



中华人民共和国国家标准

GB 1576—2001

工业锅炉水质

Water quality for industrial boilers

2001-01-10 发布

2001-10-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

本标准依据 GB 1576—1996《低压锅炉水质》实施以来取得的经验和在变化环境中显示的不适应性,主要进行了下列修改:

- 1)标准名称由原来的《低压锅炉水质》改为《工业锅炉水质》。
- 2)标准适用范围扩大到常压热水锅炉,并补充规定了直流锅炉、常压热水锅炉和电热锅炉的水质指标。
- 3)表 1 脚注 2),对采用锅外化学水处理的蒸汽锅炉和汽水两用锅炉的锅水碱度指标上限值允许有条件的适当放宽。
- 4)表 1 脚注 4),增加了可采用测定电导率的方法来间接控制锅水溶解固形物。
- 5)表 1 脚注 5),规定对全焊接锅炉相对碱度可不控制。
- 6)表 1 脚注 6),采用锅外水处理方法的燃油、燃气锅炉给水增补了含铁量指标。
- 7)采用锅内加药处理方法的热水锅炉的额定功率由 2.8 MW 放宽到 4.2 MW,给水总硬度指标由 4 mmol/L 放宽到 6 mmol/L。
- 8)附录 A“水质检验方法”中增加了含铁量的测定方法,并纠正了原附录中的一些差错。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准自实施之日起代替 GB 1576—1996。

本标准由国家质量技术监督局锅炉压力容器安全监察局提出并归口。

本标准由中国锅炉水处理协会负责起草。

本标准主要起草人:张 琏、沈元令。

中华人民共和国国家标准

工业锅炉水质

GB 1576—2001

代替 GB 1576—1996

Water quality for industrial boilers

1 范围

本标准规定了工业锅炉运行时的水质要求。

本标准适用于额定出口蒸汽压力小于等于 2.5 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。

2 水质标准

2.1 蒸汽锅炉和汽水两用锅炉的给水一般采用锅外化学水处理,水质应符合表 1 规定。

表 1

项 目		给 水			锅 水		
		≤1.0	>1.0 ≤1.6	>1.6 ≤2.5	≤1.0	>1.0 ≤1.6	>1.6 ≤2.5
额定蒸汽压力,MPa		≤1.0	>1.0 ≤1.6	>1.6 ≤2.5	≤1.0	>1.0 ≤1.6	>1.6 ≤2.5
悬浮物,mg/L		≤5	≤5	≤5	—	—	—
总硬度,mmol/L ¹⁾		≤0.03	≤0.03	≤0.03	—	—	—
总碱度,mmol/L ²⁾	无过热器	—	—	—	6~26	6~24	6~16
	有过热器	—	—	—	—	≤14	≤12
pH(25℃)		≥7	≥7	≥7	10~12	10~12	10~12
溶解氧,mg/L ³⁾		≤0.1	≤0.1	≤0.05	—	—	—
溶解固形物,mg/L ⁴⁾	无过热器	—	—	—	<4 000	<3 500	<3 000
	有过热器	—	—	—	—	<3 000	<2 500
SO ₃ ²⁻ ,mg/L		—	—	—	—	10~30	10~30
PO ₄ ³⁻ ,mg/L		—	—	—	—	10~30	10~30
相对碱度(游离 NaOH 溶解固形物) ⁵⁾		—	—	—	—	<0.2	<0.2
含油量,mg/L		≤2	≤2	≤2	—	—	—
含铁量,mg/L ⁶⁾		≤0.3	≤0.3	≤0.3	—	—	—

表 1(完)

项 目	给 水	锅 水
1) 硬度 mmol/L 的基本单元为 $c(1/2Ca^{2+}, 1/2Mg^{2+})$, 下同。		
2) 碱度 mmol/L 的基本单元为 $c(OH^-, 1/2CO_3^{2-}, HCO_3^-)$, 下同。 对蒸汽品质要求不高, 且不带过热器的锅炉, 使用单位在报当地锅炉压力容器安全监察机构同意后, 碱度指标上限值可适当放宽。		
3) 当锅炉额定蒸发量大于等于 6 t/h 时应除氧, 额定蒸发量小于 6 t/h 的锅炉如发现局部腐蚀时, 给水应采取除氧措施, 对于供汽轮机用汽的锅炉给水含氧量应小于等于 0.05 mg/L。		
4) 如测定溶解固形物有困难时, 可采用测定电导率或氯离子 (Cl^-) 的方法来间接控制, 但溶解固形物与电导率或与氯离子 (Cl^-) 的比值关系应根据试验确定。并应定期复试和修正此比值关系。		
5) 全焊接结构锅炉相对碱度可不控制。		
6) 仅限燃油、燃气锅炉		

2.2 额定蒸发量小于等于 2 t/h, 且额定蒸汽压力小于等于 1.0 MPa 的蒸汽锅炉和汽水两用锅炉(如对汽、水品质无特殊要求)也可采用锅内加药处理。但必须对锅炉的结垢、腐蚀和水质加强监督, 认真做好加药、排污和清洗工作, 其水质应符合表 2 规定。

表 2

项 目	给 水	锅 水
悬浮物, mg/L	≤ 20	—
总硬度, mmol/L	≤ 4	—
总碱度, mmol/L	—	8~26
pH(25℃)	≥ 7	10~12
溶解固形物, mg/L	—	$< 5\ 000$

2.3 承压热水锅炉给水应进行锅外水处理, 对于额定功率小于等于 4.2 MW 非管架式承压的热水锅炉和常压热水锅炉, 可采用锅内加药处理, 但必须对锅炉的结垢、腐蚀和水质加强监督, 认真做好加药工作, 其水质应符合表 3 的规定。

表 3

项 目	锅内加药处理		锅外化学处理	
	给 水	锅 水	给 水	锅 水
悬浮物, mg/L	≤ 20	—	≤ 5	—
总硬度, mmol/L	≤ 6	—	≤ 0.6	—
pH(25℃) ¹⁾	≥ 7	10~12	≥ 7	10~12
溶解氧, mg/L ²⁾	—	—	≤ 0.1	—
含油量, mg/L	≤ 2	—	≤ 2	—

1) 通过补加药剂使锅水 pH 值控制在 10~12。
2) 额定功率大于等于 4.2 MW 的承压热水锅炉给水应除氧, 额定功率小于 4.2 MW 的承压热水锅炉和常压热水锅炉给水应尽量除氧

2.4 直流(贯流)锅炉给水应采用锅外化学水处理, 其水质按表 1 中额定蒸汽压力为大于 1.6 MPa、小于等于 2.5 MPa 的标准执行。

2.5 余热锅炉及电热锅炉的水质指标应符合同类型、同参数锅炉的要求。

2.6 水质检验方法应按附录 A(标准的附录)执行。

附录 A
(标准的附录)
水质检验方法

A1 总则和一般规定

A1.1 本方法供工业锅炉锅炉房进行水质分析时使用,各单位可根据本方法和化学分析的具体要求,结合具体条件选用。

A1.2 对使用试剂的要求:本方法中若无特殊指明均用分析纯(A.R)或化学纯(C.P)试剂。当试剂(级别)不合要求时,则可将试剂提纯使用或采用较高级别的试剂。

A1.3 试剂的加入量:本方法中,试剂的加入量如以滴数来表示的,均应按每 20 滴相当于 1 mL 计算。

A1.4 试剂的配制:配制本方法所用试剂的溶剂若无明确规定均为水溶液。

A1.5 标准溶液的标定:标准溶液的标定一般应平行作两份或两份以上,当两份标定的相对误差在 $\pm(0.2\% \sim 0.4\%)$ 以内时,才能取平均值计算其浓度。

A1.6 溶液浓度的表示方法有下列几种:

A1.6.1 质量百分浓度与体积百分浓度:

A1.6.1.1 质量百分浓度(%):系指在 100 g 溶液中所含溶质的克数。

A1.6.1.2 体积百分浓度(%):系指在 100 mL 溶液中所含溶质的克数,这种浓度的表示方法通常适用于溶质为固体时溶液的配制。

A1.6.2 体积比:体积比是指溶质 X 与溶剂 Y 按体积比配制的溶液(如 1:3 硫酸溶液,是指 1 体积的浓硫酸与 3 体积的水混合而成的硫酸溶液)。这种浓度的表示方法,通常适用于溶质为液体时的溶液配制。

A1.6.3 物质的量浓度(c_B):系指物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积 V。

注:国际制单位(SI)规定物质的量的单位为摩尔(mol),其定义为:摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 0.012 kg 的碳-12 的原子数目相等;在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

A1.6.4 滴定度(T):系指在 1 mL 溶液中所含相当于待测成分的 mg 质量或相当于该溶液中溶质的 mg 质量。

A1.6.5 质量浓度(ρ_B):表示单位体积溶液中含溶质的质量。单位为 mg/L 或 $\mu\text{g/L}$ 。

A1.7 仪器的校正:为了保证分析结果的准确性,应对分析天平、砝码及其他精密仪器应按国家有关规定定期进行校正。分光光度计等分析仪器应根据说明书进行校正,对滴定管、移液管、容量瓶等,可根据试验的要求进行校正。

A1.8 空白试验:空白试验有下列两种:

A1.8.1 在一般测定中,为提高分析结果的准确性,以空白水代替水样,用测定水样的方法和步骤进行测定,其测定值称为空白值,然后对水样测定结果进行空白值校正。

A1.8.2 在微量成分比色分析中,为校正空白水中待测成分含量,需要进行单倍试剂和双倍试剂的空白试验。单倍试剂的空白试验与一般空白试验相同。双倍试剂的空白试验是指试剂加入量为测定水样所用试剂量的 2 倍。测定方法和步骤均与测定水样相同。根据单、双倍试剂的空白试验结果,求出空白水中待测成分含量,对水样测定结果进行空白值校正。

A1.9 对空白水的要求:本方法中“空白水”是指用来配制试剂和作空白试验用的水,如蒸馏水、除盐水、高纯水等。对空白水的质量要求规定如下:

蒸馏水的电导率小于 $0.000\ 05 \sim 0.000\ 2\ \text{S/m}(25\ ^\circ\text{C})$ 。

除盐水的电导率小于 $0.000\ 01\sim 0.000\ 1\ \text{S/m}(25\text{C})$ 。

高纯水的 Cu、Fe、Na 含量小于 $0.002\ \text{mg/L}$ ； SiO_2 含量小于 $0.003\ \text{mg/L}$ 。

A1.10 蒸发浓缩：当溶液的浓度较低时，可取一定量溶液先在低温电炉上或电热板上进行蒸发，浓缩至体积较小后，再移于水浴锅上进行蒸发。在蒸发过程中应注意防尘和爆沸溅出。

A1.11 干燥器：干燥器内一般用氯化钙或变色硅胶作干燥剂。

当氯化钙干燥剂表面有潮湿现象或变色硅胶颜色变红时，表明干燥剂失效，应进行更换。

A1.12 恒重：标准中规定的恒重是指在灼烧（烘干）和冷却条件相同情况下，连续两次称重之差不大于 $0.4\ \text{mg}$ ，如方法中另有规定者不在此限。

A1.13 表示测定结果的单位：表示测定结果的单位应依据法定计量单位的规定。

A1.14 有效数字：分析工作中的有效数字是指该分析方法实际能精确测定的数字，因此分析结果应正确地使用有效数字来表示。

A1.15 本方法主要参照的分析项目、代表符号以及使用单位汇于表 A1。

表 A1 水质分析项目、代表符号、单位

项 目	符 号	中文单位	单位符号
悬浮固形物	XG	毫克/升	mg/L
溶解固形物	RG	毫克/升	mg/L
电导率	S	西/厘米	S/cm
电导	DD	西	—
pH	pH	—	—
钙	Ca^{2+}	毫克/升	mg/L
硬度	YD	毫摩尔/升 ¹⁾	mmol/L
镁	Mg^{2+}	毫克/升	mg/L
氯化物	Cl^-	毫克/升	mg/L
碱度	JD	毫摩尔/升 ²⁾	mmol/L
亚硫酸盐	SO_3^{2-}	毫克/升	mg/L
磷酸盐	PO_4^{3-}	毫克/升	mg/L
溶解氧	O_2	毫克/升	mg/L
化学耗氧量	COD	毫克/升	mg/L
油	Y	毫克/升	mg/L

