫升/分；进样量：1mL；依次对标准溶液进行色谱分析，量取各种离子不同浓度下的峰高（毫米），以峰高为纵坐标，以各离子为横坐标绘制标准曲线。

4.2 抑制柱再生

当抑制柱使用一段时间（约 10 小时）需要再生，按再生流程，对抑制柱进行再生处理。

4.3 水样预处理

4.3.1 水样中不能带悬浮物，水样应经慢速滤纸过滤，滤纸两面要用去离子水洗净后，方可过滤。

4.3.2 水样中若细菌总数大时，应加热杀菌。

4.3.3 水样中不可带油，若含有石油类物质，应经预处理柱处理。取定量水样，使其通过预处理柱，然后用去离子水冲洗预处理柱，水样及冲洗水一并收集在容量瓶中，并用去离子水稀释至刻度，摇匀，再进行测定。

4.4 水样测定

以绘制标准曲线时相同的操作条件，对处理好的水样进行进样测定，量取氯离子、硝酸根、硫酸根色谱峰高（毫米），在标准曲线上查找该离子对应的浓度。

5. 分析结果的计算

水样中被测离子含量为 X（毫克/升），按下式计算：

$$X=A \cdot K$$

式中：A——与被测离子峰高度在标准曲线上相对应的离子浓度（毫克/升）；

K——水样处理时稀释倍数。

6. 注释

6.1 色谱柱中绝对不可带进气泡，淋洗液应经去气处理，输送淋洗液管中不可有气泡存在。

6.2 进样时，转换阀动作要快，否则会超压，超压时应及时复原，不能长时间使流路处于停流状态。

6.3 再生时，再生液不可停流在系统内，要用去离子水及时冲洗再生液，每次一定要将再生液冲洗干净后，方可进入淋洗液，否则淋洗液进入系统易产生气泡。

6. 4 严格遵守平流泵使用规则。

7. 允许差

氯离子平行测定两个结果差不大于较小值的 0.98%。

硝酸根平行测定两个结果差不大于较小值的 1.96%。

硫酸根平行测定两个结果差不大于较小值的 3.80%。

8. 结果表示

以一次测定结果作为水样中被测离子的含量。

119 亚硝酸根的测定

甲 格里斯试剂分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中亚硝酸根含量的测定。其测定范围 0~0.25mg/L

1. 原理

亚硝酸盐和对氨基苯磺酸在有机酸存在下起重氮化反应，然后与盐酸甲萘胺偶合，生成紫红色偶氮色素，其颜色深浅与亚硝酸根含量成正比。

2. 试剂

2.1 格里斯试剂

称取 0.4g 盐酸甲萘胺、4g 对氨基苯磺酸、36g 酒石酸，在研钵中研细放入棕色广口瓶中保存，测定前称 1g 溶于 10mL 水中，即 10% 格里斯试剂。

2.2 亚硝酸根标准溶液

称取 0.2936g 亚硝酸钠，溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，吸取 10mL 该溶液，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，此溶液 1mL 含 0.002mg 亚硝酸根离子（此溶液使用前现配）。

3. 仪器

3.1 分光光度计

3.2 比色管 50mL。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.002mg 亚硝酸根标准溶液 0、2、4、6、8、10mL 于 6 支 50mL 比色管中，用水稀释至刻度，各加 1mL 10% 格里斯试剂，摇匀，10 分钟后，于 520nm 处，用 1cm 比色皿，以试剂空白做参比，测其吸光度，以吸光度为纵坐标，硝酸根毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

吸取 50mL 水样于 50mL 比色管中，加入 1mL 10% 格里斯试剂，摇匀，静置 10 分钟（室温过低时，可稍加热），于 520nm 处，用 1cm 比色皿，以试剂空白做参比，测其吸光度。

5. 分析结果的计算

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——与吸光度相对应的亚硝酸根的含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 注释

6.1 水样中若有三氯胺时，可将水样酸化后加 10mg 盐酸甲萘加以掩蔽，加氯的循环水中，有余氯存在，亚硝酸根含量不可能很大，注意不要将三氯胺含量当作亚硝酸根含量。

6.2 当水样中高铁离子含量大于 1mg/L 时，二价铅离子含量大于 5mg/L 时可用 1% 氟化钾溶液 0.5mL 和 0.1mol/L EDTA 0.5mL 加以掩蔽。

7. 允许差

水样中亚硝酸根含量小于 0.4mg/L 时，平行测定两个结果差不大于 0.015mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样中亚硝酸根离子的含量。

乙 紫外分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中亚硝酸根离子含量的测定。测定范围 6mg/L 以下。

1. 原理

亚硝酸根在 220nm 处有强吸收，吸光度与含量的关系符合比尔定律。硝酸根、有机物的干扰，可将其吸光度减去，消除其干扰。

2. 试剂

- 2.1 1%氨基磺酸水溶液。
- 2.2 亚硝酸根标准溶液，配制同甲法。

3. 仪器

- 3.1 分光光度计，紫外可见。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.002mg 亚硝酸根的标准溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0mL 于 6 支 50mL 比色管中，用水稀释至刻度，摇匀。于 220nm 处，用 1cm 石英比色皿，以无离子水（或蒸馏水）作参比测其吸光度，以吸光度为纵坐标，亚硝酸根的毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4.2 吸取适量水样于两支 50mL 比色管中，用水稀释至刻度，其中一支加 1mL 水，另一支加 1mL 1%氨基磺酸，摇匀，于 220nm 处，用 1cm 石英比色皿，加氨基磺酸的试样作参比，测不加氨基磺酸试样的吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中亚硝酸根离子含量为 X（毫克/升），按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——与吸光度相对应的亚硝酸根的含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 允许差

亚硝酸根含量在 0.5mg/L 时，平行测定两个结果差不大于 0.016mg/L。

7. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样中亚硝酸根离子的含量。

120 硝酸根的测定

甲 离子选择电极法

本方法适用于循环冷却水和天然水中硝酸根含量的测定。其测定范围：3.1~6200mg/L。

1. 原理

PVC 液膜硝酸根离子选择性与参比电极联用，具有选择性地将溶液中硝酸根离子活度转变成一定电位的功能。在 pH3~9 的条件下， 10^{-1} ~ 10^{-5} mol/L 的范围内，电极电位和硝酸根离子活度的关系符合能斯特方程，所以硝酸根离子选择性电极与参比电极间的电位与硝酸根离子浓度的对数成正比。

2. 试剂

2.1 1×10^{-1} mol/L 硝酸钾标准溶液

称取经 105℃ 烘干 2 小时的硝酸钾 10.109g，用少量水溶解，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

2.2 硝酸钾标准工作系列溶液

用 1×10^{-1} mol/L 硝酸钾标准溶液，依次用水稀释成 1×10^{-2} 、 1×10^{-3} 、 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} mol/L 标准工作系列溶液。

2.3 缓冲溶液

称取 6.66g 硫酸铝、3.12g 硫酸银、1.24g 硼酸、1.94g 氨基磺酸溶于 400mL 水中，用 0.1mol/L NaOH 调 pH=3，用水稀释至 1000mL，摇匀。

3. 仪器

3.1 离子计。

3.2 电磁搅拌器。

3.3 403 型硝酸根离子选择电极。

3.4 802 型单液接甘汞电极。

4. 分析步骤

标准加入法

4.1 按电极和仪器说明书进行安装，调试和预处理。

4.2 根据水样含量选择两个浓度相差 10 倍的硝酸钾标准溶液，各取 50mL，加缓冲溶液 10mL，用水洗值大于 260mV 的电极测其电位 E_1' 和 E_2' 并计算其斜率 S：

$$S = |E_1' - E_2'|$$

4.3 取水样 50mL，加缓冲溶液 10mL，用水洗值大于 260mV 的电极测其电位值 E_1 ，吸取 10^{-1} mol/L 的硝酸钾标准溶液 0.5mL 加到上述溶液，再测其电位值 E_2 。

5. 分析结果的计算

水样中硝酸根含量 X (摩尔/升)，按下式计算：

$$X = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E/S} - 1} \times \left(\frac{V_w + V_b}{V_w} \right)$$

式中： ΔE ——水样电位值和加标准溶液后电位值之差： $|E_1 - E_2|$

S——电极斜率；

$$\Delta C = \frac{C_s \times V_s \times 62}{V} \times 1000$$

C_s ——加硝酸钾标准溶液的浓度，摩尔/升；

V_s ——加硝酸钾标准溶液体积，毫升；

V——水样体积与缓冲液体积之和，毫升；

V_w ——水样体积，毫升；
 V_b ——缓冲溶液体积，毫升。

6. 注释

- 6.1 亚硝酸根离子和氯离子，使分析产生正误差。
 6.2 电极浸入被测溶液，一般以 2 分钟时测定电位为宜。

7. 允许差

平行测定两个结果差，不大于最小结果的 5%。

8. 结果表示

取平行测定两个结果的算术平均值，作为水样中硝酸根离子的含量。

乙 离子色谱法

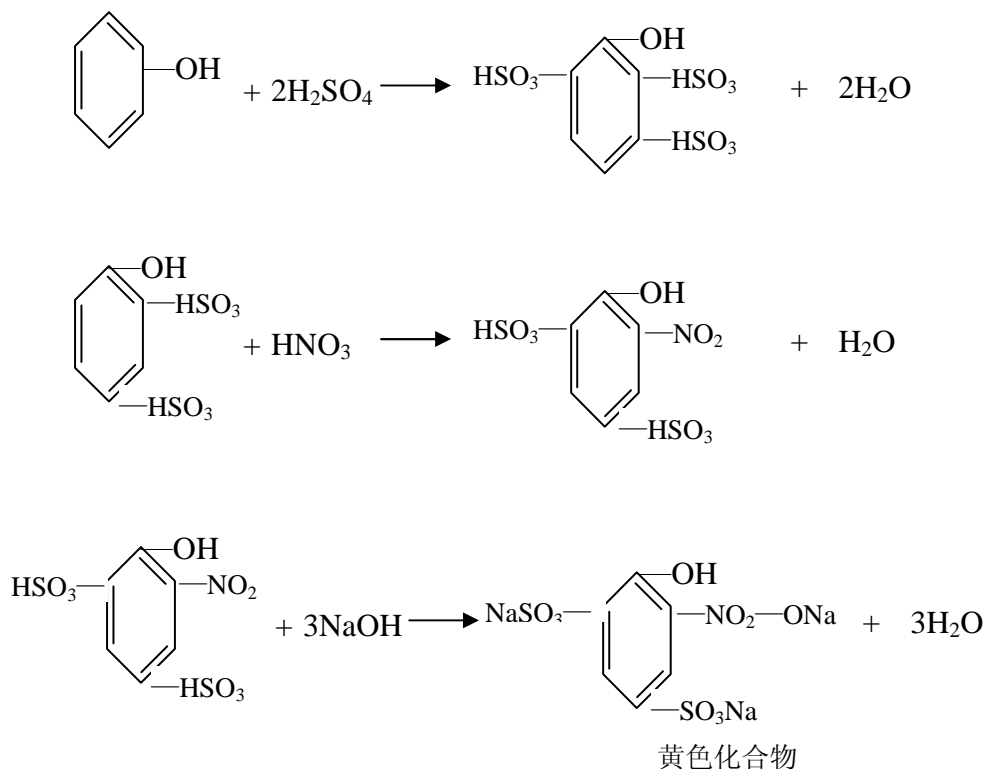
参见氯离子测定：丙法。

丙 二磺酸酚分光光度法

本标准适用于 0~100mg/L 范围的硝酸根的测定。

1. 原理

浓硫酸与苯酚作用生成二磺酸酚，二磺酸酚在无水的条件下与硝酸根反应生成无色的二磺酸硝基酚，在碱性条件下二磺酸硝基酚发生分子重排，生成黄色化合物，其颜色深浅与硝酸根含量成正比。反应式如下：



