

# 火力发电厂 水汽试验方法 标准规程汇编

(第二版)

中国标准出版社

# **火力发电厂水 汽试验方法 标准规程汇编**

**(第二版)**

中国标准出版社第二编辑室 编

中 国 标 准 出 版 社

**图书在版编目 (CIP) 数据**

火力发电厂水汽试验方法标准规程汇编/中国标准出版社第二编辑室编. —2 版. —北京：中国标准出版社，2000.7

ISBN 7-5066-2259-9

I. 火… II. 中… III. 火电厂-水汽-试验-标准-汇编-中国 IV. TM621.4-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 42984 号

中 国 标 准 出 版 社 出 版

北京复兴门外三里河北街 16 号

邮 政 编 码 : 100045

电 话 : 68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版 权 专 有 不 得 翻 印

\*

开本 880×1230 1/16 印张 21 $\frac{1}{4}$  字数 646 千字

2000 年 12 月第一版 2000 年 12 月第一次印刷

\*

印 数 1—2 500 定 价 69.00 元

\*

标 目 423—02

## 第二版前言

为满足电力系统各单位进行化学监督的要求,我们修订了《火力发电厂水汽试验方法标准规程汇编》。

本书的目录由电力工业部热工研究院的专家审定,在第一版的基础上,增加了 GB/T 14642—1993《工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法》、GB/T 15454—1995《工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法》、GB/T 15455—1995《工业循环冷却水中溶解氧的测定 碘量法》、GB/T 15456—1995《工业循环冷却水中需氧量(COD)的测定 高锰酸钾法》、GB/T 12145—1999《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》等 5 个国家标准和 DL/T 522.1—1993《水中二甲基酮肟的测定方法(分光光度法)》、DL/T 522.2—1993《水中二甲基酮肟的测定方法(容量分析法)》、DL/T 588—1996《水质污染指数测定方法》、DL/T 606.5—1996《火力发电厂水平衡导则》等 4 个电力行业标准。

本书所汇集的所有标准和规程都是现行的和有效的。由于各标准出版的年代不同,其格式和计量单位不尽相同。这次汇编时,只对原标准中技术内容上的错误以及其他方面明显不妥之处做了更正。

本汇编收集了截止 2000 年 7 月以前出版的标准和规程共 101 个,其中国家标准 59 个,电力行业标准 5 个,电力工业水、汽试验方法规程 37 个。目录中注有标记(\*)的规程为参考方法。

编 者

2000.7

## 第一版前言

1984年出版《火力发电厂水、汽试验方法》迄今已有10年了，这期间内，在原水电部科技司和原水电部电厂化学标准化技术委员会领导下，我们组织电力系统有关单位制订了锅炉用水和冷却水分析方法国家标准，对水、汽监督方法作了大量标准化、规范化工作，同时总结、吸收国内外先进技术和先进经验。这对提高水、汽测试水平，满足火力发电厂化学监督要求起到了应有的作用。为了满足化学监督要求，解决各单位缺少化学监督标准规程的状况，电力部热工研究院决定将有关水、汽化学监督试验方法汇集成《火力发电厂水汽试验方法标准规程汇编》。

本汇编收入国家标准54个，电力行业标准1个，电力工业水、汽试验方法规程37个。目录中注有标记(\*)的规程为参考方法。

关于计量单位：由于部分国标和规程出版较早，使用了不少非法定计量单位。趁这次汇编的机会，所有单位全部改成法定计量单位，其中最主要的是当量及其单位改成了物质的量及其单位摩尔。如当量→物质的量；当量浓度→物质的量浓度；摩尔浓度→物质的量浓度；等当量→等物质的量。如下说明请予注意：

方法中使用的物质的量浓度，凡其后未用括号注明基本单元的，即表示该物质的分子作基本单元，例如：0.1mol/L氢氧化钠溶液——基本单元为氢氧化钠分子(NaOH)，相当于从前0.1N的当量浓度。0.1mol/L硫酸溶液——基本单元为硫酸分子(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)，相当于从前的0.2N的当量浓度。硬度2.4mmol/L——基本单元为Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>，相当于从前的4.8meq/L。0.1mol/L硫代硫酸钠溶液——基本单元为硫代硫酸钠分子(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，相当于从前0.1N的当量浓度。

凡是在括号中写明基本单元的，则物质的量浓度的基本单元即括号中所示，例如：

$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05\text{mol/L}$ ——基本单元为硫酸分子的1/2，相当于从前0.05N的当量浓度。