1) YD mmol/L ($1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Mg}^{2+}$)。

2) JD mmol/L (HCO_3^- , $1/2\text{CO}_3^{2-}$, OH^-)

A2 水样的采集

A2.1 取样装置

A2.1.1 取样器的安装和取样点的布置应根据锅炉的类型、参数、水质监督的要求（或试验要求）进行设计、制造、安装和布置，以保证采集的水样有足够的代表性。

A2.1.2 除氧水、给水的取样管，应尽量采用不锈钢管制造。

A2.1.3 除氧水、给水、锅水和疏水的取样装置，必须安装冷却器，取样冷却器应有足够的冷却面积，并接在能连续供给足够冷却水量的水源上，以保证水样流量在 $500\sim 700\ \text{mL/min}$ ，水样温度应在 $30\sim 40\text{C}$ 之间。

- A2.1.4 取样冷却器应定期检修和清除水垢。锅炉大修时,应安排检修取样器和所属阀门。
- A2.1.5 取样管道应定期冲洗(至少每周一次)。作系统查定取样前要冲洗有关取样管道,并适当延长冲洗时间。冲洗后应隔 1~2 h 方可取样,以确保水样有充分的代表性。
- A2.1.6 测定溶解氧的除氧水和汽机凝结水,其取样阀的盘根和管道应严密不漏空气。
- A2.2 水样的采集方法
- A2.2.1 采集有取样冷却器的水样时,应调节冷却水的取样阀门,使水样流量在 500~700 mL/min,温度为 30~40 C 的范围内,且流速稳定。
- A2.2.2 采集给水、锅水水样时,原则上应是连续流动之水。采集其他水样时,应先将管道中的积水放尽并冲洗后方可取样。
- A2.2.3 盛水样的容器(采样瓶)必须是硬质玻璃或塑料制品(测定测量成分分析的样品必须使用塑料容器)。采样前,应先将采样容器彻底清洗干净。采样时再用水样冲洗三次(方法中另有规定除外)以后才能采集水样,采样后应迅速加盖封存。
- A2.2.4 采集现场监督控制试验的水样,一般应使用固定的采样瓶,采集供全分析用的水样,应粘贴标签,注明水样名称、采样人姓名、采样地点、时间、温度以及其他情况(如季节、气候条件等)。
- A2.2.5 测定水中某些不稳定成分(如溶解氧、游离二氧化碳等)时,应在现场取样测定,采集方法应按各测定方法中的规定进行。
- A2.3 水样的存放与运送
- A2.3.1 水样采集后其成分的改变,受水样的性质、温度、保存条件的影响有很大的不同,原则上应及时化验。此外,不同的测定项目,对水样可以存放时间的要求有很大差异,因此水样可以存放的时间很难绝对规定,根据一般经验,宜采用表 A2 所列时间。

表 A2 水样可以存放的时间

水样种类	可以存放时间, h
未受污染的水	72
受污染的水	12~24

- A2.3.2 水样存放与运送时,应注意检查水样容器是否封闭严密。水样容器应放在不受阳光直接照射的阴凉处。
- A2.3.3 水样的运送途中,冬季应防冻、夏季应防曝晒。
- A2.3.4 化验经过存放或运送的水样,应在报告中注明存放的时间和温度等项目。

A3 悬浮固形物的测定

A3.1 概要

水样中被某种过滤材料分离出来的固形物称为悬浮固形物。不同过滤材料可以获得不同的测定结果。本法系采用 G₄ 玻璃过滤器或用铺有 5 mm 厚的石棉层的古氏坩埚过滤器作为过滤材料。

A3.2 仪器

- A3.2.1 孔径为 3~4 μm 的 G₄ 玻璃过滤器或容积为 30 mL 的古氏坩埚。
- A3.2.2 电动真空泵或水力抽气器。
- A3.2.3 容积为 2 000 mL 的吸滤瓶。

A3.3 试剂

硝酸溶液(1:1)。

A3.4 测定方法

A3.4.1 采用 G₄ 玻璃过滤器时,先用硝酸溶液洗涤过滤器,再用蒸馏水洗净,然后置于 105~110 C 烘箱中烘干 1 h 取出,放入干燥器内冷却至室温,称量至恒重。

A3.4.2 将玻璃过滤器(或铺有酸洗石棉层的古氏坩埚)安装在吸滤瓶上启动真空泵。

注:酸洗石棉可按下述方法制备:把优质的长纤维石棉切成长度为 0.5 cm,在研钵中用水捣和,再用浓盐酸在水浴锅里煮 12~18 h,然后用热蒸馏水洗涤至洗出液中无氯离子,即可应用。

A3.4.3 若采用酸洗石棉层作为过滤材料,可将酸洗石棉按下述方法均匀地铺平整整个古氏坩埚底部。

A3.4.3.1 将酸洗石棉放入烧杯中,加少量蒸馏水并激烈搅拌。

A3.4.3.2 往已搅拌好的酸洗石棉中,加大量的蒸馏水,再次搅拌,并把上部浑浊液含有细小的石棉纤维悬浮液倒入一烧杯中,沉于烧杯底部较长的石棉纤维悬浮液倒入另一烧杯中。

A3.4.3.3 把干净的古氏坩埚安放在吸滤瓶上,以备抽滤。

A3.4.3.4 将准备好的较长的石棉纤维悬浮液倒入坩埚中,徐徐地抽滤,逐次倒入,逐次抽滤,直到酸洗石棉层厚达约 4 mm。

A3.4.3.5 然后倒入细小的酸洗石棉纤维悬浮液抽滤,使覆盖层约 1 mm。

A3.4.3.6 用蒸馏水洗涤制备好的酸洗石棉层,直至洗出液透明为止。将上述制备好铺有酸洗石棉层的古氏坩埚于 105~110℃烘箱内烘 1 h,取出放入干燥器冷却,称重,直至恒重。

A3.4.4 将水样摇匀后按表 A3 规定准确量取水样体积,徐徐注入玻璃过滤器中,最初滤出的 200 mL 滤液,应重复过滤一次,滤液留作溶解固形物及其他分析用。若过滤后的水样有混浊,应重新过滤。

表 A3 悬浮物含量与应取水样的体积

悬浮固形物含量 mg/L	水样体积 mL	备 注
>50	500	直接测定
≤50	1 000	直接测定

A3.4.5 过滤完毕后,用少量蒸馏水将计量水样的容器和玻璃过滤器清洗数次。将玻璃过滤器移入 105~110℃烘箱中烘干 1 h,取出放入干燥器,冷却至室温称量。

A3.4.6 再于相同的温度下烘干 0.5 h,冷却称量,如此反复操作直至恒重。水样中悬浮固形物的含量(ρ_{XG})按式(A1)计算:

$$\rho_{\text{XG}} = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 1000 \quad \text{mg/L} \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: G_1 ——玻璃过滤器(或铺有石棉层的古氏坩埚)与悬浮固形物的总量,mg;

G_2 ——玻璃过滤器(或铺有石棉层的古氏坩埚)的重量,mg;

V ——水样的体积,mL。

A3.4.7 在测定结果的报告中应注明所用的过滤材料。

A4 溶解固形物的测定(重量法)

A4.1 概要

A4.1.1 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。

A4.2 仪器

A4.2.1 水浴锅或 400 mL 烧杯。

A4.2.2 100~200 mL 瓷蒸发皿。

A4.3 测定方法

A4.3.1 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重量在 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。

注: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。

A4.3.2 将已蒸干的样品连同蒸发皿移入 105~110℃的烘箱中烘 2 h。

A4.3.3 取出蒸发皿放在干燥器内冷却至室温,迅速称重。

A4.3.4 在相同条件下烘 0.5 h,冷却后称量,如此反复操作直至恒重。

A4.3.5 溶解固形物含量(ρ_{RG})按式(A2)计算:

$$\rho_{RG} = \frac{G_1 - G_2}{V} \times 1\,000 \quad \text{mg/L} \quad \dots\dots\dots (A2)$$

式中: G_1 ——蒸干残留物与蒸发皿的总重量,mg;

G_2 ——蒸发皿的重量,mg;

V ——水样的体积,mL。

A5 电导率的测定

A5.1 方法概要

溶解于水的酸、碱、盐电解质,在溶液中解离成正、负离子,使电解质溶液具有导电能力,其导电能力大小可用电导率表示。

电解质溶液的电导率,通常是用两个金属片(即电极)插入溶液中,测量两极间电阻率大小来确定。电导率是电阻率的倒数,其定义是电极截面积为 1 cm^2 ,极间距离为 1 cm 时,该溶液的电导。

电导率的单位为西/厘米(S/cm)。在水分析中常用它的百万分之一即微西/厘米($\mu\text{S/cm}$)表示水的电导率。

溶液的电导率与电解质的性质、浓度、溶液温度有关。一般情况下,溶液的电导率是指 25 C 时的电导率。

A5.2 仪器

A5.2.1 电导仪(或电导率仪):测量范围为常规范围,可选用 DDS-11 型。

A5.2.2 电导电极(简称电极):实验室常用的电导电极为白金电极或铂黑电极。每一电极有各自的电导池常数,它可分为下列三类:即 0.1 cm^{-1} 以下, $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1.0 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ 。

A5.2.3 温度计:精度应高于 0.5 C 。

A5.3 试剂

A5.3.1 1 mol/L 氯化钾标准溶液:称取在 105 C 干燥 2 h 的优级纯氯化钾(或基准试剂)74.551 3 g,用新制备的 II 级试剂水($20 \text{ C} \pm 2 \text{ C}$)溶解后,移入 1 L 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。

A5.3.2 0.1 mol/L 氯化钾标准溶液:称取在 105 C 干燥 2 h 的优级纯氯化钾(或基准试剂)7.455 1 g,用新制备的 II 级试剂水($20 \text{ C} \pm 2 \text{ C}$)溶解后,移入 1 L 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。

A5.3.3 0.01 mol/L 氯化钾标准溶液:称取在 105 C 干燥 2 h 的优级纯氯化钾(或基准试剂)0.745 5 g,用新制备的 II 级试剂水($20 \text{ C} \pm 2 \text{ C}$)溶解后,移入 1 L 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。

A5.3.4 0.001 mol/L 氯化钾标准溶液:于使用前准确吸取 0.01 mol/L 氯化钾标准溶液 100 mL,移入 1 L 容量瓶中,用新制备的 I 级试剂水($20 \text{ C} \pm 2 \text{ C}$)稀释至刻度,混匀。

以上氯化钾标准溶液,应放入聚乙烯塑料瓶(或硬质玻璃瓶)中,密封保存。这些氯化钾标准溶液在不同温度下的电导率如表 A4 所示。

表 A4 氯化钾标准溶液的电导率

溶液浓度, mol/L	温度, C	电导率, $\mu\text{S/cm}$
1	0	65 176
	18	97 838
	25	111 342
0.1	0	7 138
	18	11 167
	25	12 856

表 A4(完)

溶液浓度, mol/L	温度, C	电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$
0.01	0	773.6
	18	1 220.5
	25	1 408.8
0.001	25	146.93

A5.4 操作步骤

A5.4.1 电导率仪的操作应按使用说明书的要求进行。

A5.4.2 水样的电导率大小不同,应使用电导池常数不同的电极,不同电导率的水样可参照表 A5 选用不同电导池常数的电极。

表 A5 不同电导池常数的电极的选用

电导池常数, cm^{-1}	电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$
<0.1	3~10
0.1~1.0	100~200
>1.0~10	>200

将选择好的电极用 II 级试剂水洗净,再用 I 级试剂水冲洗 2~3 次浸泡在 I 级试剂水中备用。

A5.4.3 取 50~100 mL 水样(温度 $25\text{ C} \pm 5\text{ C}$)放入塑料杯或硬质玻璃杯中,将电极用被测水样冲洗 2~3 次后,浸入水样中进行电导率测定,重复取样测定 2~3 次,测定结果读数相对误差在 $\pm 3\%$ 以内,即为所测的电导率值(采用电导仪时读数为电导值),同时记录水样温度。

A5.4.4 若水样温度不是 25 C ,测定数值应按式(A3)换算为 25 C 的电导率值。

$$S(25\text{ C}) = \frac{DDK}{1 + \beta(t - 25)} \quad \dots\dots\dots (A3)$$

式中: $S(25\text{ C})$ ——换算成 25 C 时水样的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

DD——水温为 $t\text{ C}$ 时测得的电导, μS ;