氯离子、亚硝酸根、氨离子均干扰测定，应予以排除。

2. 试剂

2.1 硝酸根标准溶液

称取 105℃ 烘干至恒重的硝酸钾 0.1631g，溶于少量水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，此溶液 1mL 含 0.1mg 硝酸根离子。取此溶液 20mL 于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液 1mL 含 0.02mg 硝酸根离子。

2.2 二磺酸酚

称取 25g 苯酚放入 500mL 烧瓶中，加入 150mL 浓硫酸，瓶口用插一根玻璃管的胶塞盖

住，放在沸水浴上蒸煮 8 小时，使成黄色稠厚液体，保存在磨口棕色瓶中。

2. 3 10mol/L 氢氧化钠溶液

称取氢氧化钠 400g，放在 1000mL 烧杯中，加 600~700mL 水，不断搅拌溶解，稀释至 1000mL。

2. 4 0.141mol/L 硫酸银溶液

称取不含硝酸根的硫酸银 2.20g，溶于水中，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

2. 5 氢氧化铝溶液

溶解 125g 硫酸铝于 1000mL 水中，加 10mol/L 的氢氧化钠溶液 30mL，至氢氧化铝完全沉淀，倾去上层清液，用倾泻法反复洗涤，至无氯离子、硝酸根离子和铵离子（可用硝酸根、二磺酸酚及钠氏试剂检查），此时在氢氧化铝胶状沉淀中加入 300mL 左右的水，使用前振荡均匀即可。

2. 6 0.05mol/L EDTA 溶液

称取 9.3gEDTA 溶于少量水中，移入 500mL 容量瓶中，稀释至刻度。

3. 仪器

分光光度计。

4. 分析步骤

4. 1 标准曲线的绘制

4. 1. 1 分别吸取 1mL 含 0.1mg 硝酸根标准溶液 0、1、2、3、4、5mL 于 6 支 100mL 瓷蒸发皿中，水样中硝酸根含量小于 20mg/L 时，分别取 1mL 含 0.02mg 硝酸根标准溶液 0、2、4、6、8、10mL 于 6 个 100mL 蒸发皿中。

4. 1. 2 用 1mol/L 氢氧化钠溶液调至微碱性，置水浴上蒸干。

4. 1. 3 蒸发皿中分别加入 2mL 二磺酸酚，用玻璃棒仔细拌磨，放置 10 分钟，使反应完全。

4. 1. 4 加入 10mL 水，搅拌均匀，加 5mL EDTA 溶液，再加入 8mL 10mol/L 的氢氧化钠溶液，若不出现黄色化合物，可再多加 0.5~1mL，直至出现稳定的黄色。

4. 1. 5 将反应物分别移入 6 支 50mL 比色管中，用水稀释至刻度。

4. 1. 6 于 420nm 处，用 1cm 比色皿中，以试剂空白作参比，测其吸光度。

4. 1. 7 以吸光度为纵坐标，硝酸根毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4. 2 水样处理

4. 2. 1 取 50~100mL 水，根据水样中氯化物含量多少，以 95% 的氯离子的量加硫酸银溶液，使氯离子形成氯化银沉淀，用离心或过滤法除去。

4. 2. 2 经除去氯离子后的水样，若水的浊度大于 10mg/L 时，可加 3mL 氢氧化铝使之澄清。

取样时应进行体积校正。

4. 3 水样的测定

按表 1-5 取适量水样于 100mL 蒸发皿中，以下操作按 4. 1. 2 至 4. 1. 6 条款进行。

表 1-5 水样中不同硝酸根含量时取样量

水样含 NO ₃ ⁻ 浓度 (毫克/升)	5-10	<25	<100
取样体积 (毫升)	20	10	5

水样应同时做亚硝酸根含量测定，亚硝酸根含量小于 0.2mg/L 时，其影响可忽略不计。

5. 分析结果的计算

水样中硝酸根含量为 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000 - K \times 1.35$$

式中：A——与吸光度相对应的硝酸根的含量，毫克；

V_w ——水样的体积，毫升；

K——水样中亚硝酸根含量，毫克；

1.35——亚硝酸根换算为硝酸根系数。

6. 允许差

水样中硝酸根含量在 20mg/L 时，平行测定两个结果之差不大于 0.7mg/L。

7. 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为水样中硝酸根的含量。

5.1 水样中酚酞碱度 P (毫克/升, 以 CaCO₃ 计) 按下式计算:

$$P = \frac{V_3 \times M \times \frac{100.08}{2}}{V_w} \times 1000$$

式中: V₃——用酚酞指示剂时, 滴定所消耗盐酸标准溶液的体积, 毫升;
M——盐酸标准溶液摩尔浓度, 摩尔/升;
100.08——碳酸钠的摩尔质量, 克/摩尔。
V_w——水样体积, 毫升。

5.2 总碱度 (甲基橙碱度) 的计算:

水样中总碱度 T (毫克/升, 以 CaCO₃ 计) 按下式计算:

$$T = \frac{V_4 \times M \times \frac{100.08}{2}}{V_w} \times 1000$$

式中: V₄——用甲橙基指示剂时, 滴定所消耗盐酸标准溶液体积, 毫升;
M——盐酸标准溶液摩尔浓度, 摩尔/升;
100.08——碳酸钙的摩尔质量, 克/摩尔。
V_w——水样体积, 毫升。

5.3 设水中的碱度全部由氢氧化物、碳酸盐、重碳酸盐形成, 并认为不存在其它弱无机酸和有机酸, 并假定氢氧化物与重碳酸根不共存的条件下, 水中氢氧化物、碳酸根、重碳酸根的关系如表 1-6 所示。

6. 允许差

碱度在 25~250mg/L (以 CaCO₃ 计) 的范围内, 平行测定两结果差不大于 2.5mg/L。

表 1-6 各种碱度关系

滴定结果	氢氧化物碱度 以 CaCO ₃ 计	碳酸盐碱度 以 CaCO ₃ 计	重碳酸根碱度 以 CaCO ₃ 计
P=0	0	0	T
2P<T	0	2P	T-2P
2P=T	0	2P	0
2P>T	2P-T	2(T-P)	0
P=T	T	0	0

8. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值, 作为水样的碱度。

乙 电位法

本方法适用范围同甲法。

1. 原理

用标准酸溶液滴定到 pH=8.3 时所测定的碱度称酚酞碱度, 继续滴定至 pH=4.5 时, 所测定碱度 (包括前者的酚酞碱度) 称为总碱度。其反应式同甲法。

2. 试剂

同甲法。

3. 仪器

3.1 自动电位滴定仪: ZD-1 型或酸度计。

3.2 电磁搅拌器。

- 3.3 饱和甘汞电极。
- 3.4 pH 玻璃电极。
- 3.5 微量滴定管：10mL。
4. 分析步骤
 - 4.1 酚酞碱度测定
吸取 100mL 水样于 250mL 烧杯中，按 pH 测定法的操作步骤对仪器进行定位，并测定水样 pH 值，若 $\text{pH} > 8.3$ 则用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液的 $\text{pH} = 8.3$ ，记录盐酸标准溶液的消耗体积 V_3 （毫升）。若 $\text{pH} < 8.3$ 则不需滴定， $P=0$ 。
 - 4.2 甲基橙碱度的测定
在滴过酚酞碱度的水样中，继续用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至 $\text{pH} = 4.5$ ，记录下盐酸标准溶液总的消耗体积 V_4 （毫升）（包括 V_3 的含量）。
5. 计算
同甲法。
6. 允许差
平行测定两个结果差，不大于 2.5mg/L（以 CaCO_3 计）。
7. 结果表示
同甲法。

122 硫酸根的测定

甲 重量法

本方法适用于含磷酸盐小于 10mg/L 的循环冷却水和天然水中硫酸根离子的测定，其测定范围大于 10mg/L。

1. 原理

在强酸性溶液中氯化钡与硫酸根离子定量地产生硫酸钡沉淀，经灼烧称重后，求出硫酸根的含量。

2. 试剂

2. 1 0.01mol/L 氢氧化钠溶液。

2. 2 1+1 盐酸溶液。

2. 3 氯化钡溶液

称取 5g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中，稀释至 100mL。

2. 4 硝酸银溶液

称取 2.25g 硝酸银，加入 0.25mL 浓硝酸，溶于 250mL 水中。

2. 5 甲基红溶液

称取 0.1g 甲基红溶于乙醇，并用乙醇稀释至 100mL。

3. 仪器

3. 1 恒温水浴锅。

3. 2 电阻炉：最高温度大于 900℃。

3. 3 瓷坩埚：50mL。

3. 4 干燥箱。

3. 5 慢速定量滤纸：Φ 11cm。

4. 分析步骤

4. 1 量取 100~500mL (水样中含 10~50mg 硫酸银，最大不超过 100mg) 水样于 1000mL 烧杯内，加三滴甲基红，加 1+1 盐酸调整至水样呈红色，浓缩至 50mL 左右。将水样过滤除去悬浮物，用盐酸酸化过的水冲洗烧杯和沉淀。

4. 2 将滤液于锥形瓶中煮沸并浓缩至 50mL 左右。

4. 3 徐徐加入热氯化钡溶液，搅拌均匀，直到所有的硫酸盐都生成硫酸钡沉淀，再加入 2mL 过量的氯化钡溶液，搅拌均匀。

4. 4 将锥形瓶放在 80~90℃ 水浴上 (不能煮沸)，老化 2 小时。

4. 5 用慢速定量滤纸过滤并用热水洗涤锥形瓶和沉淀，直至滤液中无氯离子 (取几滴滤液于表面皿中，加数滴硝酸银不产生混浊) 为止。

4. 6 将滤纸和沉淀放在预先已恒重的坩埚中于电炉上小心灰化，然后移入电阻炉内，于 800℃ 下灼烧至恒重。

5. 分析结果的计算

水样中硫酸根离子的含量 X (毫克/升) 按下式计算：

$$X = \frac{W \times 0.4116}{V_w} \times 1000$$

式中：W——硫酸钡离子的重量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升；

0.4116——硫酸钡与硫酸根离子换算系数。

6. 允许差

硫酸根含量为 50mg/L 时，平行测定两结果差不大于 5mg/L。

7. 结果表示

取平行测定两结果算术平均值，作为水样的硫酸根含量。

乙 EDTA 滴定法

本方法适用于循环冷却水和天然水中硫酸根离子的测定。水样中硫酸根含量大于 200mg/L 时，可进行适当稀释。

1. 原理

水样中加入氯化钡，与硫酸根生成硫酸钡沉淀。过量的钡离子在氯化镁存在下，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 滴定。

2. 试剂

2. 1 1+1 盐酸溶液。

2. 2 0.5% 铬黑 T 乙醇溶液（同总硬度的测定）。

2. 3 氨—氯化铵缓冲溶液（pH=10.3）

2. 4 0.0125mol/L 氯化钡溶液：称取 3.054 克氯化钡（BaCl₂·2H₂O）溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度。