$c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.1\text{mol/L}$ ——基本单元为高锰酸钾分子的1/5，相当于从前0.1N的当量浓度。

$c(1/2\text{I}_2) = 0.1\text{mol/L}$ ——基本单元为碘分子的1/2，相当于从前0.1N的当量浓度。

关于空白试验问题，尤其是单倍试剂空白和双倍试验空白的问题，在过去执行水汽试验方法过程中，有一些同志提出问题，借此机会，我们作如下说明：

做空白试验的目的,主要是为了消除试剂水的影响,尤其是做单、双倍试剂空白更是如此。由于试剂加倍后,试验条件改变,单、双倍试剂空白试验结果不很理想,有时反而引入较大误差;为此,我们建议,做试验时,应把精力放在制备高纯度的试剂水上。若试剂水的杂质含量远远小于待测成分,则做单、双倍空白试验也就没有什么实际意义了。

由于编者水平所限,加上时间仓促,汇编难免有疏漏错误之处,希望读者批评指正,并将意见随时函告电力部热工研究院。

编 者

1995.3.1

## 目 录

GB/T 6903—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 通则	1
GB/T 6904.1—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 pH 的测定 玻璃电极法	4
GB/T 6904.2—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 pH 的测定 比色法	7
GB/T 6904.3—1993 锅炉用水和冷却水分析方法 pH 的测定 用于纯水的玻璃电极法	10
GB/T 6905.1—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 氯化物的测定 摩尔法	13
GB/T 6905.2—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 氯化物的测定 电位滴定法	15
GB/T 6905.3—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 氯化物的测定 汞盐滴定法	18
GB/T 6905.4—1993 锅炉用水和冷却水分析方法 氯化物的测定 共沉淀富集分光光度法	21
GB/T 6906—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 联氨的测定	24
GB/T 6907—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法	27
GB/T 6908—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定	31
GB/T 6909.1—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定 高硬度	34
GB/T 6909.2—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定 低硬度	36
GB/T 6910—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 钙的测定 络合滴定法	38
GB/T 6911.1—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硫酸盐的测定 重量法	40
GB/T 6911.2—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硫酸盐的测定 铬酸钡光度法	42
GB/T 6911.3—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硫酸盐的测定 电位滴定法	45
GB/T 6912.1—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 硝酸盐紫外光度法	49
GB/T 6912.2—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 亚硝酸盐紫外光度法	51
GB/T 6912.3—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 α-萘胺盐酸盐光度法	53
GB/T 6913.1—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定 正磷酸盐	56
GB/T 6913.2—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定 总无机磷酸盐	58
GB/T 6913.3—1986 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定 总磷酸盐	60
GB/T 6913.4—1993 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定	63
GB/T 10538—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 季铵盐的测定 三氯甲烷萃取分光光度法	67
GB/T 10539—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 钾离子的测定 火焰光度法	69
GB/T 10656—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 锌离子的测定 锌试剂分光光度法	71
GB/T 10657—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 磷锌预膜液中锌的测定 络合滴定法	74
GB/T 10658—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 磷锌预膜液中铁的测定 磺基水杨酸分光光度法	77
GB/T 12145—1999 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量	79
GB/T 12146—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 氨的测定 苯酚法	87
GB/T 12147—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 纯水电导率的测定	90
GB/T 12148—1989 锅炉用水和冷却水分析方法 全硅的测定 低含量硅氢氟酸转化法	95