K ——电导池常数, cm^{-1} ;

β ——温度校正系数(通常情况下 β 近似等于 0.02);

t ——测定时水样温度, C 。

A5.4.5 对未知电导池常数的电极或者需要校正电导池常数时,可用该电极测定已知电导率的氯化钾标准溶液(温度 $25\text{ C} \pm 5\text{ C}$)的电导(见表 A4),然后按所测结果算出该电极的电导池常数。为了减小误差,应当选用电导率与待测水样相近的氯化钾标准溶液来进行标定。电极的电导池常数按式(A4)计算。

$$K = \frac{S_1}{S_2} \quad \dots\dots\dots (A4)$$

式中: K ——电极的电导池常数, cm^{-1} ;

S_1 ——氯化钾标准溶液的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

S_2 ——用未知电导池常数的电极测定氯化钾标准溶液的电导, μS 。

A5.4.6 若氯化钾标准溶液温度不是 25 C ,测定数值应按式(A3)换算为 25 C 时的电导率值,代入式(A4)计算电导池常数。

A5.5 电导率与含盐量的关系

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: $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 相当于 $0.55\sim 0.90\ \text{mg}/\text{L}$ 。在其他温度下需加以校正,即每变化 1 C 含盐量大约变化 2% ,温度高于 25 C 时用负值,反之用正值。

注:在 20 C 时,测定某天然水的电导率为 $244\ \mu\text{S}/\text{cm}$,试计算这种水的近似含盐量。解:设电导率 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 时,含盐量相当于 $0.75\ \text{mg}/\text{L}$,则含盐量为 $244 \times 0.75 + 244 \times 0.75 \times 2\% \times 5 = 2.0 \times 10^2\ \text{mg}/\text{L}$ 。

根据实际经验,通常在 pH 为 $5\sim 9$ 范围内,天然水的电导率与水溶液中溶解物质之比,大约为

1 : (0.6~0.8)。一般锅水,如将电导率最大的 OH^- 离子中和成中性盐,则锅水的电导率与溶解固形物之比约为 1 : (0.5~0.6)(即 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 相当于 $0.5\sim 0.6 \text{ mg}/\text{L}$)。

表 A6 不同水质的电导率

水质名称	电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$
新鲜蒸馏水	0.5~2
天然淡水	50~500
高含盐量水	500~1 000

A6 pH 的测定(电极法)

A6.1 概要

水样中含有氧化剂、还原剂、高含盐量、色素、水样混浊以及蒸馏水、除盐水等无缓冲性的水样宜用此电极法。当氢离子选择性电极 pH 电极与甘汞参比电极同时浸入溶液后,即组成测量电池对,其中 pH 电极的电位随溶液中氢离子的活度而变化。用一台高阻抗输入的毫伏计测量,即可获得同水溶液中氢离子活度相对应的电极电位以 pH 值表示,即

$$\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} \quad \dots\dots\dots (\text{A5})$$

pH 电极的电位与被测溶液中氢离子活度的关系符合能斯特公式,即

$$E = E_0 + 2.306 \frac{RT}{nF} \lg \alpha_{\text{H}^+} \quad \dots\dots\dots (\text{A6})$$

根据上式可得:

$$0.058 \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\alpha'_{\text{H}^+}} = \Delta E \quad \text{V}$$

$$0.058(\text{pH} - \text{pH}') = \Delta E \quad \text{V}$$

$$\text{pH} = \text{pH}' + \frac{\Delta E}{0.058} \quad \dots\dots\dots (\text{A7})$$

式中: E ——pH 电极所产生的电位, V;

E_0 ——当氢离子活度为 1 时, pH 电极所产生的电位, V;

R ——气体常数;

F ——法拉第常数;

T ——绝对温度, K;

n ——被测离子的电荷价数;

α_{H^+} ——水溶液中氢离子的活度, mol/L;

α'_{H^+} ——定位溶液的氢离子活度, mol/L;

$\text{pH}' = -\lg \alpha'_{\text{H}^+}$;

ΔE ——被测溶液与定位溶液的氢离子浓度相对应的电极电位差值。因此,在 20°C 时,当 $\text{pH} - \text{pH}' = 1$ 时, $\Delta E = 58 \text{ mV}$ 。

A6.2 仪器

A6.2.1 实验室用 pH 计,附电极支架及测试烧杯。

A6.2.2 pH 电极、饱和或 $3 \text{ mol}/\text{L}$ 氯化钾甘汞电极。

A6.3 试剂及配制

A6.3.1 pH 等于 4.00 的标准缓冲溶液:准确称取预先在 $115^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥并冷却至室温的优级纯邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.12 g , 溶解于少量除盐水中,并稀释至 1000 mL 。

A6.3.2 pH 等于 6.86 的标准缓冲溶液:准确称取经 $115^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥并冷却至室温的优级纯磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 3.390 g 以及优级纯无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 3.55 g 溶于少量除盐水中,并稀释至

1 000 mL。

A6.3.3 pH 等于 9.20 的标准缓冲溶液:准确称取优级纯硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)3.81 g,溶于少量除盐水中,并稀释至 1 000 mL,此溶液贮存时,应用充填有烧碱石棉的二氧化碳吸收管,防止二氧化碳影响。

上述标准缓冲溶液在不同温度条件下,其 pH 值的变化列在表 A7。

表 A7 标准缓冲溶液在不同温度下的 pH 值

温度, C	邻苯二甲酸氢钾	中性磷酸盐	硼 砂
5	4.01	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.27
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07
45	4.04	6.83	9.04
50	4.06	6.83	9.01
55	4.08	6.84	8.99
60	4.10	6.84	8.96

A6.4 测定方法

A6.4.1 新电极或长时间干燥保存的电极在使用前应将电极在蒸馏水中浸泡过夜,使其不对称电位趋于稳定。如有急用,则可将上述电极浸泡在 0.1 mol/L 盐酸中至少 1 h,然后用蒸馏水反复冲洗干净后才能使用。

对污染的电极,可用沾有四氯化碳或乙醚的棉花轻轻擦净电极的头部,如发现敏感膜外壁有微锈,可将电极浸泡在 5%~10% 的盐酸中,待锈消除后再用,但绝不可浸泡在浓酸中,以防敏感薄膜严重脱水报废。

A6.4.2 仪器校正:仪器开启半小时后,按仪器说明书的规定,进行调零、温度补偿以及满刻度校正等手续。

A6.4.3 pH 定位:定位用的标准缓冲溶液应选用一种其 pH 值与被测溶液相近的缓冲溶液,在定位前,先用蒸馏水冲洗电极及测试烧杯 2 次以上,然后用干净滤纸将电极底部残留的水滴轻轻吸去,将定位溶液倒入测试烧杯内,浸入电极,调整仪器的零点、温度补偿以及满刻度校正,最后根据所用定位缓冲液的 pH 值将 pH 定位,重复定位 1~2 次,直至复定位后误差在允许范围内。定位溶液可保留下次再用,如有污染或使用数次后,应根据需要随时再更换新鲜缓冲溶液。

为了减少测定误差,定位用 pH 标准缓冲液的 pH 值应与被测水样相接近。当水样 pH 值小于 7.0 时,应使用邻苯二甲酸氢钾溶液定位,以硼砂或磷酸盐混合液复定位。当水样 pH 值大于 7.0 时,则应用硼砂缓冲液定位,以邻苯二甲酸氢钾或磷酸盐混合液进行复定位。

进行 pH 值测定时,还必须考虑到玻璃电极的“钠差”问题,即被测水溶液中钠离子的浓度对氢离子测试的干扰,特别在进行 pH 大于 10.5 的高 pH 值测定时,必须选用优质的高碱 pH 电极,以减少误差。

根据不同的测量要求,可选用不同精度的仪器。

A6.4.4 复定位:将电极和测试烧杯反复用蒸馏水冲洗 2 次以上,最后一次冲洗完毕后用干净的滤纸将电极底部残留的水滴轻轻吸去,然后倒入复定位缓冲溶液,按上述定位的手续进行 pH 测定。如所测结果同复定位缓冲溶液的 pH 值相差在 ± 0.05 以内时,即可认为仪器和电极均属正常,可以进行 pH 测定。复定位溶液的处理应按定位溶液的规定进行。

A6.4.5 水样的测定:将复定位后的电极和测试烧杯,反复用蒸馏水冲洗 2 次以上,再用被测水样冲洗 2 次以上,最后一次冲洗完毕后,应用干净的滤纸轻轻将电极底部残留的水滴吸去,然后将电极浸入被

测溶液,按上述定位的手续进行 pH 测定。测定完毕后,应将电极用蒸馏水反复冲洗干净,最后将 pH 电极浸泡在蒸馏水中备用。

A6.4.6 测定 pH 时,水样温度与定位温度之差不能超过 5℃,否则,将会直接影响 pH 值准确性。

A7 氯化物的测定(硝酸银容量法)

A7.1 概要

适用于测定氯化物含量为 5~100 mg/L 的水样。

在中性或弱碱性溶液中,氯化物与硝酸银作用生成白色氯化银沉淀,过量的硝酸银与铬酸钾作用生成砖红色铬酸银沉淀,使溶液显橙色,即为滴定终点。

A7.2 试剂及配制

A7.2.1 氯化钠标准溶液(1 mL 含 1 mg 氯离子):取基准试剂或优级纯的氯化钠 3~4 g 置于瓷坩埚内,于高温炉内升温至 500℃灼烧 10 min,然后放入干燥器内冷却至室温,准确称取 1.648 g 氯化钠,先溶于少量蒸馏水,然后稀释至 1 000 mL。

A7.2.2 硝酸银标准溶液(1 mL 相当于 1 mg Cl⁻):称取 0.5 g 硝酸银溶于 1 000 mL 蒸馏水中,以氯化钠标准溶液标定。标定方法如下:

于三个锥形瓶中,用移液管分别注入 10 mL 氯化钠标准溶液,再各加入 90 mL 蒸馏水及 1.0 mL 10% 铬酸钾指示剂,均用硝酸银标准溶液滴定至橙色,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 蒸馏水作空白试验,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(A8)计算:

$$T = \frac{10 \times 1.0}{V - V_1} \text{ mg/mL} \quad \dots\dots\dots \text{(A8)}$$

式中: V_1 ——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积, mL;

V ——氯化钠标准溶液消耗硝酸银标准溶液的平均体积, mL;

10——氯化钠标准溶液的体积, mL;

1.0——氯化钠标准溶液的浓度, mg/mL。

最后调整硝酸银溶液浓度,使其成为 1 mL 相当 1 mg Cl⁻ 的标准溶液。

A7.2.3 10% 铬酸钾指示剂。

A7.2.4 1% 酚酞指示剂(以乙醇为溶剂)。

A7.2.5 c_{NaOH} : 0.1 mol/L。

A7.2.6 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4}$: 0.1 mol/L。

A7.3 测定方法

A7.3.1 量取 100 mL 水样于锥形瓶中,加 2~3 滴 1% 酚酞指示剂,若显红色,即用硫酸溶液中和至无色。若不显红色,则用氢氧化钠溶液中和至微红色,然后以硫酸溶液滴回至无色,再加入 1.0 mL 10% 铬酸钾指示剂。

A7.3.2 用硝酸银标准溶液滴定至橙色,记录硝酸银标准溶液的消耗体积 V_1 。同时作空白试验(方法同 A7.2.2),记录硝酸银标准溶液的消耗体积 V_2 。

氯化物(Cl⁻)含量按式(A9)计算:

$$\rho_{\text{Cl}^-} = \frac{(V_1 - V_2) \times 1.0}{V_s} \times 1\,000 \text{ mg/L} \quad \dots\dots\dots \text{(A9)}$$

式中: V_1 ——滴定水样消耗硝酸银溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定空白水样消耗硝酸银溶液的体积, mL;

1.0——硝酸银标准溶液的滴定度, 1 mL 相当于 1 mg Cl⁻;

V_s ——水样的体积, mL。

A7.4 测定水样时注意事项

A7.4.1 当水样中氯离子含量大于 100 mg/L 时,须按表 A8 中规定的体积取水样,用蒸馏水稀释至 100 mL 后测定。

表 A8 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

A7.4.2 当水样中硫离子(S^{2-})含量大于 5 mg/L,铁、铝含量大于 3 mg/L 或颜色太深时,应事先用过氧化氢脱色处理(每升水加 20 mL),并煮沸 10 min 后过滤。如颜色仍不消失,可于 100 mL 水样中加 1 g 碳酸钠然后蒸干,将干涸物用蒸馏水溶解后进行测定。