2. 5 0.01mol/L 氯化镁溶液的配制

称取 2.1g 氯化镁（MgCl₂·6H₂O）溶于少量水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度。

2. 6 0.01mol/L EDTA 的测定。

同总硬度的测定。

3. 仪器

3. 1 滴定管：酸式 25mL。

3. 2 电炉。

4. 分析步骤

4. 1 水样的测定

吸取经中速滤纸干过滤的水样 50mL 于 250mL 锥形瓶中，加入三滴 1+1 盐酸，在电炉上加热微沸半分钟，再加入 10mL 0.0125mol/L 氯化钡溶液，微沸 10 分钟，冷却 10 分钟后，加入 5mL 0.01mol/L 氯化镁溶液，10mL 氨—氯化铵缓冲溶液，6~10 滴铬黑 T 指示剂，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定，溶液从酒红色至纯蓝色为终点。

4. 2 水中硬度的测定

吸取经中速滤纸干过滤后水样 50mL，加 10mL 氨—氯化铵缓冲溶液，6~10 滴铬黑 T 指示剂，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色。

4. 2 氯化钡、氯化镁消耗 EDTA 标准溶液的体积。准确吸取 10mL 0.0125mol/L 氯化钡溶液，5mL 0.01mol/L 氯化镁溶液于 250mL 锥形瓶中，加水 50mL，再加入 10mL 氨—氯化铵缓冲溶液，6~10 滴铬黑 T 指示剂，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色。

5. 分析结果的计算

水样中硫酸根离子的含量 X（毫克/升），按下式计算：

$$X = \frac{96 \times (V_2 + V_3 - V_4) \times M_2}{V_w} \times 1000$$

式中：V₂——测定水样硬度时消耗 EDTA 的体积，毫升；

V₃——滴定氯化钡和氯化镁溶液时消耗 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

V₄——测定水样硫酸根时消耗 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

M₂——EDTA 标准溶液的摩尔浓度，摩尔/升；

V_w——水样体积，毫升。

6. 允许差

硫酸根含量在 100mg/L 范围内时，平行测定两个结果差，不大于 4mg/L。

7. 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为水样的硫酸根含量。

丙 离子色谱法

参见氯离子的测定：丙法。

123 硫化物的测定

亚甲基兰分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中硫化物的测定。测定范围 0.005~2.00mg/L。

1. 原理

在强酸介质中，对氨基二甲苯胺盐酸盐，与硫离子在三氯化铁存在下反应，生成亚甲基兰。在比色前加入磷酸氢二铵以除去高铁离子的干扰，硫代硫酸盐和亚硫酸的干扰采用产生硫化锌沉淀的办法消除。

2. 试剂

2.1 对氨基二甲苯胺盐酸盐贮备液。

称取 3.9g 对氨基二甲苯胺盐酸盐溶于已冷至室温的硫酸溶液中（12.5mL 浓硫酸加入 7.5mL 蒸馏水中）并稀释至 25mL，此贮备液可在阴暗处保存二个月。

2.2 对氨基二甲苯胺盐酸盐工作溶液。

取 5mL 贮备液，移入 500mL 棕色瓶中，加入 495mL 1+1 硫酸溶液，摇匀。

2.3 三氯化铁溶液

称取 100g 三氯化铁，用少量硫酸润湿，并用水溶解，稀释至 100mL。

2.4 磷酸氢二铵溶液

称取 40g 磷酸氢二铵溶于水中并稀释至 100mL。

2.5 硼酸钠缓冲溶液（pH=9.22）

称取硼酸钠 19.07g，溶于 1000mL 水中。

2.6 1mol/L 醋酸锌溶液

称取 22g 醋酸锌溶于少量水中，稀释至 100mL。

2.7 称取 0.7491g 硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，取此液 100mL 移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此液 1mL 含有 0.01mg 硫离子（此标准溶液使用前配制）。

3. 仪器

3.1 分光光度计。

3.2 比色管：50mL。

3.3 移液管：100mL。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.01mg 硫离子的标准溶液。0、2、4、6、8、10mL，于 6 支比色管中，加水至 40mL，向比色管内各加入 15mL 对氨基二甲苯胺盐酸盐工作溶液和 0.3mL 三氯化铁溶液，摇匀，静置 5 分钟，再加入 5mL 磷酸氢二铵溶液，稀释至刻度。10 分钟后于 660nm 处、用 3cm 比色皿，以试剂空白作参比测其吸光度。以吸光度为纵坐标，硫离子毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

于 5 支比色管中加入水样 50mL，然后加入 10mL 硼酸钠缓冲液，摇匀，再加入 2mL 醋酸锌溶液，即有白色絮状物生成。静置 10 分钟，将 100mL 移液管上端塞入一小团棉花，倒过来插入比色管中，用洗耳球将溶液抽干，将棉球取出放入比色管中，按标准曲线绘制步骤进行比色测定。

5. 分析结果的计算

水样中硫离子含量 X（毫克/升），按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——与吸光度相对应的硫离子含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 允许差

硫含量在 1~2mg/L 时，平行测定两结果的差不大于较小结果的 10%。

硫含量在 0.05~1mg/L 时，平行测定两结果的差不大于较小结果的 20%。

7. 结果表示

取平行测定两个结果的算术平均值，作为水样中的硫离子的含量。

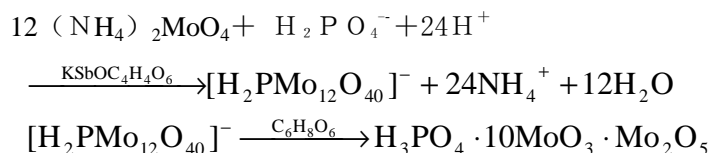
124 正磷酸盐含量的测定 钼酸铵分光光度法

本方法适用于含 PO_4^{3-} 0.02~50mg/L 工业循环冷却水中磷含量的测定。

1. 原理

在酸性条件下,正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸,再用抗坏血酸还原成磷钼蓝,于 710nm 最大吸收波长处分光光度法测定。

反应式为:



2. 试剂

2.1 磷酸二氢钾;

2.2 硫酸: 1 + 1 溶液;

2.3 抗坏血酸: 20/L;

称取 10g 抗坏血酸,精确至 0.5g,称取 0.2 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),精确至 0.01g,溶于 200mL 水中,加入 8.0mL 甲酸,用水稀释至 500mL,混匀,贮存于棕色瓶中(有效期一个月)。

2.4 钼酸铵:26g/L 溶液;

称取 13g 钼酸铵,精确至 0.5g,称取 0.5g 酒石酸锑钾 ($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 精确至 0.01g,溶于 200mL 水中,加入 230mL 硫酸 1+1 溶液,混匀,冷却后用水稀释至 500mL,混匀,贮存于棕色瓶中(有效期二个月)。

2.5 磷标准溶液:1mL 含有 0.5mg PO_4^{3-}

称取 0.7165g 预先在 100~105℃ 干燥并已恒重过的磷酸二氢钾,精确至 0.0002g,溶于约 500mL 水中,定量转移至 1L 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

2.6 磷标准溶液:1mL 含有 0.02mg PO_4^{3-}

取 20.00mL 磷酸标准溶液(2.5)于 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3. 仪器

3.1 分光光度计:带有厚度为 1cm 的吸收池。

4. 分析步骤

4.1 工作曲线的绘制

分别取 0(空白)、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0mL 磷标准溶液(2.6)于 9 个 50mL 容量瓶中,依次向各瓶中加入约 25mL 水,2.0mL 钼酸铵溶液,3.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 分钟。在分光光度计 710nm 处,用 1cm 吸收池,以空白调零测吸光度。以测得的吸光度为纵坐标,相对应的 PO_4^{3-} 量(ug)为横坐标绘制工作曲线。

4.2 试样的制备

现场取约 250mL 实验室样品经中速滤纸过滤后贮于 500mL 烧杯中即制成试样。

4.3 正磷酸盐含量的测定

从试样中取 20.0mL 试验溶液,于 50mL 容量瓶中,加入 2.0mL 钼酸铵溶液,3.0mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 分钟,在分光光度计 710nm 处,用 1cm 吸收池,以不加试验溶液的空白调零测吸光度。

5. 分析结果的计算

以 mg/L 表示的试样中正磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)含量(X_i),按下式计算:

$$x_1 = \frac{m_1}{V_1}$$

式中： m_1 ——从工作曲线上查得的以 μg 表示的 PO_4^{3-} 量；

V_1 ——移取试验溶液的体积，mL。

所得结果应表示至二位小数。

6. 允许差

两次平行测定结果之差不大于 0.30mg/L, 取算术平均值为测定结果。

125 总无机磷酸盐含量的测定 钼酸铵分光光度法

本方法适用于含 PO_4^{3-} 0.02~50mg/L 工业循环冷却水中磷含量的测定。

1. 原理

在酸性溶液中，试验溶液在煮沸的情况下，聚磷酸盐水解成正磷酸盐，正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸，再用抗坏血酸还原成磷钼蓝，于 710nm 最大吸收长处分光光度法测定。

反应式同“正磷酸盐含量的测定 1”。

2. 试剂

同正磷酸盐的测定 2 和下列试剂。

2.2 氢氧化钠，120g/L 溶液：

称取 30g 氢氧化钠，精确到 0.5g，溶于 250mL 水中，摇匀，贮存于塑料瓶中；

2.2 硫酸：1 + 3 溶液；

2.3 硫酸：1 + 3.5 溶液；

2.4 酚酞：1% 乙醇溶液。

3. 仪器

同正磷酸盐的测定第 3.1 条。

4. 分析步骤

4.1 工作曲线的绘制

同“正磷酸盐含量的测定”第 4.1 条。

4.2 总无机磷酸盐含量测定

从正磷酸盐测定的试样(4.2)中取 10.00mL 试验溶液于 50mL 容量瓶中，加入 2.0mL 硫酸溶液(2.2)，用水调整容量瓶中溶液体积至约 25mL，摇匀，置于已煮沸的水浴中 15 分钟，取出后流水冷却至室温，用滴管向容量瓶中加入 1 滴酚酞溶液，然后滴加氢氧化钠溶液至溶液显微红色，再滴加硫酸溶液(2.3)至红色刚好消失，加入 2.0mL 钼酸铵溶液(见正磷酸盐测定之 2.4)，3.0mL 抗坏血酸溶液(见正磷酸盐测定之 2.3)，用水稀释至刻度，摇匀，室温下放置 10 分钟，在分光光计 710nm 处，用 1 cm 吸收池，以不加试验溶液的空白调零测吸光度。