GB/T 12149—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	硅的测定 钼蓝比色法	99
GB/T 12150—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	硅的测定 硅钼蓝光度法	101
GB/T 12151—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	浊度的测定(福马肼浊度)	104
GB/T 12152—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	油的测定 红外光度法	106
GB/T 12153—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	油的测定 紫外分光光度法	109
GB/T 12154—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	全铝的测定	111
GB/T 12155—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	钠的测定 动态法	115
GB/T 12156—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	钠的测定 静态法	121
GB/T 12157—1989 锅炉用水和冷却水分析方法	溶解氧的测定 内电解法	124
GB/T 14415—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	固体物质的测定	128
GB/T 14416—1993 锅炉蒸汽的采样方法		132
GB/T 14417—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	全硅的测定	139
GB/T 14418—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	铜的测定	144
GB/T 14419—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	碱度的测定	149
GB/T 14420—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	化学耗氧量的测定 重铬酸钾快速法	154
GB/T 14421—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	聚丙烯酸的测定 比浊法	157
GB/T 14422—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	苯骈三氮唑的测定 紫外分光光度法	160
GB/T 14423—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	2-巯基苯骈噻唑的测定 紫外分光光度法	163
GB/T 14424—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	余氯的测定	166
GB/T 14425—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	硫化氢的测定 分光光度法	171
GB/T 14426—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	亚硫酸盐的测定	174
GB/T 14427—1993 锅炉用水和冷却水分析方法	铁的测定	180
GB/T 14642—1993 工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法		184
GB/T 15454—1995 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法		190
GB/T 15455—1995 工业循环冷却水中溶解氧的测定 碘量法		196
GB/T 15456—1995 工业循环冷却水中需氧量(COD)的测定 高锰酸钾法		199
DL 502—1992 火力发电厂水、汽试验方法 低浊度的测定方法		202
DL/T 522.1—1993 水中二甲基酮肟的测定方法(分光光度法)		204
DL/T 522.2—1993 水中二甲基酮肟的测定方法(容量分析法)		207
DL/T 588—1996 水质污染指数测定方法		210
DL/T 606.5—1996 火力发电厂水平衡导则		215
中华人民共和国电力工业水、汽试验方法规程		236
SS-1-1—94 总则和一般规定		236
SS-2-1—84 全固体的测定		238
SS-2-2—84 溶解固体和灼烧减少固体的测定		240
SS-3-1—84 全硅的测定(氢氟酸转化分光光度法)		242
SS-4-1—84 氯化物的测定(pCl 电极法)		246
SS-5-1—84 铝的测定(分光光度法)		249
SS-6-1—84 酸度的测定(容量法)		251
SS-7-1—84 硫酸盐的测定(分光光度法)		252
SS-8-1—84 铜的测定(双环己酮草酰二腙分光光度法)		254
SS-9-1—84 铁的测定(磺基水杨酸分光光度法)		256

SS-10-1—84	氨的测定(容量法) .....	258
SS-10-2—84	氨的测定(纳氏试剂分光光度法) .....	259
SS-11-1—84	联氨的测定(容量法) .....	261
SS-12-1—84	溶解氧的测定(两瓶法) .....	263
SS-12-2—84	溶解氧的测定(靛蓝二磺酸钠比色法) .....	265
SS-12-3—84	溶解氧的测定(靛蓝二磺酸钠葡萄糖比色法) .....	269
SS-13-1—84	游离二氧化碳的测定(直接法) .....	273
SS-13-2—84	游离二氧化碳的测定(固定法) .....	275
SS-14-1—84	硝酸盐的测定(水杨酸比色法) .....	277
SS-14-2—84	硝酸盐的测定(分光光度法) .....	279
SS-15-1—84	亚硝酸盐的测定(格里斯试剂分光光度法) .....	281
SS-16-1—84	亚硫酸盐的测定(盐基品红分光光度法) .....	283
SS-17-1—84	腐植酸盐的测定(容量法) .....	285
SS-18-1—84	化学耗氧量的测定(重铬酸钾法) .....	286
SS-18-2—84	化学耗氧量的测定(高锰酸钾法) .....	288
SS-19-1—84	安定性指数的测定 .....	290
SS-20-1—84	油的测定(重量法) .....	292
SS-21-1—84	硫酸铝凝聚剂量的测定(碱度差法) .....	294
SS-21-2—84	硫酸铝凝聚剂量的测定(氢离子交换法) .....	296
SS-22-1—84	水质全分析结果的校核 .....	297
SS-C-1—84*	亚铁的测定(邻菲啰啉分光光度法) .....	303
SS-C-2—84*	悬浮状铁的组成分析 .....	305
SS-C-3—84*	有机物的测定(紫外吸收法) .....	307
SS-C-4—84*	硝酸盐的测定(靛蓝二磺酸钠比色法) .....	308
SS-C-5—84*	铜的测定(新铜试剂比色法) .....	310
SS-C-6—84*	铜的测定(铜试剂萃取比色法) .....	312
SS-C-7—84*	透明度的测定(十字法) .....	314
附录 1	酸、碱标准溶液的配制与标定 .....	316
附录 2	乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液的配制与标定 .....	318
附录 3	高锰酸钾标准溶液的配制与标定 .....	319
附录 4	硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定 .....	320
附录 5	碘标准溶液的配制与标定 .....	321
附录 6	试验室用离子交换树脂的准备和高纯水的制备 .....	322
附录 7	器皿的洗涤 .....	323
附录 8	常用粘合剂 .....	324