A7.4.3 如水样中氯离子含量小于 5 mg/L 时,可将硝酸银溶液稀释为 1 mL 相当于 0.5 mg Cl^- 后使用。

A7.4.4 为了便于观察终点,可另取 100 mL 水样加 1 mL 铬酸钾指示剂作对照。

A7.4.5 混浊水样,应事先进行过滤。

A8 碱度的测定(容量法)

A8.1 概要

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、重碳酸盐、磷酸盐、磷酸氢盐、硅酸盐、硅酸氢盐、亚硫酸盐、腐植酸盐和氨等,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。

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,其终点的 pH 值为 8.3。全碱度是以甲基橙作指示剂时测出的量,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,终点的 pH 值为 5.0。

A8.2 试剂及配制

A8.2.1 1% 酚酞指示剂(以乙醇为溶剂)。

A8.2.2 0.1% 甲基橙指示剂。

A8.2.3 甲基红-亚甲基蓝指示剂:准确称取 0.125 g 甲基红和 0.085 g 亚甲基蓝,在研钵中研磨均匀后,溶于 100 mL 95% 乙醇中。

A8.2.4 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 、 $0.050 0 \text{ mol/L}$ 、 $0.010 0 \text{ mol/L}$ 标准溶液配制方法见 A17。

A8.3 测定方法

A8.3.1 大碱度水样(如锅水、化学净水、冷却水、生水等)的测定方法:

取 100 mL 透明水样注于锥形瓶中,加入 2~3 滴 1% 酚酞指示剂,此时若溶液显红色,则用 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.050 0 \text{ mol/L}$ 或等于 $0.100 0 \text{ mol/L}$ 标准溶液滴定至恰无色,记录耗酸体积 V_1 ,然后再加入 2 滴甲基橙指示剂,继续用上述硫酸标准溶液滴定至溶液呈橙红色为止,记录第二次耗酸体积 V_2 (不包括 V_1)。

A8.3.2 小碱度水样(如凝结水、高纯水、给水等)的测定方法:

取 100 mL 透明水样,置于锥形瓶中,加入 2~3 滴 1% 酚酞指示剂,此时溶液若显红色,则用微量滴定管以 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.010 0 \text{ mol/L}$ 标准溶液滴定至恰无色,记录耗酸体积 $V_{1(c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4})}$,然后再加入 2 滴甲基红-亚甲基蓝指示剂,再用上述硫酸标准溶液滴定,溶液绿色变为紫色,记录耗酸体积 $V_{2(c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4})}$ (不包括 $V_{1(c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4})}$)。

A8.3.3 无酚酞碱度时的测定方法:

上述二法,若加酚酞指示剂后溶液不显色,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,记录耗酸体积 $V_{2(1/2H_2SO_4)}$ 。

A8.3.4 碱度的计算

上述被测定水样的酚酞碱度(JD)_酚和全碱度(JD)_全按式(A10)、式(A11)计算:

$$(JD)_{\text{酚}} = c_{1/2H_2SO_4} \times V_{1(1/2H_2SO_4)} \times 10 \quad \text{mmol/L} \quad \dots\dots\dots (A10)$$

$$(JD)_{\text{全}} = c_{1/2H_2SO_4} \times V_{2(1/2H_2SO_4)} \times 10 \quad \text{mmol/L} \quad \dots\dots\dots (A11)$$

式中: $c_{1/2H_2SO_4}$ ——标准溶液浓度, mol/L;

$V_{1(1/2H_2SO_4)}$ 、 $V_{2(1/2H_2SO_4)}$ ——两次滴定时所耗硫酸标准溶液的体积, mL。

注

- 1 碱度的基本单元采用 OH^- 、 $1/2CO_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 。
- 2 碱度单位毫克当量/升(mgN/L)和毫摩尔/升(mmol/L)的关系为:1 mgN/L=1 mmol/L。

A9 硬度的测定(EDTA 滴定法)

A9.1 概要

在 pH 为 10.0 ± 0.1 的被测溶液中,用铬黑 T 作指示剂,以乙二胺四乙酸二钠盐(简称 EDTA)标准溶液滴定至蓝色为终点,根据消耗 EDTA 标准溶液的体积,即可计算出水中硬度的含量。

A9.2 试剂及配制

A9.2.1 $c_{1/2EDTA} = 0.04$ mol/L 标准溶液(配制方法见 A18.2.1.1)。

A9.2.2 $c_{1/2EDTA} = 0.002$ mol/L 标准溶液(配制方法见 A18.2.3.1)。

A9.2.3 氨-氯化铵缓冲溶液:称取 20 g 氯化铵溶于 500 mL 除盐水中,加入 150 mL 浓氨水(密度 0.90 g/mL)以及 5.0 g 乙二胺四乙酸镁二钠盐(简称为 Na_2MgY),用除盐水稀释至 1 000 mL,混匀,取 50.00 mL,按 A9.3.2(不加缓冲溶液)测定其硬度,根据测定结果,往其余 950 mL 缓冲溶液中,加所需 EDTA 标准溶液,以抵消其硬度。

注:测定前对所用 Na_2MgY 必须进行鉴定,以免对分析结果产生误差。鉴定方法:取一定量的 Na_2MgY 溶于高纯水中,按硬度测定法测定其 Mg^{2+} 或 EDTA 是否有过剩量,根据分析结果精确地加入 EDTA 或 Mg^{2+} ,使溶液中 EDTA 和 Mg^{2+} 均无过剩量。如无 Na_2MgY 或 Na_2MgY 的质量不符合要求,可用 4.716 g EDTA 二钠盐和 3.120 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 来代替 5.0 g Na_2MgY ,配制好的缓冲溶液,按上述手续进行鉴定,并使 EDTA 和 Mg^{2+} 均无过剩量。

A9.2.4 硼砂缓冲溶液:称取硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)40 g 溶于 80 mL 高纯水中,加入氢氧化钠 10 g,溶解后用高纯水稀释至 1 000 mL 混匀,取 50.00 mL,加 0.1 mol/L 盐酸溶液 40 mL,然后按 A9.3.2 测定其硬度,并按上法往其余 950 mL 缓冲溶液加入所需 EDTA 标准溶液,以抵消其硬度。

A9.2.5 0.5% 铬黑 T 指示剂:称取 0.5 g 铬黑 T($C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$)与 4.5 g 盐酸羟胺,在研钵中磨匀,混合后溶于 100 mL 95% 乙醇中,将此溶液转入棕色瓶中备用。

A9.3 测定方法

A9.3.1 水样硬度大于 0.5 mmol/L 的测定。

按表 A9 的规定取适量透明水样注于 250 mL 锥形瓶中,用除盐水稀释至 100 mL。

表 A9 不同硬度取水样体积

水样硬度, mmol/L	需取水样体积, mL
0.5~5.0	100
5.0~10.0	50
10.0~20.0	25

加入 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液和 2 滴 0.5% 铬黑 T 指示剂,在不断摇动下,用 $c_{1/2EDTA} = 0.020 0$ mol/L

标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝色即为终点,记录 EDTA 标准溶液所消耗的体积 V 。

硬度(YD)的含量按式(A12)计算:

$$YD = \frac{c_{1/2EDTA} \times V_{1/2EDTA}}{V_s} \times 10^3 \quad \text{mmol/L} \quad \dots\dots\dots (A12)$$

$$\text{或 } YD = \frac{c_{1/2EDTA} \times V_{1/2EDTA}}{V_s} \times 10^6 \quad \mu\text{mol/L} \quad \dots\dots\dots (A13)$$

式中: $c_{1/2EDTA}$ ——标准溶液浓度, mol/L;

$V_{1/2EDTA}$ ——滴定时所耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_s ——水样体积, mL。

A9.3.2 水样硬度在 0.001~0.5 mmol/L 的测定

取 100 mL 透明水样注于 250 mL 锥形瓶中,加 3 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(或 1 mL 硼砂缓冲溶液)及 2 滴 0.5% 铬黑 T 指示剂,在不断摇动下,用 $c_{1/2EDTA} = 0.0010$ mol/L 标准溶液滴定至蓝色即为终点,记录上述标准溶液所消耗的体积。

硬度(YD)的含量计算按式(A13)。

A9.4 测定水样时注意事项

A9.4.1 若水样的酸性或碱性较高时,应先用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液或 0.1 mol/L 盐酸中和后再加缓冲溶液,水样才能维持 pH(10±0.1)。

A9.4.2 对碳酸盐硬度较高的水样,在加入缓冲溶液前,应先稀释或先加入所需 EDTA 标准溶液量的 80%~90%(计入所消耗的体积内),否则有可能析出碳酸盐沉淀,使滴定终点拖长。

A9.4.3 冬季水温较低时,络合反应速度较慢,容易造成滴定过量而产生误差。因此,当温度较低时,应将水样预先加热至 30~40℃ 后进行测定。

A9.4.4 如果在滴定过程中发现滴定不到终点或指示剂加入后颜色呈灰紫色时,可能是 Fe、Al、Cu 或 Mn 等离子的干扰。遇此情况,可在加指示剂前,用 2 mL 1% 的 L-半胱氨酸盐和 2 mL 三乙醇胺(1:4)进行联合掩蔽,或先加入所需 EDTA 标准溶液 80%~90%(计入所消耗的体积内),即可消除干扰。

A9.4.5 pH(10.0±0.1)的缓冲溶液,除使用氨-氯化铵缓冲溶液外,还可用氨基乙醇配制的缓冲溶液(无味缓冲液)。此缓冲溶液的优点是:无味,pH 稳定,不受室温变化的影响。配制方法:取 400 mL 除盐水,加入 55 mL 浓盐酸,然后将此溶液慢慢加入 310 mL 氨基乙醇中,并同时搅拌,最后加入 5.0 g 分析纯 Na_2MgY ,用除盐水稀释至 1 000 mL,在 100 mL 水样中加入此缓冲溶液 1.0 mL,即可使 pH 值维持在 10.0±0.1 的范围内。

A9.4.6 指示剂除用铬黑 T 外,还可选用表 A10 所列的指示剂、由于酸性铬蓝 K 作指示剂滴定终点为蓝紫色,为了便于观察终点颜色变化,可加入适量的萘酚绿 B,称为 KB 指示剂。它以固体形式存放较好,也可以分别配制成酸性铬蓝 K 和萘酚绿 B 溶液,使用时按试验确定的比例加入。KB 指示剂的终点颜色为蓝色。

A9.4.7 硼砂缓冲溶液和氨-氯化铵缓冲溶液,在玻璃瓶中贮存会腐蚀玻璃,增加硬度,所以宜贮存在塑料瓶中。

表 A10 指示剂名称和配制方法

指示剂名称	分子式	配制方法
酸性铬蓝 K	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_3$	0.5 g 酸性铬蓝 K 与 4.5 g 盐酸羟胺混合,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液和 40 mL 高纯水,溶解后用 95% 乙醇稀释至 100 mL。
酸性铬深蓝	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$	0.5 g 酸性铬深蓝加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,加入 40 mL 高纯水,用 95% 乙醇稀释至 100 mL。

表 A10(完)

指示剂名称	分子式	配制方法
酸性铬蓝 K+ 萘酚绿 B(简称 KB)	$C_{16}H_9O_{12}N_2S_3Na_3+$ $C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$	0.1 g 酸性铬蓝 K 与 0.15 g 萘酚绿 B 与 10 g 干燥的氯化钾混合研细
铬蓝 SE	$C_{16}H_9O_9S_2N_2ClNa_2$	0.5 g 铬蓝 SE 加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,用除盐水稀释至 100 mL
依来铬蓝黑 R	$C_{20}H_{13}N_2O_5SNa$	0.5 g 依来铬蓝黑 R 加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,用无水乙醇稀释至 100 mL

A10 磷酸盐的测定(磷钼钒黄分光光度法)

A10.1 概要

在 0.6 mol/L 的酸度(1/2H₂SO₄)下,磷酸盐与钼酸盐和偏钒酸盐形成黄色的磷钼钒酸。

磷钼钒酸的最大吸收波长为 355 nm,一般可在 420 nm 的波长下测定。此法适用于锅水中磷酸盐的测定,相对误差为±2%。

A10.2 仪器

分光光度计或光电比色计(具有 420 nm 左右的滤光片)。

A10.3 试剂及配制

A10.3.1 磷酸盐标准溶液(1 mL 含 1 mg 磷酸根)