5. 分析结果的计算

以 mg/L 表示的试样中总无机磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)含量(X_2)，按(1)式计算：

$$x_2 = \frac{m_2}{V_2} \quad (1)$$

式中： m_2 ——从工作曲线上查得的以 μg 表示的 PO_4^{3-} 量；

V_2 ——移取试验溶液的体积，mL。

5.1 以 mg/L 表示的试样中三聚磷酸钠($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$)含量(X_3)，按(2)式计算：

$$x_3 = 1.291 \times \left(\frac{m_2}{V_2} - \frac{m_1}{V_1} \right) \quad (2)$$

式中：1.291——系 PO_4^{3-} 换算为三聚磷酸钠的系数。

5.2 以 mg/L 表示的试样中六偏磷酸钠[$(\text{NaPO}_3)_6$]含量(X_4)式计算，按(3)式计算：

$$x_4 = 1.074 \times \left(\frac{m_2}{V_2} - \frac{m_1}{V_1} \right) \quad (3)$$

式中:1.074——系 PO_4^{3-} 换算为六偏磷酸钠的系数。
 所得结果应表示至二位小数。

6. 允许差

两次平行测定结果之差应符合表 1 的规定。

表 1

总无机磷酸盐含量 (mg/L)	允许差 (mg/L)
<10.00	<0.50
>10.00	<1.00

取算术平均值为测定结果。

126 总磷含量的测定 钼酸铵分光光度法

本方法适用于含 PO_4^{3-} 0.02~50mg/L 工业循环冷却水中磷含量的测定。

1. 原理

在酸性溶液中,用过硫酸钾作为分解剂,将聚磷酸盐和有机磷转化为正磷酸盐,正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸,再用抗坏血酸还原成磷钼蓝,于 710nm 最大吸收波长处分光光度法测定。

反应式同“正磷酸盐含量的测定”第 1 条。

2. 试剂

同正磷酸盐和总无机磷含量的测定第 2 条和下列试剂。

2.1 过硫酸钾 40g/L 溶液:

称取 20g 过硫酸钾,精确至 0.5g,溶于 500mL 水中,摇匀,贮存于棕色瓶中(有效期一个月)。

3. 仪器

同正磷酸盐测定第 3.1 条。

4. 分析步骤

4.1 工作曲线的绘制

同正磷酸盐测定的试样(4.2)中取 5.00mL 试验溶液于 100mL 锥形瓶中加入 1.0mL 硫酸溶液(见总无机磷测定之 2.3),5.0mL 过硫酸钾溶液(2.1),用水调整锥形瓶中溶液体积至约 25mL,置于可调电炉上缓缓煮沸 15 分钟至溶液快蒸干为止。取出后流水冷却至室温,定量转移至 50mL 容量瓶中。加入 2.0mL 钼酸铵溶液(见正磷酸盐测定之 2.4),3.0mL 抗坏血酸溶液(见正磷酸盐测定之 2.3),用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 分钟。在分光光度计 710nm 处,用 1cm 吸收池,以不加试验溶液的空白调零测吸光度。

5. 分析结果的计算

以 mg/L 表示的试样中,总磷(以 PO_4^{3-} 计)含量(X_5),按式(1)计算:

$$x_5 = \frac{m_3}{V_3} \quad (1)$$

式中: m_3 ——从工作曲线上查得的以 μg 表示的 PO_4^{3-} 量;

V_3 ——移取试验溶液的体积, mL。

5.1 以 mg/L 表示的羟基乙叉二磷酸(HEDP)含量(X_6);按式(2)计算:

$$x_6 = 1.085 \times \left(\frac{m_3}{V_3} - \frac{m_2}{V_2} \right) \quad (2)$$

式中:1.085——系 PO_4^{3-} 换算为羟基乙叉二磷酸的系数。

5.2 以 mg/L 表示的羟基乙叉二磷酸钠(HEDPS)含量(X_7),按式(3)计算:

$$x_7 = 1.548 \times \left(\frac{m_3}{V_3} - \frac{m_2}{V_2} \right) \quad (3)$$

式中:1.548——系 PO_4^{3-} 换算为羟基乙叉二磷酸钠的系数。

5.3 以 mg/L 表示的氨基三甲叉磷酸(ATMP)含量(X_8),按式(4)计算:

$$x_8 = 1.050 \times \left(\frac{m_3}{V_3} - \frac{m_2}{V_2} \right) \quad (4)$$

式中:1.050——系 PO_4^{3-} 换算为氨基三甲叉磷酸的系数。

5.4 以 mg/L 表示的乙二胺四甲叉磷酸(EDTMP)含量(X_9),按式(5)计算:

$$x_9 = 1.148 \times \left(\frac{m_3}{V_3} - \frac{m_2}{V_2} \right) \quad (5)$$

式中:1.148——系 PO_4^{3-} 换算为乙二胺四甲叉磷酸的系数。

5.5 以 mg/L 表示的乙二胺四甲叉磷酸钠(EDTMPS)含量(X_{10}),按式(6)计算:

$$x_{10} = 1.611 \times \left(\frac{m_3}{V_3} - \frac{m_2}{V_2} \right) \quad (6)$$

式中:1.611——系 PO_4^{3-} 换算为乙二胺四甲叉磷酸钠的系数。

所得结果应表示至二位小数。

6. 允许差

两次平行测定结果之差应符合表 2 的规定。

表 2

总磷含量 (mg/L)	允许差 (mg/L)
< 10.00	<0.50
> 10.00	<1.00

取算术平均值为测定结果。

附录 A

检测剂量范围的规定 (补充件)

标准正文在测正磷酸盐、总无机磷酸盐、总磷含量部分给出的移取实验溶液的剂量是依据循环水系统要加入磷系药剂配方正常运转时一般情况下的取样量。循环水系统在不同磷含量情况下运转时的检测剂量列于 A 1 中。

表 A 1

试样磷含量(以 PO_4^{3-} 计) (mg/L)	移取实验溶液的体积 mL	吸收池厚度 cm
0~5.0	12~40	1
5.0~10.0	6~12	1
10.0~20.0	3~6	1
20.0~30.0	2~3	1

如遇到含 PO_4^{3-} 高于 30mg/L 试验溶液,可通过稀释该实验溶液后再进行测定。

附录 B

分析过程中应注意的事项

(补充件)

B1 实验室样品的过滤

应尽可能快地过滤和分析实验室样品，过滤时间不能超过 10 分钟。如过滤时间过长则有可能对磷化合物产生吸附，从而不能保证所有的磷化合物从滤纸上滤过。另外，过滤时间过长会造成聚磷化合物的水解。如果实验室样品温度低于室温，则过滤前应使其恢复至室温。过滤时应弃去开始的 10mL 滤液。

B2 玻璃器皿的清洗

用于显色过程的玻璃器皿应经常用 2mol/L 氢氧化钠溶液清洗，以除去有色沉淀物。这些有色沉淀物在玻璃壁上形成粘膜，从而影响测定准确度。

B3 吸收池的校正

分析试样前，必须对吸收池进行校正，消除不同吸收池之间的差异。

B4 有机磷化合物的分解

在大量有机物质存在的情况下，使用过硫酸钾分解效果差，这时应使用硝酸和高氯酸分解有机物。操作如下：准确移取一定体积的试验溶液，加入 2mL 硝酸、1mL 高氯酸于可调电炉上加热至不出褐色蒸气并出现白色晶体。冷却后加水微热，直到获得清晰透明的溶液。最后用 2mol/L 的氢氧化钠溶液调整溶液 pH 至 7~9。

B5 试样的处理及保存

为确保试样不发生变化，取样后最好立即进行测定。不能立即进行测定时应依次加入氯化钠，氯化汞保护试样。使试样溶液中含氯化钠 50mg/L、氯化汞 40mg/L，用玻璃瓶贮存于 0~4℃ 水箱中。只测总磷含量则无需顾及试样发生变化。

附 录 C

干 扰 实 验

(补充件)

工业循环冷却水中通常存在着一些无机离子和有机物质, 如果这些物质在限量之内对 $80\mu\text{gPO}_4^{3-}$ 测定所引起的误差在 $\pm 4\mu\text{g}$ 范围之内, 则认为不干扰磷含量的分析。

C1 无机离子

C1.1 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Si

500ppm Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} ; 300ppm Mg^{2+} ; 100ppm Si ; 50ppm Zn^{2+} ; 40ppm Fe^{3+} ; 20ppm Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 不干扰磷含量的分析。

C1.2 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-

100ppm F^- ; 500ppm Cl^- ; 500ppm NO_2^- ; 800ppm HCO_3^- 、1000ppm NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、不干扰磷含量的分析。

Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 由于本身有颜色, 含量过高对显色有一定影响, 可通过做颜色空白试验扣除干扰。

浓度高于 200ppm 完全影响显色, 亚硝酸盐浓度过高会引起溶液脱色, 可适当稀释试验溶液后分析。

C2 有机物质

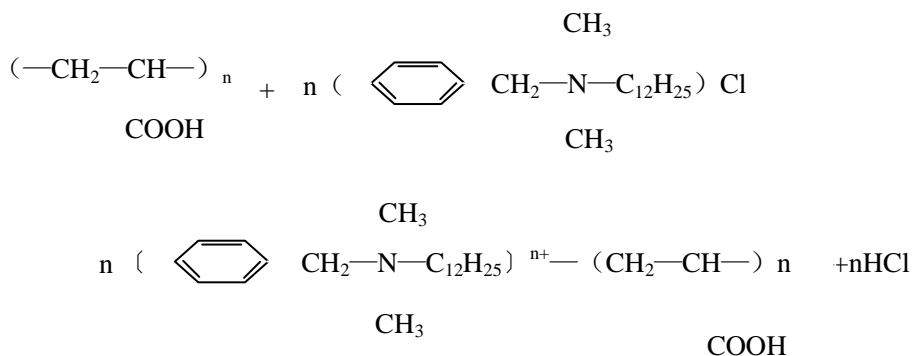
一些常用的缓蚀阻垢剂如聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、马来酸酐丙烯酸共聚物、苯骈噻唑等含量不高于 200ppm 不干扰磷含量的分析。

127 聚丙烯酸的测定——比色法

本方法适用于循环冷却水中聚丙烯酸含量的测定。范围 1~9mg/L。

1. 原理

聚丙烯酸的阴离子与洁尔灭的阳离子作用，能定量地生成离子缔合物沉淀，以引用比浊法来测定水中微量聚丙烯酸的含量。其反应式如下：



2. 试剂

- 2.1 聚丙烯酸（基准试剂）含量 99%。
- 2.2 洁尔灭（十二烷基二甲基苄基氯化铵）化学纯试剂。
- 2.3 0.5mol/L 硫酸溶液。
- 2.4 0.5mol/L 氢氧化钠溶液。
- 2.5 0.01mol/L 乙二胺四乙酸二钠溶液。
- 2.6 3%柠檬酸三钠溶液。
- 2.7 0.2%洁尔灭溶液。
- 2.8 聚丙烯酸标准溶液。
 - 2.8.1 贮备溶液：称取纯聚丙烯酸 0.1000g，用水溶解并转移到 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液 1mL 含 1mg 聚丙烯酸。
 - 2.8.2 标准溶液：准确吸取 5mL 贮备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液 1mL 含 0.01mg 聚丙烯酸。

3. 仪器

- 3.1 分光光度计。
- 3.2 比色管：25mL，带塞。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.01mg 聚丙烯酸的标准溶液 0, 1, 3, 5, 7, 9mL 于 6 支 25mL 比色管中，用水稀释至 10mL，向各比色管加入 0.01mol/L EDTA 溶液 1mL，3%柠檬酸三钠溶液 7mL，0.2%洁尔灭溶液 3mL，用水稀释至刻度，摇匀，静置 10 分钟，于 420nm 处，用 3cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度，以吸光度为纵坐标，聚丙烯酸毫克数为横坐标绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

4.2.1 不含聚磷酸盐的测定

准确吸取经慢速滤纸干过滤的水样 10mL 于 25mL 比色管中，然后加入 0.01mol/L EDTA 溶液 1mL，3%柠檬酸三钠溶液 7mL，0.2%洁尔灭溶液 3mL，用水稀释至刻度，摇匀，静置 10 分钟，于 420nm 处，用 3cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度。