注：1. 本汇编收集的国家标准的属性已在本目录上标明(GB 或 GB/T)，年号用四位数字表示。鉴于部分国家标准是在国家标准清理整顿前出版的，现尚未修订，故正文部分仍保留原样；读者在使用这些国家标准时，其属性以本目录上标明的为准(标准正文“引用标准”中标准的属性请读者注意查对)。

2. 注有“\*”者，表示该规程为参考方法。

中华人民共和国国家标准

UDC 628.175·621  
.187.1·543.06

# 锅炉用水和冷却水分析方法 通 则

GB 6903—86

Methods for analysis of water for boiler and  
for cooling—General rule

本标准适用于锅炉用水和冷却水分析，在制（修）订锅炉用水和冷却水分析方法标准时应遵守本标准的有关规定。

## 1 总则

### 1.1 适用范围

《锅炉用水和冷却水分析方法》国家标准（以下称《标准》）供火力发电厂锅炉、工业锅炉、蒸汽汽轮机、以及其他工业设备所使用的水和蒸汽进行质量监测使用。

### 1.2 锅炉用水

本《标准》所指的锅炉用水通常包括天然水、澄清水、软化水、离子交换水、除盐水、锅炉给水等。由于锅炉蒸汽、凝结水等一般都可以用纯水的分析方法进行质量分析，所以也包括在锅炉水分析的范畴之中。冷却水通常指工业循环冷却水。

### 1.3 试验方法

《标准》中有的项目列有两种以上的分析方法，各厂可根据水质范围和具体条件选用。规定适用于运行控制监督的方法，只适合于生产运行控制的使用。

## 2 试验室

### 2.1 试验室装置

使用本标准的试验室，应具有进行化学分析和仪器分析所使用的一般仪器和设备。

### 2.2 仪器校正

试验室使用的各种仪器原则上都要校正。分析天平及其砝码每经1~2年应进行一次校正；仪器分析使用的仪器，如分光光度计的波长刻度、pH计或离子计的毫伏刻度、高温电炉的热电偶等可根据说明书要求进行校验；容量仪器的容积校正，可根据实验室的要求进行校正。

### 2.3 试验室制度

试验室首先要建立完整的、能满足生产需要的组织机构。此外，还应建立和健全能保证试验室正常工作的秩序和分析数据可靠性的各种制度。如取样制度、化学监督制度、分析数据的校验和审核制度、各种仪器的维修和使用制度、各类分析结果的记录、报表、资料档案的保管制度。

### 2.4 试验室环境

为保证分析数据的可靠性和精密仪器的灵敏度、准确度不降低，对试验室环境应有一定要求。普通试验室要求环境整洁、安静，并装设有良好的通风设备。精密试验室的环境除符合普通试验室要求之外，还应采取防尘、防震动的措施。视试验要求，可加装恒温和空调设备。

### 2.5 使用有毒试剂时的防护和保健措施

使用对人体有毒害的化学试剂（如汞、氢氟酸、有毒害的有机试剂等），应采取严格的防护措施。对含有毒害物质的废液，应进行处理后才能排放。

### 3 一般规定

#### 3.1 试剂纯度

《标准》使用的试剂应符合中华人民共和国国家标准对有关化学试剂规格的规定。其纯度应能满足水、汽质量分析需要。在《标准》中，凡未注明试剂级别者，系指分析纯试剂。

#### 3.2 试剂配制

《标准》中所用的试剂溶液，除明确规定者外，均为水溶液。

#### 3.3 试剂加入量

《标准》中试剂加入量一般以毫升表示。如以滴数表示者，其加入量应按在常温下每20滴相当于1ml计算。

#### 3.4 空白试验

《标准》中的空白试验有两种：a.在一般的测定方法中，为提高分析结果的准确度，以试剂水代替水样，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。b.在微量成分的比色分析中，为校正试剂水中待测成分含量，需要进行单倍试剂和双倍试剂的空白试验。单倍试剂空白试验，与一般的空白试验相同。双倍试剂空白试验是指试剂加入量为测定水样所用试剂量的2倍（若酸、碱数量加倍后会改变反应条件，则酸、碱数量可不加倍），用测定水样的步骤进行测定。根据单、双倍试剂空白试验的结果，对水样测定结果进行空白值校正。由于单、双倍试剂加入量不一致，校正时还应作体积因素校正。或者采用少加试剂水的方法，使单、双倍试剂空白试验的最终体积一致。