称取在 105℃干燥过的磷酸二氢钾(KH₂PO₄)1.432 g,溶于少量除盐水中,并稀释至 1 000 mL。

A10.3.2 磷酸盐工作溶液(1 mL 含 0.1 mg 磷酸根)

取上述标准溶液,用除盐水准确稀释至 10 倍。

A10.3.3 钼酸铵-偏钒酸铵-硫酸显色溶液(简称钼钒酸显色溶液)

A10.3.3.1 称取 50 g 钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]和 2.5 g 偏钒酸铵(NH₄VO₃),溶于 400 mL 除盐水中。

A10.3.3.2 取 195 mL 浓硫酸(密度 1.84 g/cm³),在不断搅拌下徐徐加入到 250 mL 除盐水中,冷却至室温。

A10.3.3.3 将 A10.3.3.2 溶液倒入溶液 A10.3.3.1 中,用除盐水稀释至 1 000 mL。

A10.4 测定方法

A10.4.1 工作曲线绘制

A10.4.1.1 根据待测水样磷酸盐的含量,按表 A11 中所列数值分别把磷酸盐标准溶液(1 mL 含 0.1 mg 磷酸根)注入一组 50 mL 容量瓶中,用除盐水稀释至刻度。

表 A11 磷酸盐标准溶液的配制

容量瓶编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
标准溶液体积, mL	0	0.5	1.5	2.5	3.5	5.0	6.5	7.5	10	12.5	15
相当于水样磷酸盐含量, mg/L	0	1	3	5	7	10	13	15	20	25	30

A10.4.1.2 将配制好的磷酸盐标准溶液分别注入相应编号的锥形瓶中,各加入 5 mL 钼钒酸显色溶液,摇匀,放置 2 min。

A10.4.1.3 根据水样磷酸盐的含量,按表 A12 选用合适的比色皿和波长,以试剂为空白作参比,分别测定显色后磷酸盐标准溶液的吸光度并绘制工作曲线。

A10.4.2 水样的测定

A10.4.2.1 取水样 50 mL 注于锥形瓶中,加入 5 mL 钼钒酸显色溶液,摇匀,放置 2 min,并以试剂作空白参比,在与绘制工作曲线相同的比色皿和波长条件下,测定其吸光度。

A10.4.2.2 从工作曲线查得水样磷酸盐含量。

表 A12 不同磷酸盐浓度的比色皿和波长的选用

磷酸盐浓度,mg/L	比色皿,mm	波长,nm
10~30	10	450
5~15	20	420
0~10	30	420

A10.5 测定水样时注意事项

A10.5.1 水样混浊时应过滤,最初 100 mL 滤液弃去,然后取过滤后的水样进行测定。

A10.5.2 水样温度应与绘制工作曲线时的显色温度大致相同,若温差大于 5℃,则应采取加热或冷却措施。

A10.5.3 磷钒钼酸的黄色可稳定数目,在室温下不受其他因素影响。

A11 磷酸盐的测定(磷钼蓝比色法)

A11.1 概要

在 0.6 mol/L 的酸度(H⁺)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。

磷钼蓝比色法仅供现场测定,适用于磷酸盐含量为 2~50 mg/L 的水样。

A11.2 仪器

具有磨口塞的 25 mL 比色管。

A11.3 试剂及配制

A11.3.1 磷酸盐标准溶液(1 mL 含 1 mg 磷酸根):配制方法见 A10.3.1。

A11.3.2 钼酸铵-硫酸混合溶液:于 600 mL 蒸馏水中徐徐加入 167 mL 浓硫酸(密度 1.84 g/cm³),冷却至室温。称取 20 g 钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O],研细后溶于上述硫酸溶液中,用蒸馏水稀释至 1 000 mL。

A11.3.3 1%氯化亚锡溶液(甘油溶液):称取 1.5 g 优级纯氯化亚锡于烧杯中,加 20 mL 浓盐酸,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。

A11.3.4 浓盐酸(密度 1.19 g/cm³)。

A11.4 测定方法

A11.4.1 量取 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 磷酸盐标准溶液以及 5 mL 水样,分别注入一组比色管中,用蒸馏水稀释至约 20 mL,摇匀。

A11.4.2 于上述比色管中各加入 2.5 mL 钼酸铵-硫酸混合溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

A11.4.3 于每支比色管中加入 2~3 滴氯化亚锡甘油溶液,摇匀,待 2 min 后进行比色。

A11.4.4 水样中磷酸盐(PO₄³⁻)的含量按式(A14)计算:

$$\rho_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{V_1}{V_s} \times 100 \text{ mg/L} \quad \dots\dots\dots \text{(A14)}$$

式中:V₁——与水样颜色相当的标准色中加入磷酸盐标准溶液的体积,mL;

V_s——水样的体积,mL。

A11.5 测定水样时注意事项

A11.5.1 水样与标准色应同时配制显色。

A11.5.2 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。

A11.5.3 水样混浊时应过滤后测定,磷酸盐的含量不在 2~50 mg/L 内时,应适当增加或减少水样量。

A12 溶解氧的测定(两瓶法)

A12.1 概要

在碱性溶液中,二价锰离子被水中溶解氧化成三价锰离子、四价锰离子。在酸性溶液中,三价锰离子和四价锰离子能将碘离子氧化成游离碘,以淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠滴定,根据其消耗量即能计算出水样中溶解氧的含量。两瓶法适用于测定含氧量大于 20 $\mu\text{g/L}$ 的水样。

A12.2 仪器

A12.2.1 取样桶:取样桶应高于取样瓶 150 mm 以上,并要有二个取样瓶的容积。

A12.2.2 取样瓶:500 mL 具有严密磨口塞的无色玻璃瓶。

A12.2.3 滴定管:25 mL,下部接一细长玻璃管。

A12.3 试剂及其配制

A12.3.1 0.01 mol/L 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准溶液(配制方法见 A19)。

A12.3.2 1%淀粉指示剂。

A12.3.3 氯化锰或硫酸锰溶液:称取 45 g 氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)或 55 g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于 100 mL 蒸馏水中过滤,并于滤液中加 1 mL 浓硫酸,贮存于磨口塞的试剂瓶中,此液应澄清透明,无沉淀物。

A12.3.4 碱性碘化钾混合液:称取 36 g 氢氧化钠、20 g 碘化钾、0.05 g 碘酸钾,溶于 100 mL 蒸馏水中混匀。

A12.3.5 磷酸溶液(1:1)或硫酸溶液(1:1)。

A12.4 测定方法

A12.4.1 在采取水样前,先将取样瓶、取样桶洗净,并冲洗取样管。然后将二个取样瓶放在取样桶内,在取样管上接一个玻璃三通,并把三通上联接的二根厚壁胶管分别插入二个取样瓶底调整水样流速为 700 mL/min 左右。并使水样液位超过取样瓶口 150 mm 后,将取样管轻轻地由瓶中抽出。

A12.4.2 立即在水面下往第一瓶水样中加入 1 mL 氯化锰或硫酸锰溶液。

A12.4.3 往第二瓶水样中加入 5 mL 磷酸溶液(1:1)或硫酸溶液(1:1)。

A12.4.4 用滴定管往两瓶中各加入 3 mL 碱性碘化钾混合液,将瓶塞盖紧,然后由桶中将两瓶取出,摇匀后再放置在水面下。

A12.4.5 待沉淀物下沉后,打开瓶塞,在水面下向第一瓶水样内加 5 mL 磷酸溶液(1:1)或硫酸溶液(1:1),向第二瓶内加入 1 mL 氯化锰或硫酸锰溶液,将瓶塞盖好,立即摇匀。

A12.4.6 将水样溶液冷却到 15 $^{\circ}\text{C}$ 以下,各取出 200~250 mL 溶液,分别注入两个 500 mL 锥形瓶中。

注:碘和淀粉的反应灵敏度与温度间有一定的关系,温度高时滴定终点的灵敏度会降低,因此必须在 15 $^{\circ}\text{C}$ 以下进行滴定。

A12.4.7 分别用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色,加入 1 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失为止。

水样溶解氧(O_2)的含量按式(A15)计算:

$$\rho_{\text{O}_2} = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.01 \times 8 - 0.005}{V} \times 1000 \quad \text{mg/L} \quad \dots\dots\dots \text{(A15)}$$

式中: V_1 ——第一瓶水样在滴定时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,相当于水样中所含有溶解氧、氧化剂、还原剂和加入的碘化钾混合液所生成的碘量以及所有试剂中带入的含氧总量所生成的碘量,mL;

V_2 ——第二瓶水样在滴定时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,相当于水样中所含有氧化剂、还原剂和加入的碘化钾混合液所生成的碘量,mL;

8——1/4 氧气的摩尔质量;

0.005——由试剂带入的溶解氧的校正系数(用容积约 500 mL 的取样瓶取样,并取出 200~250 mL 试样进行滴定时所采用的校正值);

0.01——硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准溶液的浓度,mol/L;

V ——滴定溶液的体积, mL。

注:当水样中含较多量的还原剂,如亚硫酸盐、二价硫离子、亚铁离子、有机悬浮物、氨和类似的化合物时,会使测定结果偏低;含有较多量的氧化剂,如亚硝酸盐、铬酸盐、游离氯和次氯酸盐等时,会使测定结果偏高。

A13 溶解氧的测定(靛蓝二磺酸钠比色法)

A13.1 概要

在 pH 为 8.5 左右时,氨性靛蓝二磺酸钠被锌汞齐还原成浅黄色化合物,当其与水中溶解氧相遇时,又被氧化成蓝色,根据其色泽深浅程度确定水中含氧量。它适合测定溶解氧含量为 0.002~0.1 mg/L 的除氧水、凝结水,精确度为 0.002 mg/L。

A13.2 仪器

A13.2.1 锌还原滴定管:取 50 mL 酸式滴定管一支,先在其底部垫一层厚约 1 cm 的玻璃棉并注满除盐水,然后装入制备好的粒径为 2~3 mm 的锌汞齐约 30 mL,在装填过程中应不断振动,消除滴定管中的气泡。

A13.2.2 专用溶氧瓶:具有严密磨口塞的无色玻璃瓶,其容积为 200~300 mL。

A13.2.3 取样桶:同 A12.2.1。

A13.3 试剂及其配制

A13.3.1 氨-氯化铵溶液:称取 20 g 氯化铵溶于 200 mL 水中,加入 50 mL 浓氨水(密度 0.9 g/cm³)稀释至 1 000 mL。取 20 mL 缓冲溶液与 20 mL 酸性靛蓝二磺酸钠储备溶液混合,测定其 pH。若 pH 大于 8.5 可用硫酸溶液(1:3)调节 pH 至 8.5,反之若 pH 小于 8.5 可用 10%氨水调节 pH 至 8.5。根据加酸或氨水的体积,往其余 980 mL 缓冲溶液中加入所需的酸或氨水,以保证配制的氨缓冲靛蓝二磺酸钠的 pH=8.5。

A13.3.2 0.01 mol/L 高锰酸钾(1/5KMnO₄)标准溶液:配制见 A21。

A13.3.3 硫酸溶液(1:3)。

A13.3.4 酸性靛蓝二磺酸钠储备液:称取 0.8~0.9 g 靛蓝二磺酸钠于烧杯中,加 1 mL 除盐水,使其润湿后加入 7 mL 浓硫酸,在水浴上加热 30 min 并不断搅拌,待其全部溶解后移入 500 mL 容量瓶中,用除盐水稀释至刻度,混匀。若有不溶解物需要过滤。标定后用除盐水按计算量稀释,使 $T = 0.04 \text{ mgO}_2/\text{mL}$ (此处 T 应按 1 mol 靛蓝二磺酸钠与 1 mol 氧作用计算)。

注:配制酸性靛蓝二磺酸钠储备液时不可直接加热,否则溶液颜色不稳定。贮存时间不宜过长,如发现沉淀需重新配制。

A13.3.5 氨性靛蓝二磺酸钠缓冲液:取 $T = 0.04 \text{ mgO}_2/\text{mL}$ 酸性靛蓝二磺酸钠储备液 50 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 50 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(按 1:1 的比例混合)混匀,此溶液 pH=8.5。缓冲液存放时间不得超过 8 h,否则应重新配制。