4.2.2 含聚磷酸盐的测定

准确吸取经慢速滤纸干过滤的水样 10mL 于 25mL 比色管中，然后加入 0.5mol/L 硫酸溶

液 1mL，摇匀，置于煮沸的水浴中加热 10 分钟，取下冷却，加入 0.01mol/L EDTA 溶液 1mL，0.5mol/L 氢氧化钠溶液 2mL，摇匀，加入 3%柠檬酸三钠溶液 7mL，0.2%洁尔灭溶液 3mL，用水稀释至刻度，摇匀，静置 10 分钟，于 420nm 处，用 3cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中聚丙烯酸含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——从标准曲线上查得聚丙烯酸含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

128 游离性余氯的测定

甲 DPD 分光光度法

本方法适用于循环冷却水中游离性余氯含量的测定。测定范围 0.20~1.50mg/L。

1. 原理

在 pH6.2~6.5 之间,水中不含碘离子时,DPD(对氨基二乙基苯胺硫酸盐)立即与游离性余氯反应,生成红色化合物。

2. 试剂

- 2.1 10%碘化钾溶液。
- 2.2 3mol/L 硫酸溶液。
- 2.3 0.5%淀粉溶液。
- 2.4 0.25%硫代乙酰胺水溶液。
- 2.5 DPD 粉状试剂。

称取 DPD(对氨基二乙基苯胺硫酸盐)1g,无水硫酸钠 8.6g 及 EDTA0.4g 于研钵中研磨至 60 目,置于棕色广口瓶中。

2.6 磷酸盐缓冲液

分别称取 60.5g 磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 46.0 磷酸二氢钾和 1.0EDTA,溶解后移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

2.7 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

配制标定方法同溶解氧测定法。

2.8 氯标准溶液

2.8.1 配制

称取适量优氯净或强氯精,使其含纯氯为 0.1g,溶于无氯水中,并稀释至其浓度近似为 0.1mg/mL。用 0.01mol/L 硫代硫酸钠进行标定其准确浓度。

2.8.2 标定

吸取 10mL 氯溶液于碘量瓶中,加 50mL 水、10mL3mol/L 硫酸,15mL10%碘化钾溶液,用 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色。加 1mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色刚消失为终点,同时做空白试验。

2.8.3 计算

氯标准溶液浓度 C (毫克/升),按下式计算:

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 70.92}{V_3 \times 2}$$

式中: V_1 ——试样滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

V_2 ——空折试验时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,毫升;

M——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度,摩尔/升;

V_3 ——取样量,毫升。

3. 仪器

- 3.1 分光光度计
- 3.2 具塞比色管: 50mL。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别取 1mL 含 0.1mg 的氯标准溶液 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0, 1.2, 1.5mL, 于 9 支已盛 25mL 水的 50mL 比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,立即分别加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液和 0.1gDPD 粉剂,摇匀。再加约 0.5g 碘化钾,摇匀。于 550nm 处,用 3cm 比色皿,以试剂

空白作参比，测其吸光度，以吸光度为纵坐标，氯的毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4. 2 水样的测定

于 50mL 比色管中加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液和 0.1gDPD 粉剂，摇至溶解。立即加入 50mL 水样，摇匀。2 分钟后，加 5 滴 0.25% 硫代乙酰胺溶液，摇匀。于 550nm 处，用 3cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中游离性余氯含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——与吸光度相对应的游离性余氯含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 注释

6. 1 测定中应严格控制 pH 值为 6.2~6.5 之间，pH 低时，一氯胺的一部分会当作游离性余氯测出，使结果偏高。

6. 2 研磨 DPD 粉剂时，忌用手摸，必要时可过筛。

6. 3 标准曲线绘制时，可分批进行，以保证在 5 分钟比色完。

7. 允许差

水中游离性余氯在 0.53mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.02mg/L；含量在 1.39mg/L 时，平行测定两结果之差不大于 0.16mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为水样中游离性余氯含量。

乙 邻联甲苯胺比色法

本方法适用于不含亚硝酸根离子的水样中游离性余氯测定。测定范围 0.01~15mg/L。

1. 方法提要

水样中游离性余氯与邻联甲苯胺作用，生成黄色（或桔黄色）的二盐酸醌式邻联甲苯胺。

根据颜色的深浅与标准色比较，测出水样中游离性余氯含量。EDTMP 在 10ppm 以下不影响测定，正常情况下循环水中的 Fe^{3+} 不影响测定。 NO_2^- 干扰测定。

2. 仪器与试剂

2. 1 仪器

2. 1. 1 100 毫升具塞比色管一套。

2. 2 试剂

2. 2. 1 无水磷酸氢二钠；

2. 2. 2 磷酸二氢钾；

2. 2. 3 重铬酸钾；

2. 2. 4 铬酸钾；

2. 2. 5 盐酸；

2. 2. 6 邻联甲苯胺。

3. 准备工作

3. 1 磷酸盐缓冲液

3. 1. 1 磷酸盐缓冲储备液配制：将无水磷酸氢二钠放在 105~110℃ 烘箱内，2 小时后取出置于干燥器内冷却至室温，称取 22.86g，另将磷酸二氢钾放在 105~110℃ 烘箱内同

样处理, 并称取 46.14g。将上述两试剂共同溶于水中, 稀释至 1000mL, 静置 4 天后过滤。滤液称为贮备液。

3. 1. 2 磷酸盐缓冲使用液配制 (pH=6.45): 将上述磷酸盐贮备液 200mL 加水稀释至 1000mL。

3. 2 重铬酸钾—铬酸钾溶液

配制方法: 称取 0.1550g 于 105~110℃烘箱内干燥处理过的重铬酸钾及 0.4650g 同样处理的铬酸钾放在 400mL 烧杯中加磷酸盐缓冲使用液使其溶解, 转移到 1000mL 容量瓶中, 用磷酸盐缓冲使用液稀释至刻度, 此有色溶液的颜色相当于 1mg/L 余氯与邻联甲苯胺所产生的颜色。

3. 3 邻联甲苯胺溶液

配制方法: 称取 1g 纯邻联甲苯胺加于 5mL 20% 盐酸中, 在研钵中研成糊状, 加入 150~200mL 水, 使其完全溶解, 放在 1 升量筒中补加到 505mL, 最后加入 20% 盐酸至 1 升, 储于棕色瓶中。(溶液如有色, 可再加 1g 粉末状活性炭, 加热煮沸搅拌, 取下在室温放置过夜, 过滤后使用)。

3. 4 标准色阶的配制

取 100mL 具塞比色管 5 支, 分别准确移入重铬酸钾—铬酸钾溶液 100, 50, 15, 10, 1mL, 用磷酸盐缓冲使用液稀释至刻度, 摇匀。它们相当于 1, 0.5, 0.15, 0.1, 0.01 毫克/升余氯与邻联甲苯胺所产生的颜色。

注: 标准色阶的梯度与数量, 可根据实际需要调整。

4. 试验步骤

吸取水样 100mL 于具塞比色管中, 加入 5mL 邻联甲苯胺溶液。立即摇匀, 30 秒钟内与标准余氯色阶比较求得水样中游离性余氯含量。

注: 含 NO_2^- 水样应用 DPD 分光光度法测定游离性余氯含量。

129 巯基苯并噻唑 (MBT) 的测定——紫外分光光度法

本方法适用于循环冷却水中巯基苯并噻唑的测定，二氯酚含量大于 50mg/L 时，对测定有干扰，其测定范围 0.2~2mg/L。

1. 原理

水样经盐酸酸化，用氯仿抽提巯基苯并噻唑，以紫外分光光度法测定。

2. 试剂

2.1 1+1 盐酸溶液。

2.2 巯基苯并噻唑标准溶液

准确称取 0.1000g 巯基苯并噻唑溶解于 7mL 0.1mol/L 氢氧化钠溶液中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此液 1mL 含 0.1mgMBT。

吸取 25mL 上述配制的巯基苯并噻唑标准溶液于 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此液 1mL 含 0.01mgMBT。

3. 仪器

3.1 紫外分光光度计。

3.2 分液漏斗：150mL。

4. 分析步骤

4.1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.01mgMBT 标准溶液 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 于 5 只 150mL 分液漏斗中，加水 50mL，滴加 1+1 盐酸溶液 2 滴，摇匀。再加 10mL 氯仿，塞好塞子后强烈摇荡 3 分钟。静置分层后，将氯仿层通过装有脱脂棉层的漏斗过滤，于 329nm 处，用 1cm 石英比色皿，以氯仿作参比，测其吸光度。以吸光度为纵坐标，MBT 毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4.2 水样的测定

吸取 50mL 经慢速滤纸干过滤后的水样于 150mL 的分液漏斗中，滴加 2 滴 1+1 的盐酸，摇匀。按标准曲线绘制方法中相同步骤进行测定。参比液为用工业补充水配或与水样中水稳配方相近的水稳剂（巯基苯并噻唑除外）的氯仿萃取液，测其吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中巯基苯并噻唑含量 X (毫克/升)，按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——与吸光度相对应的巯基苯并噻唑含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 注释

6.1 当无纯品巯基苯并噻唑时，可用纯度 98% 以上的工业品代替，但必须用化工部 HG “橡胶硫化促进剂 M” 中其纯度测定法测其纯度，并按测定的纯度，换算成 100% 的纯品称其需要的量。

6.2 水样含油时，应进行预处理。

7. 允许差

巯基苯并噻唑含量在 1mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.06mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为测定水样中巯基苯并噻唑的含量。

130 油含量的测定

甲 红外分光光度法

本方法适用于循环冷却水中油含量的测定，测定范围为 0.01~2mg/L。

1. 原理

油中甲基、次甲基团在 3.4 μm 波长处有明显的吸收，且在一定范围内，吸收峰高与水中含量成正比。

2. 试剂

- 2.1 1+2 硫酸溶液。
- 2.2 无水硫酸钠。
- 2.3 标准油样

吸取 65mL 正十六烷，25mL 异辛烷、10mL 苯混合，摇匀，即标准油。再称取此油样，用四氯化碳稀释，配成 20mg/L 的标准油样。

3. 仪器

- 3.1 红外油份分析器：波长 1.4 μm，范围 0~50mg/L，精度 1mg/L。
- 3.2 分液漏斗：1000mL。
- 3.3 砂芯漏斗：G₃。

4. 分析步骤

4.1 用玻璃瓶取 3000~4000mL 水样，摇匀后，注入 1000mL 分液漏斗（漏斗标有 800mL 的标记）于标记处，加 1+1 硫酸溶液调至 pH 小于 1。

4.2 加 25mL 四氯化碳，剧烈振荡 2 分钟，并不断开启活塞排气，静置分层。以 G₃ 玻璃砂芯漏斗（或快速定性滤纸放入适量无水硫酸钠）将四氯化碳滤入 50mL 容量瓶中。