#### 3.5 恒重

《标准》中规定的恒重是指在灼烧（烘干）和冷却条件相同的情况下，连续两次称量之差不大于0.4mg。标准中另有规定者不在此限。

#### 3.6 溶液浓度的表示方法

《标准》中采用的溶液浓度有下述几种表示方法。

##### 3.6.1 重容百分浓度

重容百分浓度是指在100ml溶液中所含溶质的克数，符号为% (W/V)。

##### 3.6.2 体积浓度

体积浓度是指液体试剂与溶剂按一定的体积关系配制而成的溶液，符号为(m+n)。如硫酸溶液(1+4)，是指1体积的浓硫酸与4体积的试剂水混合配制而成的硫酸溶液。

##### 3.6.3 物质的量浓度

物质的量浓度是指在1L溶液中所含溶质的物质的量，单位mol/L。

##### 3.6.4 滴定度

滴定度是指1ml溶液相当于水样中待测成分的重量，符号为T。通常表示滴定度的单位为毫克/毫升(mg/ml)、微克/毫升(μg/ml)。

##### 3.6.5 市售试剂浓度的表示方法

《标准》中使用的浓酸、浓氨水均指市售酸、氨水试剂，如浓硫酸系指浓度为18mol/L的市售硫酸试剂。

### 4 试剂水

#### 4.1 试剂水系指配制溶液、洗涤仪器、稀释水样以及做空白试验所使用的水。

#### 4.2 根据试剂水的质量和制备方法不同，试剂水分为三种，如表1所示。

表 1 试剂水的质量和制备

试 剂 水	质 量 要 求	制 备 要 点
I 级	电导率 (25℃) < 0.2 μS/cm 高锰酸钾试验合格 *	蒸馏水 → 阳、阴离子交换复床 → 阳、阴离子交换混合床 **
II 级	电导率 (25℃) < 1 μS/cm 高锰酸钾试验合格 *	蒸馏水 → 阳、阴离子交换 复床
III 级	电导率 (25℃) < 3 μS/cm 高锰酸钾试验合格 *	蒸馏水 → 再次蒸馏

\* 高锰酸钾试验按如下方法进行：取 500 ml 试剂水，加 0.002 mol/L 高锰酸钾溶液 0.2 ml，加硫酸溶液 (1+1) 2 ml，混匀，放置 1 h 以上不退色即为合格。若微量有机物不影响测定，高锰酸钾不退色时间可缩短为 10 min 即为合格。

\*\* 根据测定要求，还可以加接一个深度再生的阳床或阴床交换柱。

4.3 I 级试剂水供微量成分 (ppb 级) 测定使用，II、III 级试剂水供一般分析测定使用。标准中有特殊要求者不在此限。

## 5 分析结果的表示方法

### 5.1 分析结果的单位

《标准》中使用的单位为国家规定的法定单位。某些不属于法定单位的特定单位将分别在有关标准中说明。

### 5.2 有效数字

有效数字是表示有意义的数字。分析工作中的有效数字是指实际能测定的数字。不仅表示数值的大小，而且还表示测定结果的准确度。一个分析数据只允许最后一位是可疑数字，对可疑数字后的一位数字应根据数字修约规则（见 GB 1.1—81《标准化工作导则 编写标准的一般规定》附录 C），一次修约成只保留一位可疑数字的分析结果数据。

### 5.3 允许差

《标准》中对测定结果误差范围的规定称为允许误差（简称允许差）。它是指同一水样，两次平行测定结果之间允许的最大误差，即两次平行测定结果的绝对误差（或称极差）。

### 5.4 测定次数

在一般情况下，应取两次平行测定值的算术平均值作为分析结果报告值。如两次平行测定结果的绝对误差超过允许差，则要进行第三次测定。若第三次的测定值与前两次测定值的绝对误差都小于允许差，则取三次测定值的算术平均值为分析结果的报告值。若第三次测定值与前两次测定值中的某一数值的绝对误差小于允许差，则取该两数值的算术平均值作为分析结果的报告值，另一测定数值舍弃。若三次平行测定值之间的绝对误差均超过允许差，则数据全部作废，查找原因后再进行测定。