A13.3.6 还原型靛蓝二磺酸钠溶液:向已装好锌汞齐的还原剂滴定管中,注入少量氨性靛蓝二磺酸钠缓冲液以洗涤锌汞齐,然后以氨性靛蓝二磺酸钠缓冲液注满原滴定管(勿使锌汞齐间有气泡),静置数分钟,待溶液由蓝色完全转成黄色后方可使用。此液还原速度随着温度升高而加快,但不得超过 40℃。

A13.3.7 苦味酸溶液:称取 0.74 g 已干燥过的苦味酸溶于 1 000 mL 除盐水中,此溶液的黄色色度相当于 0.02 mgO₂/mL 还原型靛蓝二磺酸钠浅黄色化合物的色度。

注:苦味酸是一种炸药,不能将固体苦味酸研磨、锤击或加热,以免引起爆炸。为安全起见,一般苦味酸中含有 35% 水分,使用时可以将湿苦味酸用滤纸吸取大部分水分,然后移入氯化钙干燥器中干燥称至恒重,并在干燥器内存放。

A13.3.8 锌汞齐:它有下列两种配制方法:

A13.3.8.1 预先用乙酸溶液(1:4)洗涤粒径为 2~3 mm 的锌粒或锌片进行处理,使其表面呈金属光泽,将酸沥尽,用除盐水冲洗数次,然后浸入 10%饱和的硝酸亚汞溶液中,并不断搅拌,使锌表面覆盖一

层均匀汞齐,取出用除盐水冲洗至呈中性为止。

A13.3.8.2 锌粒处理同 A13.3.8.1,然后按锌比汞为 1.5 : 1 的比例加入汞,并不断搅拌使锌表面形成汞齐取出,用除盐水冲洗至呈中性为止(锌表面若不形成汞齐,可加些浓乙酸)。

A13.4 测定方法

A13.4.1 酸性靛蓝二磺酸钠储备液的标定:取 10 mL 酸性靛蓝二磺酸钠储备液注入 100 mL 锥形瓶中,加 10 mL 除盐水和 10 mL 硫酸溶液(1 : 3),用 $c_{1/5KMnO_4} = 0.01 \text{ mol/L}$ 标准溶液滴定至溶液恰变成黄色为止,其滴定度(T)按式(A16)计算:

$$T = \frac{0.5 \times V_{1(1/5KMnO_4)} \times c_{1/5KMnO_4} \times 8}{V} \text{ mgO}_2/\text{mL} \dots\dots\dots (A16)$$

式中: $V_{1(1/5KMnO_4)}$ ——滴定时所消耗高锰酸钾标准溶液的体积,mL;

$c_{1/5KMnO_4}$ ——标准溶液浓度,mol/L;

V ——所取酸性靛蓝二磺酸钠储备液的体积,mL;

8——1/4 氧气的摩尔质量,g/mol;

0.5——把靛蓝二磺酸钠和高锰酸钾反应时滴定度换算成和溶解氧反应时的滴定度的系数。

A13.4.2 标准色的配制:此法测定 O_2 的范围为 0.002~0.1 mg/L,故标准色阶中最大标准色阶所相当的溶解氧含量(ρ_{max})为 0.1 mg O_2 /L。为了使测定时有过量的还原型靛蓝二磺酸钠同氧反应,所以采用还原型靛蓝二磺酸钠的加入量为 ρ_{max} 的 1.3 倍。据此,在配制标准色阶时,先配制酸性靛蓝二磺酸钠稀溶液($T = 0.02 \text{ mgO}_2/\text{L}$),按式(A17)、式(A18)计算酸性靛蓝二磺酸钠稀溶液和苦味酸溶液($T = 0.02 \text{ mgO}_2/\text{L}$)的加入量($V_{靛}$ 和 $V_{苦}$):

$$V_{靛} = \frac{\rho_{标} \times V_1}{1\ 000 \times 0.02} \text{ mL} \dots\dots\dots (A17)$$

$$V_{苦} = \frac{V_1(1.3\rho_{max} - \rho_{标})}{1\ 000 \times 0.02} \text{ mL} \dots\dots\dots (A17)$$

式中: $\rho_{标}$ ——此标准色所相当的溶解氧含量,mg/L;

V_1 ——配成标准色溶液的体积,mL;

ρ_{max} ——最大标准色所相当的溶解氧含量,0.1 mg/L。

表 A13 为按式(A17)、式(A18)计算配制 500 mL 标准色,所需 T 均为 0.02 mg O_2 /L 时酸性靛蓝二磺酸钠和苦味酸溶液的需要量。

表 A13 溶解氧标准色的配制

瓶 号	相当溶解氧含量 mg/L	配制标准色时所取体积,mL	
		$V_{靛}$	$V_{苦}$
1	0	0	3.250
2	0.005	0.125	3.125
3	0.010	0.250	3.000
4	0.015	0.375	2.875
5	0.020	0.500	2.750
6	0.030	0.750	2.500
7	0.040	1.000	2.250
8	0.050	1.250	2.000
9	0.060	1.500	1.750
10	0.070	1.750	1.500
11	0.080	2.000	1.250
12	0.090	2.250	1.000
13	0.100	2.500	0.750

把配制好的标准色溶液注入专用溶氧瓶中,注满后用蜡密封,此标准色使用期限为一周。

A13.4.3 测定水样时所需还原型靛蓝二磺酸钠溶液的加入量 D 可按式(A19)计算:

$$D = \frac{1.3\rho_{\max} \times V_1}{1\,000 \times 0.02} \text{ mL} \quad \dots\dots\dots \text{(A19)}$$

式中: ρ_{\max} ——最大标准色相当的溶解氧含量, mg/L;

V_1 ——水样的体积, mL。

注: 此法中的 c_{\max} 一般为 0.05~0.1 mg/L。

如取样瓶体积 V_1 为 280 mL, 则

$$D = \frac{1.3 \times 0.1 \times 280}{1\,000 \times 0.02} = 1.8 \text{ mL}$$

A13.4.4 水样的测定:

A13.4.4.1 取样桶和取样瓶应先洗干净, 然后将取样瓶放在取样桶内, 将取样管(厚壁胶管)插入取样瓶底部, 水样以流量约 500~600 mL/min 的速度使水样充满取样瓶, 并溢流不少于 3 min, 控制水的温度不超过 35℃。

A13.4.4.2 将锌还原滴定管慢慢插入取样瓶内, 并轻轻抽出取样管, 立即按式(A19)计算量加入还原型靛蓝二磺酸钠溶液。

A13.4.4.3 轻轻抽出滴定管并立即塞紧瓶塞, 在水面下混匀, 放置 2 min, 以保证反应完全。

A13.4.4.4 从取样桶内取出取样瓶, 立即在自然光或阳光下, 以白色为背景同标准色进行比较。

A13.5 测定水样时注意事项

A13.5.1 铜的存在使测定结果偏高, 当水样中铜小于 0.01 mg/L 时, 对测定结果影响不大。

A13.5.2 每次测定完毕后, 在锌还原滴定管锌汞齐层之上, 保持稍高的氨性靛蓝二磺酸钠溶液液位, 待下次测定水样时注入新配制的溶液。

A13.5.3 锌还原滴定管在使用过程中会放出氢气, 应及时排除, 以免影响还原效率。若发现锌汞齐表面颜色变暗, 应重新处理。

A13.5.4 取样与配标准色用的溶氧瓶规格必须一致, 瓶塞要严密。取样瓶使用一段时间后, 应定期用酸清洗干净。

A14 亚硫酸盐的测定(碘量法)

A14.1 概要

在酸性溶液中, 碘酸钾和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。此法适用于亚硫酸盐含量大于 1 mg/L 的水样。

A14.2 试剂及配制

A14.2.1 碘酸钾-碘化钾标准溶液(1 mL 相当于 1 mg 亚硫酸根): 依次精确称取优级纯碘酸钾(KIO₃) 0.8918 g、碘化钾 7 g、重碳酸钠 0.5 g, 用蒸馏水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度。

A14.2.2 1% 淀粉指示剂: 配制方法见 A19。

A14.2.3 盐酸溶液(1:1)。

A14.3 测定方法

A14.3.1 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)。

A14.3.2 摇匀后, 用碘酸钾-碘化钾标准溶液滴定至微蓝色, 即为终点。记录消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积(V_1)。

A14.3.3 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)。水样中亚硫酸盐含量按式(A20)计算:

$$\rho_{\text{SO}_3^{2-}} = \frac{(V_1 - V_2) \times 1.0}{V} \times 1\,000 \text{ mg/L} \quad \dots\dots\dots \text{(A20)}$$

式中: V_1 ——水样消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积, mL;

V_2 ——空白消耗碘酸钾-碘化钾标准溶液的体积, mL;

1.0——1 mL 碘酸钾-碘化钾标准溶液相当亚硫酸盐毫克数;

V ——水样的体积, mL。

A14.4 测定水样时注意事项

A14.4.1 在取样和进行滴定时均应迅速,以减少亚硫酸盐被空气氧化。

A14.4.2 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。

A15 油的测定(重量法)

A15.1 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,又可将沉淀溶解,并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,残留的便是水中的油,通过称重即可求出水中的油含量。

此法采用四氯化碳作有机溶剂,这样可以避免在蒸发过程中发生燃烧或爆炸等事故。

A15.2 仪器

A15.2.1 5 000~10 000 mL 具有磨口塞的取样瓶。

A15.2.2 500 mL 分液漏斗。

A15.2.3 100~200 mL 瓷蒸发皿。

A15.3 试剂及其配制

A15.3.1 30%硫酸铝溶液 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (质量百分比浓度)。

A15.3.2 20%无水碳酸钠溶液 (Na_2CO_3) (质量百分比浓度)。

A15.3.3 浓硫酸(密度 1.84 g/cm^3)。

A15.3.4 四氯化碳 (CCl_4) 。

A15.4 测定方法

A15.4.1 开大被测水样流量,取 5 000~10 000 mL 水样。取完后立即加入 5~10 mL 硫酸铝溶液(每升加 1 mL 计算),摇匀,立即加入 5~10 mL 碳酸钠溶液(也按每升加 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。

A15.4.2 取 100 mL 四氯化碳倒入取样瓶内,充分清洗取样瓶壁上沾有的油渍,将此四氯化碳洗液也移入分液漏斗内。

A15.4.3 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 100~200 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。

A15.4.4 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 $110\text{C} \pm 5\text{C}$ 的恒温箱内,烘干 2 h 后在干燥器内冷却,并称至恒重。

A15.4.5 另取 110 mL 四氯化碳于另一个恒重的蒸发皿中,按 A15.4.4 作空白试验(若四氯化碳质量较好,可以不作空白试验)。

水样中含油量(ρ_Y)按式(A21)计算:

$$\rho_Y = \frac{(G_2 - G_1) - (G_4 - G_3)}{V} \times 1\,000 \text{ mg/L} \quad \dots\dots\dots \text{(A21)}$$

式中: G_1 ——测定水样时蒸发皿重, g;

G_2 ——蒸发皿与水样含油的总重量, g;

G_3 ——测定空白值时蒸发皿重, g;

G_4 ——蒸发皿与空白试验的总重量, g;

V ——水样体积, L。

A15.5 测定水样时注意事项

A15.5.1 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, 按上述方法继续进行油质测定。

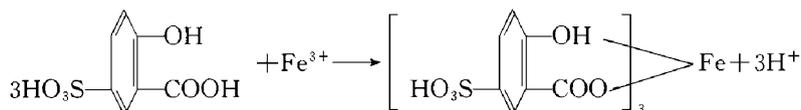
A15.5.2 如所取水样内混有较多的微粒杂质, 则在四氯化碳萃取后, 水和有机溶剂分层处不会出现明显的分层, 但仍可用干的滤纸过滤, 因为干滤纸会很快吸干混杂层中的水珠, 而使四氯化碳通过滤纸时并不影响测试结果。

A15.5.3 四氯化碳蒸汽对人体有毒害, 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。

A16 铁的测定(磺基水杨酸分光光度法)

A16.1 概要

A16.1.1 先将水样中亚铁用过硫酸铵氧化成高铁, 在 pH 值为 9~11 的条件下, Fe^{3+} 与磺基水杨酸生成黄色络合物。其反应:



此络合物最大吸收波长为 425 nm。

A16.1.2 本法的测定范围为 50~500 $\mu\text{g/L}$, 测定结果为水样中的全铁。

A16.1.3 磷酸盐对本法测定无干扰, 故本法也适用于测定锅水中的含铁量。

A16.2 仪器

A16.2.1 分光光度计。

A16.2.2 50 mL 比色管。

A16.3 试剂

A16.3.1 浓盐酸, 优级纯(密度 1.19 g/cm^3)。

A16.3.2 1 mol/L 盐酸(HCl)溶液。

A16.3.3 10% 磺基水杨酸溶液。

A16.3.4 铁标准溶液:

A16.3.4.1 贮备溶液(1 mL 含 0.1 mg Fe)。称取 0.100 0 g 纯铁丝, 加入 50 mL $c_{\text{HCl}}=1$ mol/L, 加热全部溶解后, 加少量过硫酸铵, 煮沸数 min, 移入 1 L 容量瓶中, 用除盐水稀释至刻度, 或称取 0.863 4 g 硫酸高铁铵($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶于 50 mL $c_{\text{HCl}}=1$ mol/L 中, 待全溶后转入 1 L 容量瓶中, 用除盐水稀释至刻度, 以重量法标定其浓度。

A16.3.4.2 工作溶液(1 mL 含 10 μg Fe)。取上述贮备液 100 mL 注入 1 L 容量瓶中, 加入 50 mL 1 mol/L 盐酸(HCl)溶液, 用除盐水稀释至刻度(此溶液不宜存放, 应在使用时配制)

A16.4 测定方法

A16.4.1 工作曲线的绘制

A16.4.1.1 按表 A14 取一组铁工作液注于一组 50 mL 比色管中, 分别加入 1 mL 浓盐酸, 用除盐水稀释至约 40 mL。

表 A14 铁标准溶液的配制

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
铁标准溶液(mL)	0	0.25	0.5	0.75	1.25	1.75	2.00	2.25	2.50
相当水样含铁量($\mu\text{g/L}$)	0	50	100	150	250	350	400	450	500

A16.4.1.2 加 4 mL 磺基水杨酸溶液,摇匀;加浓氨水约 4 mL,摇匀,使 pH 值达 9~11;用除盐水稀释至刻度。混匀后,用分光光度计,波长为 425 nm 和 30 mm 比色皿,以除盐水作参比测定吸收度。将所测吸收度和相应的铁含量绘制工作曲线。

A16.4.2 水样测定

A16.4.2.1 将取样瓶用(1+1)盐酸洗涤后,再用除盐水清洗三次,然后于取样瓶中加入浓盐酸(每 500 mL 水样加浓盐酸 2 mL)直接取样。

A16.4.2.2 量取 50 mL 水样于 100~150 mL 的烧杯内,加入 1 mL 浓盐酸和约 10 mg 过硫酸铵,煮沸浓缩至约 20 mL,冷却后移至比色管中,并用少量除盐水清洗烧杯 2~3 次,洗液一并注入比色管中,但应使其总体积不大于 40 mL。按绘制工作曲线的手续进行发色,并在分光光度计上测定吸收度。根据测得的吸收度,查工作曲线即得水样中的含铁量。

A16.5 本方法注释

A16.5.1 对有颜色的水样应增加过硫酸铵的加入量,并通过空白试验,扣除过硫酸铵的含铁量。过硫酸铵也可配成溶液使用,但由于其溶液不稳定,应在使用时配制。

A16.5.2 为了保证显色正常,应注意氨水浓度是否可靠。

A16.5.3 为了保证水样不受污染,取样瓶、烧杯、比色管等玻璃器皿,使用前均应用盐酸(1+1)煮洗。

A17 酸、碱标准溶液的配制与标定

注:其他浓度的硫酸或氢氧化钠标准溶液,以及其他酸(如盐酸)、碱(如氢氧化钾)的标准溶液,参照此法配制和标定。

A17.1 试剂及配制方法

A17.1.1 浓硫酸(密度:1.84 g/cm³)。

A17.1.2 氢氧化钠饱和溶液:取上层澄清液使用。

A17.1.3 邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)。

A17.1.4 无水碳酸钠(基准试剂)。

A17.1.5 1%酚酞指示剂(以乙醇为溶剂)。

A17.1.6 甲基红-亚甲基蓝指示剂:配制方法见 A8.2.3。

A17.2 标准溶液配制与标定

A17.2.1 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4}=0.1$ mol/L 标准溶液的配制与标定

A17.2.1.1 配制

量取 3 mL 浓硫酸(密度:1.84 g/cm³)缓缓注入 1 000 mL 蒸馏水(或除盐水)中,冷却、摇匀。

A17.2.1.2 标定可用两种方法进行。

方法一:用无水碳酸钠方法标定:称取 0.2 g 于 270~300 °C 灼烧至恒重(精确到 0.000 2 g)的基准无水碳酸钠,溶于 50 mL 水中,加 2 滴甲基红-亚甲基蓝指示剂,用待标定的 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4}=0.1$ mol/L 标准溶液滴定至溶液由绿色变紫色,同时应作空白试验。

硫酸标准溶液的浓度按式(A22)计算:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{m}{[V_{1(\text{H}^+)} - V_{2(\text{H}^+)}] \times 0.05299} \text{mol/L} \quad \dots\dots\dots (\text{A22})$$

式中: m ——无水碳酸钠物质的质量,g;

$V_{1(\text{H}^+)}$ ——滴定碳酸钠消耗硫酸标准溶液的体积,mL;

$V_{2(\text{H}^+)}$ ——空白试验消耗硫酸标准溶液的体积, mL;

0.052 99——1 mmol $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的质量, g。

方法二:用 $c_{1/2\text{NaOH}} = 0.1 \text{ mol/L}$ 标准溶液标定:量取 20.00 mL 待标定的 0.1 mol/L 硫酸 ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 标准溶液,加 60 mL 不含二氧化碳的蒸馏水(或除盐水),加 2 滴 1% 酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定,至溶液呈粉红色。

硫酸标准溶液的浓度按式(A23)计算:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{V_{1(\text{OH}^-)} \times c_{\text{OH}^-}}{V_{\text{H}^+}} \text{ mol/L} \quad \dots\dots\dots (\text{A23})$$

式中: V_{H^+} ——硫酸标准溶液的体积, mL;

c_{OH^-} ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_{1(\text{OH}^-)}$ ——消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL。

A17.2.2 $c_{\text{H}^+} = 0.05 \text{ mol/L}$ 、 0.01 mol/L 硫酸标准溶液的配制与标定

A17.2.2.1 配制 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.05 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液,由 $c_{\text{H}^+} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液准确地稀释至 2 倍制得。

配制 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.01 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液,用 $c_{\text{H}^+} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液稀释至 10 倍制得。

A17.2.2.2 标定用 $c_{\text{H}^+} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液配制的 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.050 0 \text{ mol/L}$ 、 $0.010 0 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液,其浓度可不标定,用计算得出(如要标定,可用相近浓度的氢氧化钠标准溶液进行标定)。

A17.2.3 $c_{\text{OH}^-} = 0.1 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠标准溶液的配制与标定

注:碱标准溶液放置时间不宜过长,最好每周标定一次。如发现已吸入二氧化碳时,须重新配制。检验有无二氧化碳进入碱标准溶液可取一支清洁试管,加入其 1/5 体积的 0.25 mol/L 氯化钡溶液,加热至沸腾。将碱液注入其上部,盖上塞子,混匀,待 10 min 后观察,若溶液呈混浊或有沉淀时,则说明碱液中已进入二氧化碳。二氧化碳吸收管中的苏打石灰应定期更换。

A17.2.3.1 配制

取 5 mL 氢氧化钠饱和溶液,注入 1 000 mL 不含二氧化碳的蒸馏水(或除盐水中),摇匀。

A17.2.3.2 标定有两种方法:

方法一:称取 0.6 g 于 105~110°C 烘干至恒重(精确到 0.000 2 g)的基准邻苯二甲酸氢钾,溶于 50 mL 不含二氧化碳的蒸馏水(或除盐水中),加 2 滴 1% 酚酞指示剂,用待标定的 $c_{\text{OH}^-} = 0.1 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色并与标准色相同,同时作空白试验。

注:标准色的配制:量取 80 mL pH 为 8.5 的缓冲溶液,加 2 滴 1% 酚酞指示剂,摇匀。

氢氧化钠标准溶液的浓度按式(A24)计算:

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{m}{[V_{1(\text{OH}^-)} - V_{2(\text{OH}^-)}] \times 0.204 2} \quad \dots\dots\dots (\text{A24})$$

式中: $V_{1(\text{OH}^-)}$ ——滴定邻苯二甲酸氢钾消耗氢氧化钠溶液的体积, mL;

$V_{2(\text{OH}^-)}$ ——空白试验消耗氢氧化钠溶液的体积, mL;

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

0.204 2——1 mmol $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的摩尔质量, g/mol。

方法二:取 20.00 mL $c_{\text{H}^+} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫酸标准溶液,加 60 mL 不含二氧化碳的蒸馏水(或除盐水),加 2 滴 1% 酚酞指示剂,用待标定的 $c_{\text{OH}^-} = 0.1 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠标准溶液滴定,近终点时加热至 80°C 继续滴定至溶液呈粉红色。

氢氧化钠标准溶液的浓度按式(A25)计算:

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{V_{1(\text{H}^+)} \times c_{\text{H}^+}}{V_{\text{OH}^-}} \quad \dots\dots\dots (\text{A25})$$

式中： c_{H^+} ——硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

$V_{1(\text{H}^+)}$ ——硫酸标准溶液的体积，mL；

V_{OH^-} ——消耗氢氧化钠溶液的体积，mL。

A17.2.4 $c_{\text{OH}^-}=0.050\ 0$ mol/L 氢氧化钠标准溶液的配制与标定

A17.2.4.1 配制

用 $c_{\text{OH}^-}=0.100\ 0$ mol/L 氢氧化钠标准溶液稀释至 2 倍制得。

A17.2.4.2 标定

用 $c_{\text{OH}^-}=0.100\ 0$ mol/L 氢氧化钠标准溶液配制的 $c_{\text{OH}^-}=0.050\ 0$ mol/L 氢氧化钠标准溶液，其浓度可不标定，而由计算得出。如需要标定，可用相近浓度的硫酸标准溶液进行标定。

A17.2.5 酸碱溶液浓度的调整

所配制 $c_{\text{H}^+}=0.1$ mol/L 的酸和 $c_{\text{OH}^-}=0.1$ mol/L 的碱标准溶液，其浓度经标定后，若不是 $0.100\ 0$ mol/L 时，应根据使用要求，用加水或加浓酸、浓碱的方法进行浓度调整。其他酸、碱浓度的调整，也可参照此法。

A17.2.5.1 当已配标准溶液的浓度 c 大于 0.1 mol/L 时，需添加除盐水量按式(A26)计算：

$$\Delta V_1 = V \left(\frac{c}{0.1} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots \text{(A26)}$$

式中： V ——已配酸、碱标准溶液的体积，mL；

c ——已配酸、碱标准溶液的浓度，mol/L；

0.1 ——需配的酸、碱标准溶液的浓度，mol/L。

A17.2.5.2 当已配标准溶液的浓度 c 小于 0.1 mol/L 时，需添加浓酸或浓碱溶液量，可按式(A27)计算：

$$V_2 = \frac{V(0.1-c)}{c'-0.1} \quad \dots\dots\dots \text{(A27)}$$

式中： V ——已配的酸碱标液体积；

c' ——浓酸或浓碱的浓度，mol/L。

调整浓度后的浓酸或浓碱标准溶液，其浓度还需按上述手续进行标定直到符合要求。

A18 乙二胺四乙酸二钠(1/2EDTA)标准溶液的配制与标定

A18.1 试剂及配制

A18.1.1 乙二胺四乙酸二钠。

A18.1.2 氧化锌(基准试剂)。

A18.1.3 盐酸溶液(1:1)。

A18.1.4 10%氨水。

A18.1.5 氨-氯化铵缓冲溶液：配制方法见 A9.2.3。

A18.1.6 0.5 铬黑 T 指示剂(以乙醇为溶剂)：配制方法见 A9.2.5。

A18.2 标准溶液配制方法

A18.2.1 $c_{1/2\text{EDTA}}=0.10$ mol/L、 0.02 mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液的配制与标定