4.3 重复 4.2 步骤一次，四氯化碳抽出液也收集于上述 50mL 容量瓶中，摇匀。

4.4 按仪器使用说明书要求，调整零点，用 20mg/L 油标准液调满刻度，测定四氯化碳抽出液中油含量。

5. 分析结果的计算

水样中油含量 X（毫克/升），按下式计算：

$$X = \frac{A \times 50}{V_w} \times 1000$$

式中：A——仪器测量值，毫克/升；

V_w——水样体积，毫升。

50——抽取水中油用四氯化碳的体积，毫升。

6. 注释

- 6.1 禁止用塑料器皿取水样，因塑料器皿吸附油。
- 6.2 如用滤纸过滤，均用统一规格的滤纸、漏斗。

7. 允许差

油含量在 2mg/L 以下时，平行测定两结果差不大于 0.04mg/L。

8. 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为水样中油的含量。

乙 紫外分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中微量石油类化合物的测定。测定范围 0~10mg/L。

1. 原理

循环冷却水中含有在紫外光区有特征吸收的芳烃化合物，可借助于测定该物质的含量来确定相应的油含量。以 60~90℃ 石油醚作溶剂从水中抽出油品，在波长为 225nm 处测其

吸光度。

2. 试剂

2. 1 1+3 硫酸溶液。
2. 2 石油醚：30~60℃，60~90℃。
2. 3 无水硫酸钠。
2. 4 细孔硅胶：80~100 目（或 13×分子筛）。
2. 5 硫酸、甲醛试剂。

在 50mL 浓硫酸中，逐滴加入 2.5mL 甲醛。

2. 6 精制石油醚

当 60~90℃石油醚的透光率低于 60%时，需要进行精制。预先将细孔硅胶或 13×分子筛在 150℃烘箱中活化 4 小时，冷后装入直径为 5cm，高为 250 cm 的吸附柱中，使 60~90℃石油醚通过该吸附柱，以除去其中的芳烃。用硫酸、甲醛试剂检查流出来的石油醚，应不呈黄色，于 225nm 处以水为参比，测其透光率，精制后石油醚其透光率不得少于 60%。

2. 7 油标准样品

在酸性条件下，用 30~60℃石油醚萃取循环水中油类物质，然后经无水硫酸钠脱水，过滤后，置于 80℃水浴上蒸去大部分石油醚，再置于 70℃烘箱内，蒸尽石油醚，即得标准油样。

3. 仪器

3. 1 紫外分光光度计。
3. 2 分液漏斗：500mL。
3. 3 漏斗：Φ60mm。
3. 4 容量瓶：50mL。

4. 分析步骤

4. 1 标准曲线的绘制

4. 1. 1 准确称取 100mg 标准油样，用 60~90℃石油醚将其移入 100mL 容量瓶中，并稀释至刻度。得到 1mL 含 1mg 的标准油样，再稀释 5 倍，得 1mL 含 0.2mg 的标准油样。

4. 1. 2 分别取 1mL 含 0.2mg 的标准油样 1、2、4、6、8、10mL 于 6 只 50mL 容量瓶中，用石油醚稀释至刻度，摇匀。

4. 1. 3 于 225nm 处用 1cm 石英比色皿，以石油醚作空白，测其吸光度。

4. 1. 4 以吸光度为纵坐标，油的毫克数为横坐标，绘制标准曲线。

4. 2 水样的测定

4. 2. 1 量取 150~200mL 水样移入分液漏斗中，加入 5mL 1+3 硫酸溶液。

4. 2. 2 加入 20mL 石油醚，依次洗涤采样瓶、量筒，然后倾入分液漏斗中，剧烈振荡 2~3 分钟，并不断开启活塞排气，静置 2~3 分钟分层，将下层水样放入原采样瓶内。

4. 2. 3 在放有滤纸的漏斗中放入 1/3 高度的无水硫酸钠，将石油醚抽出物滤入 50mL 容量瓶内。

4. 2. 4 将水样再一次移回分液漏斗，按本方法第 4.2.2，4.2.3 条规定重复一次，然后加 10mL 石油醚洗涤漏斗及滤瓶，石油醚抽出液均收集于同一容量瓶中，用石油醚稀释至刻度，摇匀。

4. 2. 5 按本方法第 4.1.3 条测其吸光度。

5. 分析结果的计算

水样中油含量 X（毫克/升），按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——与吸光度相对应的油含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

7. 允许差

含油量小于 5mg/L 时，平行测定两结果差不大于较小结果的 20%；含油量在 5~10mg/L 时，平行测定两结果差不大于较小结果的 15%。

8. 结果表示

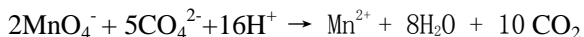
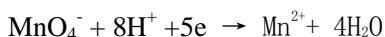
取平行测定两结果的算术平均值，作为水样中油的含量。

131 化学需氧量的测定
甲 高锰酸钾氧化法

本方法适用于循环冷却水中化学需氧量的测定。

1、原理

高锰酸钾在酸性溶液中将水中的还原性物质氧化，过量的高锰酸钾用草酸盐还原，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸盐。



2、试剂

2.1 1+3 硫酸溶液

2.2 0.0500mol/L 草酸钠标准溶液

称取 3.350g 于 150~200℃ 温度下烘干的草酸钠，溶于少量水中，于 500mL 容量瓶中稀释至刻度。

2.3 0.0050mol/L 草酸钠标准溶液

吸取 50mL 0.0500mol/L 草酸钠标准溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

2.4 0.02mol/L 高锰酸钾溶液

称取高锰酸钾 3.2g 溶于 1000mL 水中，于水浴上煮沸 2 小时，放置过夜。用砂蕊漏斗过滤，贮存于棕色瓶中。

2.5 0.0020mol/L 高锰酸钾溶液

吸取 50mL 0.02mol/L 高锰酸钾标准溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

2.6 0.0020mol/L 高锰酸钾溶液的标定

2.6.1 取 50mL 水于 250mL 锥形瓶中，加 1+3 硫酸溶液 5mL，移取 0.002mol/L 高锰酸钾标准溶液 5mL，至出现明显的红色，加热煮沸 5 分钟，应仍保持红色。立即用 0.0050mol/L 草酸钠标准溶液滴定至无色，用 0.002mol/L 高锰酸钾滴定至淡红色，不记录用量。再取 10mL 草酸钠标准溶液于锥形瓶中，加热至 60~80℃，以待标的高锰酸钾溶液滴定至出现淡红色为止。

2.6.2 计算

高锰酸钾标准溶液的摩尔浓度 M (摩尔/升)，按下式公式计算：

$$M = \frac{10.00 \times 0.0050 \times 2}{V_1 \times 5}$$

式中 V_1 ——高锰酸钾标准溶液消耗体积，毫升。

3、仪器

3.1 玻璃砂蕊漏斗： G_4 。

3.2 滴定管：棕色 25mL。

4、分析步骤

4.1 按表 1-7 取适量水样，于 250mL 锥形瓶中，补加水至 100mL，加 5mL 1+3 的硫酸溶液，加 10mL 0.0020mol/L 高锰酸钾标准溶液，加热煮沸 5 分钟，此时应保持红色，立即准确移入 0.0050mol/L 草酸钠标准溶液 10mL，此时溶液应为无色。

4.2 溶液保持在 60~80℃ (不得低于 60℃)，用 0.0020mol/L 高锰酸钾标准溶液滴定，溶液由无色变为淡红色为终点。

4.3 另取补加量的水于 250mL 锥形瓶中，按 4.1、4.2 条款进行操作。

表 1-7 水样中不同化学需氧量含量时取样量

化学需氧量 (毫克/升)	取样量 (毫升)
1~5	100
5~10	50
>10	10

5、分析结果的计算

水样中化学需氧量 X (毫克/升) (以 O₂ 表示), 按下式计算:

$$X = \frac{5 \times M \times \frac{16}{2} \times (V_1 - V_0)}{V_w} \times 1000$$

式中: M——高锰酸钾标准溶液摩尔浓度, 摩尔/升;

16——氧的摩尔质量, 克/摩尔;

V₁——测水样时高锰酸钾标准溶液回滴过量草酸钠消耗的体积, 毫升;

V₀——空白试验时高锰酸钾标准溶液回滴过量草酸钠消耗的体积, 毫升;

V_w——水样体积, 毫升。

6、注释

6. 1 试剂应按操作程序加入。

6. 2 煮沸时间应严格控制, 必须等水浴沸腾后加入样瓶, 保持 30 分钟。

6. 3 平行测定时所有步骤必须控制一样。

6. 4 所取水样体积应使消耗的高锰酸钾在 4~6mL 之间。

6. 5 滴定时水温不低于 60℃。

7、允许差

需氧量在 30~60mg/L 时, 平行测定两结果差不大于 1mg/L。

8、结果表示

取平行测定两结果的算术平均值, 作为水样的化学需氧量。

132 可溶性二氧化硅测定法——硅钼黄分光光度法

本方法适用于循环冷却水和天然水中可溶性二氧化硅的测定。

1. 原理

在 pH 约 1.2 时，钼酸铵和晶体二氧化硅，非胶状二氧化硅反应生成黄色杂多酸。用分光光度法测定。

2. 试剂

2. 1 10% 钼酸铵溶液。
2. 2 10% 草酸溶液。
2. 3 0.5mol/L 硫酸溶液。
2. 4 二氧化硅贮备液

准确称取 0.5000g 二氧化硅（光谱纯）于铂坩锅中，加约 5g 无水硫酸钠，充分混匀后放入电阻炉内，于 950~1000℃ 加热至完全熔融，然后将其溶解于热水中（如发现有不溶残渣应重作），移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，贮存于塑料瓶中，此溶液 1mL 含 1mg 二氧化硅。

2. 5 二氧化硅标准溶液。

吸取 1mL 含 1mg 二氧化硅的贮备液 10mL，用新煮沸冷却后的水稀释至 100mL，此溶液 1mL 含 0.1mg 二氧化硅。

3. 仪器

3. 1 分光光度计。
3. 2 铂坩锅。
3. 3 电阻炉。

4. 分析步骤

4. 1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.1mg 二氧化硅标准溶液 0、1、3、5、7 于 5 支 50mL 比色管中，加约 30mL 水，然后在大于 20℃ 条件下向各管加入 6mL 0.5mol/L 硫酸和 2mL 10% 钼酸铵，摇匀。10 分钟后，向各管加入 1.5mL 10% 草酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。立即于 440nm 处，用 2cm 比色皿，以试剂空白作参比，测其吸光度。以吸光度为纵坐标，相对应的二氧化硅含量（毫克数）为横坐标，绘制标准曲线。

4. 2 水样的测定

吸取干过滤后水样 25mL 两份于 50mL 比色管中，一份不加钼酸铵显色剂作空白作参比，另一份按绘制标准曲线操作步骤进行。

5. 分析结果的计算

水样中可溶性二氧化硅含量 X（毫克/升），按下式计算：

$$X = \frac{A}{V_w} \times 1000$$

式中：A——与吸光度相对应的二氧化硅含量，毫克；

V_w ——水样体积，毫升。

6. 允许差

二氧化硅含量为 30mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.24mg/L；二氧化硅含量为 5mg/L 时，平行测定两结果差不大于 0.4mg/L。

7. 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为水样中可溶性二氧化硅含量。

三、冷却水化学处理污垢分析方法

133 污垢组份的测定

本方法适用于循环冷却水系统污垢组份分析，其内容包括：

- 1、试样采集和预处理。
- 2、灼烧减量的测定。
- 3、酸不溶物的测定。
- 4、氧化钙与氧化镁的测定。
- 5、三氧化二铁的测定。
- 6、氧化锌的测定。
- 7、三氧化二铝的测定。
- 8、氧化铜的测定。
- 9、五氧化二磷的测定。

通过污垢组份的测定，判别冷却水化学处理效果和提示循环冷却水系统运行中的主要障碍。

1. 试样采集与预处理

1.1 污垢样品的采集

1.1.1 垢样必须在有代表性的水冷器，并具有传热面的管壁上采集，一般情况下，不取封头和花板上的垢样。为了使每次污垢样品分析结果有可比性，应尽量在同一管程、同一位号采集污垢样品。

1.1.2 记录采样地点（包括水冷器、管程、位号）以及水冷器工况条件（包括材质、介质、温度、水流速等）。

1.1.3 记录采集垢样外观，包括颜色（褐色、灰白、棕红、灰褐等），外形（块状、粒状、泥状等）及厚度。

1.1.4 采集样品，一般不得少于 5g。

1.2 垢样的预处理

1.2.1 如果垢样量大于 10g，按四分法缩分至 2g，移入瓷蒸发皿中，于 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥 2~8 小时。（时间长短根据试样含水量而定）

1.2.2 垢样稍冷后，于研钵中磨细到 50~100 目，然后于 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥到恒重备用。

1.3 污垢组成系统分析示意图，见图 1-2。

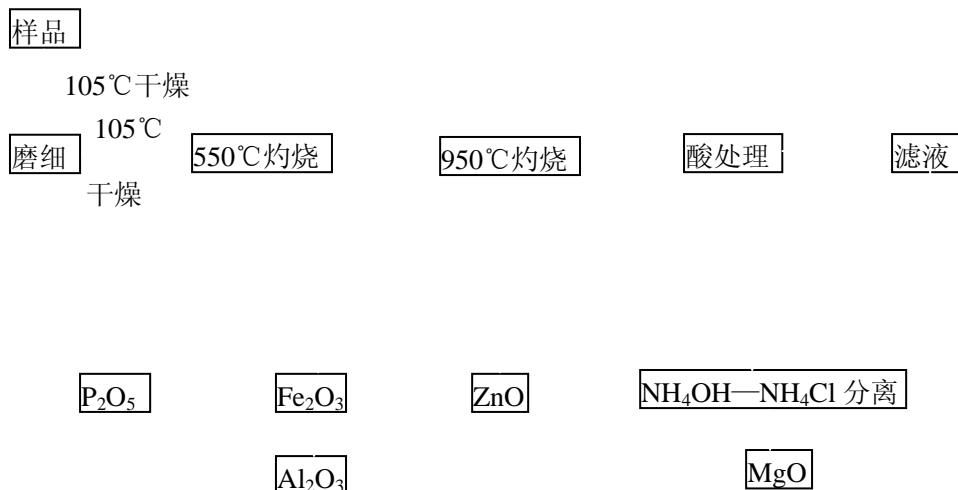


图 1-2 污垢组成系统分析示意图

2. 灼烧减量的测定（重量法）

2.1 原理

根据灼烧前后重量差，求得灼烧减量。在 550℃ 下灼烧前后的重量差表示有机物的含量。550℃~950℃ 灼烧前后的重量差表示碳酸盐的含量。

2.2 仪器

2.2.1 箱式电阻炉：1000℃。

2.2.2 电阻炉温度控制器：0~1000℃。

2.2.3 分析天平：感量 0.0001g。

2.3 分析步骤

2.3.1 550℃ 灼烧减量

在预先经 950±10℃ 灼烧至恒重的瓷坩埚中，称取经预处理后污垢样品 0.5g（称准至 0.0002g），将坩埚移入电阻炉内于 550±5℃ 下灼烧至恒重。

2.3.2 550℃~950℃ 灼烧减量

将于 550℃ 下测定灼烧减量后的试样，移入电阻炉内于 950±10℃ 下，继续灼烧至恒重。

2.4 分析结果的计算

2.4.1 550℃ 下灼烧减量 X_1 （%），按下式计算：

$$X_1 = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

式中： G_1 ——灼烧前试样和坩埚的重量，克；

G_2 ——经 550℃ 灼烧后试样和坩埚的重量，克；

G ——试样的重量，克。

2.4.2 550℃~950℃ 灼烧减量 X_2 （%），按下式计算：

$$X_2 = \frac{G_2 - G_3}{G} \times 100$$

式中： G_1 ——550℃ 灼烧后试样和坩埚的重量，克；

G_2 ——经 950℃ 灼烧后试样和坩埚的重量，克；

G ——试样的重量，克。

2.5 允许差

平行测定两结果差不大于 0.5%。

2.6 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为污垢的灼烧减量。

3. 酸不溶物的测定（重量法）

3.1 原理

试样经盐酸、硝酸加热分解后，酸不溶部分用重量法测定。

3.2 试剂

3.2.1 盐酸。

3.2.2 硝酸。

3.2.3 定量滤纸：中速。

3.2.4 硝酸银溶液：1g 硝酸银，用水溶解，加 1mL 硝酸，用水稀释至 100mL。

3.3 仪器

3.3.1 箱式电阻炉：1000℃。

3.3.2 电阻炉温度控制器：1~1000℃。

3. 3. 3 砂浴。

3. 3. 4 分析天平：感量：0.0001g。

3. 4 分析步骤

3. 4. 1 将测定灼烧减量后的试样，移入 100mL 瓷蒸发皿中，加少量水调成糊状。

3. 4. 2 慢慢加入 10mL 盐酸，于砂浴上蒸干，再加入 10mL 硝酸，再加热蒸干。

3. 4. 3 取下瓷蒸发皿加入 10mL 盐酸，及约 50mL 温水，煮沸，充分搅拌后趁热用中速定量滤纸过滤，用 1% 硝酸溶液洗涤，再用热水洗涤到滤液中不含氯离子为止（用硝酸银检验。）滤液收集于 250mL 容量瓶中，冷却后用水稀释至刻度，摇匀。

3. 4. 4 将滤纸移入预先恒重的瓷坩锅中，于电炉上小火灰化后，于 $950 \pm 10^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒重。

3. 5 分析结果的计算

酸不溶物的含量 X_3 (%)，按下式计算：

$$X_3 = \frac{G_4 - G_5}{G} \times 100$$

式中： G_4 ——灼烧后残渣和坩锅的重量，克；

G_5 ——坩锅的重量，克；

G ——试样的重量，克。

3. 6 允许差

平行测定两结果差不大于 0.5%。

3. 7 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为坩样酸不溶物含量。

4. 氧化钙和氧化镁含量的测定（EDTA 滴定法）

4. 1 原理

在 pH5.5 时，铁、铝离子与醋酸钠反应，生成碱式醋酸盐溶液沉淀，与钙、镁离子分离。然后用 EDTA 滴定法进行氧化钙和氧化镁的测定。

4. 2 试剂

4. 2. 1 40% 氢氧化钠溶液。

4. 2. 2 20% 氢氧化钾溶液。

4. 2. 3 1+2 硝酸溶液。

4. 2. 4 12% 醋酸钠溶液。

4. 2. 5 1+3 三乙醇胺溶液。

4. 2. 6 钙指示剂——称取 1g 钙指示剂与 100g 干燥无水硫酸钾固体研磨混匀，贮存于棕色瓶中。

4. 2. 7 酸性铬兰 K—萘酚绿 B 指示剂——称取 0.1g 酸性铬兰 K 和 0.26g 萘酚绿 B 置于研钵中，加入 10g 干燥无水硫酸钾固体，研磨混匀，贮存于棕色瓶中。

4. 2. 8 氨—氯化铵缓冲溶液——称取 54g 氯化铵溶于水中，加 350mL 氨水，用水稀释至 1000mL。

4. 2. 9 0.01mol/L EDTA 标准溶液。

4. 2. 9. 1 配制

称取乙二胺四乙酸二钠 3.72g 溶于 1000mL 水中，冷却，摇匀。

4. 2. 9. 2 标定

称取 0.2g 于 800°C 灼烧至恒重的基准氧化锌（称准至 0.0002g）用少许水湿润，加 2mL 6mol/L 盐酸至样品溶解，移入 250mL 容量瓶中（用水稀释至刻度）。吸取此溶液 20mL，

移入 250mL 锥形瓶中，加 30mL 水。用 10%氨水中和至 pH7~8（稍有氨味），加 5mL 氨—氯化铵缓冲溶液，加 2~4 滴铬黑 T 指示剂，用 EDTA 溶液滴定至溶液由酒红色变为天蓝色。同时作空白试验。

4. 2. 9. 3 计算

EDTA 标准溶液浓度 M（摩尔/升），按下式计算：

$$M = \frac{G \times \frac{20}{250} \times 1000}{(V_1 - V_0) \times 81.39}$$

式中：G——氧化锌的重量，克；

V_1 ——EDTA 溶液的用量，毫升；

V_0 ——空白试验 EDTA 溶液的用量，毫升；

81.39——氧化锌摩尔质量，克/摩尔。

4. 3 仪器

滴定管：25mL。

4. 4 分析步骤

吸取测定酸不溶物后的滤液 50mL 于 250mL 锥形瓶中，用 40%氢氧化钠溶液中和至呈现混浊，再加 1+2 硝酸使沉淀刚溶解，然后加入 12%醋酸钠溶液 10mL 煮沸 2~3 分钟，使沉淀凝聚，稍冷后移入 100mL 容量瓶中，冷却后用水稀释至刻度，摇匀，澄清后用快速滤纸干过滤。

4. 4. 1 氧化钙含量的测定

吸取上述干过滤后溶液 25mL，移入 250mL 锥形瓶中，加入约 50mL 水及 1+3 三乙醇胺 5mL，20%氢氧化钾溶液 5mL，摇匀，加入钙指示剂约 30mg。用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色为终点。

4. 4. 2 氧化镁含量的测定

吸取上述干过滤后溶液 25mL，移入 250mL 锥形瓶中，加入约 50mL 水及 1+3 三乙醇胺 5mL，pH=10 的氨—氯化铵缓冲溶液 10mL，摇匀，加入酸性铬兰 K—萘酚绿 B 指示剂约 30mg，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色为终点。

4. 5 分析结果的计算

4. 5. 1 氧化钙含量 X_4 （%），按下式计算：

$$X_4 = \frac{M \times V \times \frac{56}{1000} \times 100}{G \times \frac{50}{250} \times \frac{25}{100}}$$

式中：M——EDTA 标准溶液的摩尔浓度，摩尔/升；

V——滴定消耗 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

56——氧化钙的摩尔质量，克/摩尔；

G——试样的质量，克。

4. 5. 2 氧化镁的含量 X_5 （%），按下式计算：

$$X_5 = \frac{M \times (V_1 - V) \times 40.3}{G \times \frac{50}{250} \times \frac{25}{100}} \times 100$$

式中： V_1 ——滴定消耗 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

V——滴定氧化钙含量时消耗 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

M——EDTA 标准溶液的浓度，摩尔/升；

40. 3——氧化镁的摩尔质量，克/摩尔；

G——试样的质量，克。

4. 6 允许差

平行测定两结果差不大于 0.5%。

4. 7 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为垢样中氧化钙、氧化镁的含量。

5. 三氧化二铁含量的测定（EDTA 滴定法）

5. 1 原理

在 pH1.7~2.2 时 Fe^{3+} 和 EDTA 形成络合物，以苯甲酰苯基羟胺为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。

5. 2 试剂

5. 2. 1 1+1 氨水。

5. 2. 2 2% 苯甲酰苯基羟胺乙醇溶液（钽试剂）。

5. 2. 3 2mol/L 氯乙酸溶液。

5. 2. 4 0.01mol/L 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准溶液配制及标定同 4.2.9 项。