A18.2.1.1 配制

$c_{1/2\text{EDTA}}=0.10$ mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液：称取 20 g 乙二胺四乙酸二钠溶于 1 000 mL 高纯水中，摇匀。

$c_{1/2\text{EDTA}}=0.02$ mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液：称取 4 g 乙二胺四乙酸二钠溶于 1 000 mL 高纯水中，摇匀。

A18.2.1.2 标定

$c_{1/2\text{EDTA}} = 0.10 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液:称取 800°C 灼烧恒重的基准氧化锌 2 g (精确到 0.0002 g),用少许水湿润,加盐酸溶液(1:1)使氧化锌溶解,移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。取 20.00 mL ,加 80 mL 除盐水,用 10% 氨水中性至 pH 为 $7\sim 8$,加 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液($\text{pH}=10$),加 5 滴 0.5% 铬黑 T 指示剂,用 0.10 mol/L 乙二胺四乙酸二钠($1/2\text{EDTA}$)溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。

$c_{1/2\text{EDTA}} = 0.02 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液:称取 0.4 g 于 800°C 灼烧恒重的基准氧化锌(精确到 0.0002 g),用少许高纯水湿润,滴加盐酸溶液(1:1)使氧化锌溶解,移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。取 20.00 mL ,加 80 mL 高纯水,用 10% 氨水中性至 pH 为 $7\sim 8$,加 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液($\text{pH}=10$),加 5 滴 0.5% 铬黑 T 指示剂,用 0.02 mol/L 乙二胺四乙酸二钠($1/2\text{EDTA}$)溶液滴定至由紫色变为纯蓝色。

上述各乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度按式(A28)计算:

$$c_{1/2\text{EDTA}} = \frac{m}{V_{1/2\text{EDTA}} \times M} \times \frac{20}{500} = \frac{0.04m}{V_{1/2\text{EDTA}} \times 40.6897} \quad \dots\dots\dots (\text{A28})$$

式中: $c_{1/2\text{EDTA}}$ ——标定的乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度, mol/L ;

m ——氧化锌的质量, g ;

40.6897 —— $1/2\text{ZnO}$ 的摩尔质量, g/mol ;

0.04 —— 500 mL 中取 20 mL 滴定,相当于 m 的 0.04 倍;

$V_{1/2\text{EDTA}}$ ——滴定氧化锌消耗所配 EDTA 标准溶液的体积, L 。

A18.2.2 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.0100 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液的配制与标定

A18.2.2.1 配制

取 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.1000 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液,准确地稀释 10 倍制得。

A18.2.2.2 标定

用 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.1000 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液配制的 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.0100 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液,其浓度可不标定,用计算得出。

A18.2.3 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.0010 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液的配制与标定

A18.2.3.1 配制

取 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.1000 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液,准确地稀释 100 倍制得。

A18.2.3.2 标定

用 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.1000 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液配制的 $c_{1/2\text{EDTA}} = 0.0010 \text{ mol/L}$ 乙二胺四乙酸二钠标准溶液,其浓度可不标定,用计算得出。

A19 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

A19.1 试剂及配制

A19.1.1 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

A19.1.2 无水碳酸钠。

A19.1.3 重铬酸钾(基准试剂)。

A19.1.4 $c_{1/2\text{I}_2} = 0.1 \text{ mol/L}$ 碘标准溶液。

A19.1.5 碘化钾。

A19.1.6 $c_{1/2\text{H}_2\text{SO}_4} = 4 \text{ mol/L}$ 硫酸溶液。

A19.1.7 0.1 mol/L 盐酸溶液。

A19.1.8 1.0% 淀粉指示剂:在玛瑙研钵中将 10 g 可溶性淀粉和 0.05 g 碘化汞研磨,将此混合物贮于干燥处。称取 1.0 g 混合物于研钵中,加少许蒸馏水研磨成糊状物,将其徐徐注入 10 mL 煮沸的蒸馏水中,再继续煮沸 $5\sim 10 \text{ min}$,过滤后使用。

A19.2 0.1 mol/L 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)标准溶液的配制与标定

A19.2.1 配制

称取 26 g 硫代硫酸钠(或 16 g 无水硫代硫酸钠),溶于 1 000 mL 已煮沸并冷却的蒸馏水中,将溶液保存于具有磨口塞的棕色瓶中,放置数日后,过滤备用。

A19.2.2 标定

标定有以重铬酸钾为基准和 0.1 mol/L 碘(1/2I₂)标准溶液两种方法:

方法一:以重铬酸钾作基准。称取于 120 C 烘至恒重的基准重铬酸钾 0.15 g(精确到 0.000 2 g),置于碘量瓶中,加入 25 mL 蒸馏水溶解,加 2 g 碘化钾及 20 mL c_{H⁺}=4 mol/L 硫酸溶液,溶液待碘化钾溶解后于暗处放置 10 min,加 150 mL 蒸馏水,摇匀以后用 0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)溶液滴定,近终点时,加 1 mL 1.0% 淀粉指示剂,继续滴定至溶液由蓝色转变成亮绿色,同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式(A29)计算:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m}{[V_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} - V_{2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}] \times 0.049\ 03} \quad \dots\dots\dots (\text{A}29)$$

式中:*m*——重铬酸钾的质量,g;

0.049 03——1/6 重铬酸钾的摩尔质量,g/mol;

*V*_{1(Na₂S₂O₃)}——消耗标准溶液的体积,L;

*V*_{2(Na₂S₂O₃)}——空白试验消耗标准溶液的体积,L。

方法二:用 *c*_{1/2I₂}=0.1 mol/L 碘标准溶液标定。准确量取 20.00 mL *c*_{1/2I₂}=0.100 0 mol/L 碘(1/2I₂)标准溶液,注入碘容量瓶中,加 150 mL 蒸馏水,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定,近终点时,加 1 mL 1.0% 淀粉指示剂,继续滴定至溶液蓝色消失。

注:*c*_{1/2I₂}=0.10 mol/L 碘标准溶液的配制,参照 A20.2.1 *c*_{1/2I₂}=0.1 mol/L 标准溶液配制方法。

同时作水消耗碘的空白试验,方法如下:取 150 mL 蒸馏水,加 0.05 mL 碘标准溶液,1 mL 1.0% 淀粉指示剂,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式(A30)计算:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{[V_{1(1/2\text{I}_2)} - 0.05] \times c_{1(1/2\text{I}_2)}}{V_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} - V_{2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}} \quad \dots\dots\dots (\text{A}30)$$

式中:0.05——空白试验碘标准溶液的体积,mL;

*c*_{1(1/2I₂)}——碘标准溶液的浓度,mol/L;

*V*_{1(Na₂S₂O₃)}——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积,mL;

*V*_{1(1/2I₂)}——碘标准溶液的体积,mL;

*V*_{2(Na₂S₂O₃)}——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液的体积,mL。

A19.3 *c*_{Na₂S₂O₃}=0.010 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

取 *c*_{Na₂S₂O₃}=0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液用煮沸冷却的蒸馏水稀释 10 倍配成。其浓度不需标定,用计算得出。

A20 碘标准溶液的配制与标定

A20.1 试剂及配制

A20.1.1 碘。

A20.1.2 *c*_{Na₂S₂O₃}=0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液,配制方法见 A19。

A20.1.3 碘化钾。

A20.1.4 1% 酚酞指示剂(以乙醇为溶剂)。

A20.1.5 1% 淀粉指示剂;配制方法见 A19。

A20.2 标准溶液配制方法

A20.2.1 $c_{1/2I_2} = 0.1 \text{ mol/L}$ 碘标准溶液。

A20.2.1.1 配制:称取 13 g 碘及 35 g 碘化钾,溶于少量蒸馏水中,待全部溶解后,用蒸馏水稀释至 1 000 mL,混匀,溶液保存于具有磨口塞的棕色瓶中。

注:贮存碘标准溶液的试剂瓶塞应严密。

A20.2.1.2 标定:用 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准溶液标定。标定方法按 A19 用 $c_{1/2I_2} = 0.1 \text{ mol/L}$ 碘标准溶液标定硫代硫酸钠方法进行。其浓度至少每 2 个月标定一次。

碘标准溶液的浓度按式(A31)计算:

$$c_{(1/2I_2)} = \frac{c_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \times [V_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} - V_{2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}]}{V_{1/2I_2} - 0.05} \dots\dots\dots (\text{A31})$$

式中: $c_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_{1/2I_2}$ ——碘溶液的体积, mL;

$V_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ ——消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_{2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL。

A20.2.2 $c_{1/2I_2} = 0.01 \text{ mol/L}$ 碘标准溶液:可采用 $c_{1/2I_2} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 碘标准溶液用蒸馏水稀释 10 倍配成,其浓度不需标定,用计算得出。 $c_{1/2I_2} = 0.01 \text{ mol/L}$ 碘标准溶液浓度容易发生变化,应在使用时配制。

A21 高锰酸钾标准溶液的配制与标定

A21.1 试剂及配制

A21.1.1 高锰酸钾。

A21.1.2 草酸钠(基准试剂)。

A21.1.3 用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准溶液,配制与标定方法见 A19.2。

A21.1.4 浓硫酸(密度 1.84 g/cm^3)。

A21.1.5 4 mol/L 硫酸($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)溶液。

A21.1.6 碘化钾(分析纯)。

A21.1.7 1%淀粉指示剂,配制方法见 A19.1.8。

A21.2 标准溶液配制方法

A21.2.1 0.100 mol/L 高锰酸钾($1/5\text{KMnO}_4$)标准溶液。

A21.2.1.1 配制

称取 3.3 g 高锰酸钾溶于 1 050 mL 蒸馏水中,缓和煮沸 15~20 min,冷却后于暗处密闭保存两周。以 G_4 玻璃过滤器过滤,滤液保存于具有磨口塞的棕色瓶中。

注: 0.1 mol/L 高锰酸钾($1/5\text{KMnO}_4$)标准溶液的浓度需定期进行标定。高锰酸钾标准溶液不得与有机物接触,以免促使浓度发生变化。

A21.2.1.2 标定有以草酸钠作基准试剂和用 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准溶液两种方法。

方法一:以草酸钠作标定:称取于 $105\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘至恒重的基准草酸钠 $0.134 0 \text{ g}$,溶于 100 mL 水中,加 8 mL 浓硫酸,用 50 mL 滴定管以 $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.1 \text{ mol/L}$ 高锰酸钾以待标定的溶液滴定,近终点时,加热至 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 继续滴定至溶液所呈粉红色能保持 30 s,同时作空白试验校正结果。

高锰酸钾标准溶液的溶液浓度按式(A32)计算:

$$c_{1/5\text{KMnO}_4} = \frac{m}{[V_{1(1/5\text{KMnO}_4)} - V_{2(1/5\text{KMnO}_4)}] \times 0.067 0} \dots\dots\dots (\text{A32})$$

式中: $V_{1(1/5\text{KMnO}_4)}$ ——滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积, mL;

$V_{2(1/5\text{KMnO}_4)}$ ——空白试验所消耗高锰酸钾溶液的体积, mL;

m ——草酸钠的质量, g;

0.067 0—— $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的摩尔质量, g/mol。

方法二:用 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.1 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准溶液标定:准确量取 20.00 mL $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.1 \text{ mol/L}$ 高锰酸钾溶液,加 2 g 碘化钾及 20 mL 14 mol/L 硫酸($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$),摇匀,于暗处放置 5 min。加 150 mL 蒸馏水,用 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定,近终点时加 3 mL 1.0% 淀粉指示剂,继续滴定至溶液蓝色消失,同时作空白试验校正结果。

高锰酸钾标准溶液的浓度按式(A33)计算:

$$c_{(1/5\text{KMnO}_4)} = \frac{V_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \times c_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}}{V_{1/5\text{KMnO}_4}} \dots\dots\dots \text{(A33)}$$

式中: $c_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_{1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_{1/5\text{KMnO}_4}$ ——扣除空白值后消耗高锰酸钾溶液的体积, mL。

A21.2.2 $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.010 0 \text{ mol/L}$ 高锰酸钾标准溶液的配制与标定

可用 $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.100 \text{ mol/L}$ 高锰酸钾标准溶液,用煮沸后冷却的蒸馏水稀释 10 倍配成。 $c_{1/5\text{KMnO}_4} = 0.010 0 \text{ mol/L}$ 高锰酸钾标准溶液的浓度容易改变,故应在使用时配制。其浓度不需标定,由计算得出。