5. 3 仪器

滴定管：25mL。

5. 4 分析步骤

5. 4. 1 吸取测定酸不溶物后的滤液 20~50mL，于 250mL 锥形瓶中，用水稀释至约 75mL，用 1+1 氨水中和至 pH1.5~2.5，加入 5mL 2mol/L 氯乙酸溶液。

5. 4. 2 将溶液加热至 60~70℃，然后加入 2% 苯甲酰苯基羟胺指示剂约 1mL，趁热用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变黄色为终点。

5. 5 分析结果的计算

三氧化二铁的含量 X_6 （%），按下式计算：

$$X_6 = \frac{M \times V \times \frac{159.68}{2}}{G \times \frac{A}{250}} \times 100$$

式中：M——EDTA 标准溶液的浓度，摩尔/升；

V——滴定消耗 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

G——试样的重量，克；

A——吸取测定酸不溶物后滤液的体积，毫升；

159. 68——三氧化二铁的摩尔质量，克/摩尔。

5. 6 允许差

平行测定两结果差不大于 0.2%。

5. 7 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为垢样的三氧化二铁的含量。

6. 三氧化二铝含量的测定（EDTA 滴定法）

6. 1 原理

在络合滴定铁后的溶液中，加入过量 EDTA 标准溶液，调节溶液 pH=4.5，煮沸，使铝与 EDTA 定量络合，以亚硝基 R 盐为指示剂，用硫酸铜标准溶液回滴过剩的 EDTA 标准溶液。

6. 2 试剂

6. 2. 1 0.2%亚硝基 R 盐溶液：1-亚硝基—2-萘酚—3, 6-二磺酸钠 ($C_{10}H_5NNa_2O_8S_2$)。

6. 2. 2 pH=4.5 乙酸—乙酸铵缓冲溶液。

称取 77g 乙酸铵（称准至 0.01g）溶于约 500mL 水中，加入 59mL 冰乙酸，用水稀释至 1000mL。

6. 2. 3 0.01mol/L EDTA 标准溶液配制及标定同 4.2.9 项。

6. 2. 4 0.01mol/L 硫酸铜标准溶液。

6. 2. 4. 1 称取 2.495g 硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 溶于约 500mL 水中，加入 2~3 滴浓硫酸，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

6. 2. 4. 2 标定

吸取 0.01mol/L EDTA 标准溶液 20mL，移入 250mL 锥形瓶中，加入约 50mL 水及 pH4.5 乙酸—乙酸铵缓冲溶液 20mL，加入 0.2%亚硝基 R 盐指示剂约 1mL，用 0.01mol/L 硫酸铜标准溶液滴定至溶液由浅黄色变为黄绿色即为终点。

6. 2. 4. 3 计算

$$M_2 = \frac{M_1 \times V_1}{V_2}$$

式中： M_2 ——硫酸铜标准溶液的浓度，摩尔/升；

M_1 ——EDTA 标准溶液的浓度，摩尔/升；

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

V_2 ——滴定消耗硫酸铜标准溶液的体积，毫升。

6. 3 仪器

滴定管：25mL。

6. 4 分析步骤

6. 4. 1 在测定三氧化二铁含量后的溶液中，准确加入 20mL 0.01mol/L EDTA 标准溶液，摇匀，加入 pH4.5 乙酸—乙酸铵缓冲溶液 20mL，于电炉上加热煮沸 5 分钟，取下冷却。

6. 4. 2 加入 0.2%亚硝基 R 盐约 1mL，用 0.01mol/L 硫酸铜标准溶液滴定至溶液由浅黄色变为黄绿色即为终点。

6. 5 分析结果的计算

三氧化二铝的含量 X_7 (%)，按下式计算：

$$X_7 = \frac{(V_1 M_1 - M_2 V_2) \times \frac{101.96}{2}}{G \times \frac{A}{250}} \times 100$$

式中： M_1 ——EDTA 标准溶液的浓度，摩尔/升；

V_1 ——加入 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

M_2 ——硫酸铜标准溶液的浓度，摩尔/升；

V_2 ——滴定消耗硫酸铜标准溶液的体积，毫升；

G——试样的重量，克；

A——测定三氧化二铁含量时吸取滤液的体积，毫升；

101.96——三氧化二铝的摩尔质量，克/摩尔。

6. 6 允许差

平行测定两结果差不大于 0.2%。

6. 7 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为垢样的三氧化二铝的含量。

7. 氧化锌含量的测定 (EDTA 滴定法)

7.1 原理

经测定酸不溶物的滤液中，加入氟化铵、消除铁、铝离子干扰，于 pH5.5 下，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定试样中锌离子。

7.2 试剂

7.2.1 氟化铵。

7.2.2 2mol/L 氢氧化钠溶液。

7.2.3 0.01mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液配制及标定同 4.2.9 项。

7.2.4 0.5%二甲酚橙溶液。

7.2.5 pH5.5 乙酸—乙酸钠缓冲溶液配制——称取 200g 醋酸钠 (NaAC · 3H₂O) 溶于 150mL 水中，加 9mL 冰醋酸，用水稀释至 1000mL。

7.3 仪器

滴定管：25mL。

7.4 分析步骤

7.4.1 吸取测定酸不溶物手滤液 10~50mL，移入 250mL 锥形瓶中，加入 2g 氟化铵，用水稀释至约 75mL，用 2mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 约 5~6，摇匀后加入 10mL pH=5.5 乙酸—乙酸钠缓冲溶液，温热至 30~40℃。

7.4.2 加入二甲酚橙指示剂 2~3 滴，用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色突变为黄色为终点。

7.5 分析结果的计算

氧化锌含量 X₈ (%)，按下式计算：

$$X_8 = \frac{M \times V \times 81.4}{G \times \frac{A}{250} \times 1000} \times 100$$

式中：M——EDTA 标准溶液的浓度，摩尔/升；

V——滴定消耗 EDTA 标准溶液的体积，毫升；

G——试样的重量，克；

A——吸取测定酸不溶物后滤液的体积，毫升；

81.4——氧化锌的摩尔质量，克/摩尔。

7.6 允许差

平行测定两结果差不大于较小结果 0.4%。

7.7 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值，作为垢样的氧化锌的含量。

8. 氧化铜含量的测定(BCO 分光光度法)

8.1 原理

在分离铁、铝离子后的溶液中，在 pH8~9 时，铜离子与双环己酮草酰二脒反应生成兰色络合物，用比色法测定。

8.2 试剂

8.2.1 1+1 氨水。

8.2.2 铜标准溶液：称取 0.3929g 硫酸铜 (CuSO₄ · 5H₂O)，溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，吸取上述稀释液 25mL，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液 1mL 含 0.01mg 铜。

8. 2. 3 0.1%双环己酮草酰二脒 (BCO)

称取 0.5g 双环己酮草酰二脒 (称准至 0.01g) 加入约 50mL 乙醇, 在水浴上温热, 搅拌, 溶解后用水稀释至 500mL, 摇匀。

8. 2. 4 pH8.5 氨—氯化铵缓冲溶液的配制

称取氯化铵 40g (称取至 0.01g), 溶于适量水中加入氨水 9mL, 用水稀释至 500mL。

8. 3 仪器

分光光度计。

8. 4 分析步骤

8. 4. 1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.01mg 铜标准溶液 0、1.0、3.0、5.0、7.0mL 于 5 只 50mL 容量瓶中, 依次加入 15mL pH=8.5 氨—氯化铵缓冲溶液及 15mLBCO 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 5 分钟, 用分光光度计, 于 600nm 处, 用 3cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 测其吸光度, 用测得吸光度为纵坐标, 相对应铜含量 (毫克) 为横坐标, 绘制标准曲线。

8. 4. 2 试样测定。

8. 4. 2. 1 吸取测定氧化钙、氧化镁用的干过滤后滤液 15mL, 移入 50mL 容量瓶中。

8. 4. 2. 2 用 1+1 氨水调节 pH9 左右, 然后加入 15mL 氨—氯化铵缓冲溶液, 15mLBCO 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 5 分钟。

8. 4. 2. 3 于 600nm 处, 用 3cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 测其吸光度, 于标准曲线上查得相应的铜含量。

8. 5 分析结果的计算

氧化铜的含量 X_9 (%), 按下式计算:

$$X_9 = \frac{1.251 \times A}{G \times \frac{50}{250} \times \frac{15}{100}} \times 100$$

式中: A——从标准曲线上查得铜离子含量, 毫克;

G——试样的重量, 克;

1. 251——铜换算为氧化铜的系数。

8. 6 允许差

平行测定两结果差不大于 0.15%。

8. 7 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值, 作为坩样中氧化铜的含量。

9. 五氧化二磷含量的测定 (抗坏血酸法)

9. 1 原理

样品经酸分解后的溶液, 在酸性溶液中, 正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸, 再用抗坏血酸还原成磷钼兰。

9. 2 试剂。

9. 2. 1 钼酸铵溶液。

称取 7.0g 钼酸铵 (称准至 0.01g) 溶于约 500mL 水中, 加入 0.2g 酒石酸锑钾及 80mL 硫酸, 冷却后, 用水稀释至 1000mL, 混匀, 贮存于棕色瓶中。(有效期 6 个月)

9. 2. 2 抗坏血酸溶液。

称取 17.6g 抗坏血酸 (称准至 0.01g), 溶于约 500mL 水中, 加入 0.2g 乙二胺四乙酸二钠及 8mL 甲酸, 用水稀释至 1000mL, 混匀, 贮存棕色瓶中。(有效期 1 个月)

9. 2. 3 五氧化二磷标准溶液。

称取 0.1917g 预先在 100~105℃下烘干的磷酸二氢钾(KH₂PO₄)溶于水,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1mL 含 0.1mg 五氧化二磷 (P₂O₅)。

9. 3 仪器

9. 3. 1 分光光度计。

9. 3. 2 电炉。

9. 4 分析步骤

9. 4. 1 标准曲线的绘制

分别吸取 1mL 含 0.1mg 五氧化二磷标准溶液 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9mL 于 5 只 50mL 容量瓶中,依次向各瓶加入约 25mL 水及 5mL 钼酸铵溶液,摇匀,再加入 3mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 分钟,用分光光度计,于 710nm 处,用 1cm 比色皿,以水空白作参比,测其吸光度。用测得吸光度为纵坐标,相对应的五氧化二磷 (P₂O₅) 含量(毫克)为横坐标绘制标准曲线。

9. 4. 2 试样的测定

吸取测定酸不溶物后滤液 0.5~5mL,于 50mL 容量瓶中,加约 20mL 水及 5mL 钼酸铵溶液,3mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 分钟,于 710nm 处,用 1cm 比色皿,以水空白作参比,测其吸光度。于标准曲线上查得相应的五氧化二磷含量。

9. 5 分析结果的计算

五氧化二磷含量 X₁₀ (%),按下式计算:

$$X_{10} = \frac{C}{G \times \frac{A}{250}} \times 100$$

式中: C——从标准曲线上查得五氧化二磷含量,毫克;

G——试样的重量,克;

A——吸取测定酸不溶物后溶液的体积,毫升。

9. 6 允许差

平行测定两结果不大于 0.2%。

9. 7 结果表示

取平行测定两结果的算术平均值,作为试样中五氧化二磷的含量。