### 附加说明：

本标准由中华人民共和国水利电力部提出，由水利电力部西安热工研究所归口。

本标准由水利电力部西安热工研究所负责起草。

本标准主要起草人张渡、张茂月。

中华人民共和国国家标准

锅炉用水和冷却水分析方法  
pH的测定 玻璃电极法

UDC 628.175:621  
.187.1:543.06

GB 6904.1—86

Methods for analysis of water  
for boiler and for cooling  
—The determination of pH—  
The glass electrode method

本标准适用于天然水、锅炉炉水、冷却水和污水的pH测定。

本标准遵循GB 6903—86《锅炉用水和冷却水分析方法 通则》有关规定。

## 1 方法提要

本方法以玻璃电极作指示电极，以饱和甘汞电极作参比电极，以pH4、7或9标准缓冲液定位，测定水样的pH值。

## 2 仪器

2.1 酸度计：测量范围0~14 pH；读数精度≤0.02 pH。

2.2 pH玻璃电极，等电位点在pH7左右。

2.3 饱和甘汞电极。

2.4 温度计：测量范围0~100℃。

2.5 塑料杯：50 ml。

2.6 带线性回归方程的科学计算器。

## 3 试剂

### 3.1 pH4 标准缓冲液

准确称取10.21g邻苯二甲酸氢钾 ( $KHC_8H_2O_4$ )，溶于试剂水并定容至1L。由于此溶液稀释效应小，称量前不必干燥。此溶液放置几周后会发霉，加入少许微溶性酚或其化合物（如百里酚）作防腐剂即可防止此现象发生。

### 3.2 pH7 标准缓冲液

分别准确称取3.5g经120±10℃干燥2h并冷却至室温的优级纯无水磷酸氢二钠 ( $Na_2HPO_4$ )，及3.40g优级纯磷酸二氢钾 ( $KH_2PO_4$ )，一起溶于试剂水并定容至1L。配好的溶液应避免被大气中的二氧化碳沾污。6周后应重新制备。

### 3.3 pH9 标准缓冲液

准确称取3.81g优级纯硼砂 ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )，溶于无二氧化碳的试剂水并定容至1L。配好的溶液应尽可能避免与大气中的二氧化碳接触。四周后应重新制备。

上述标准缓冲液在不同温度条件下的pH值如表1所示。

表 1 标准缓冲液在不同温度下的pH值

温度, ℃	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	4.07	6.84	8.99
60	4.09	6.84	8.96

#### 4 分析步骤

##### 4.1 电极的准备

4.1.1 新玻璃电极或久置不用的玻璃电极，应预先置于pH4标准缓冲液中浸泡一昼夜。使用完毕，亦应放在上述缓冲液中浸泡，不要放在试剂水中长期浸泡。使用中若发现有油渍污染，最好放在0.1mol/L盐酸，0.1mol/L氢氧化钠，0.1mol/L盐酸循环浸泡各5min。用试剂水洗净后。再在pH4缓冲液中浸泡。

4.1.2 饱和氯化钾电极使用前最好浸泡在饱和氯化钾溶液稀释10倍的稀溶液中。贮存时把上端的注入口塞紧，使用时则启开。应经常注意从注入口注入氯化钾饱和溶液至一定液位。

##### 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、温度补偿和满刻度校正等操作步骤。

##### 4.3 pH定位

根据具体情况，选择下列一种方法定位。

###### 4.3.1 单点定位

选用一种pH值与被测水样相接近的标准缓冲液。定位前先用试剂水冲洗电极及塑料杯2次以上。然后用干净滤纸将电极底部水滴轻轻地吸干(勿用滤纸去擦拭，以免电极底部带静电导致读数不稳定)。

将定位缓冲液倒入塑料杯内，浸入电极，稍摇动塑料杯数秒钟。测量水样温度（要求与定位缓冲液温度一致），查出该温度下定位缓冲液的pH值，将仪器定位至该pH值。重复调零、校正及定位1~2次，直至稳定为止。

#### 4.3.2 两点定位

先取pH7标准缓冲液依上法定位。电极洗干净后，将另一定位标准缓冲液（若被测水样为酸性，选pH4缓冲液；若为碱性，选pH9缓冲液）倒入塑料杯内，电极底部水滴用滤纸轻轻吸干后，把电极浸入杯内，稍摇动数秒钟，按下读数开关。调整斜率旋钮使读数指示或显示该测试温度下第二定位缓冲液的pH值。重复1~2次两点定位操作至稳定为止。

#### 4.3.3 三点回归定位

洗干净三个塑料杯，分别置入pH4、7、9标准缓冲液。取其中一个先按4.3.1定位后，再测定另两个标准缓冲液的pH值。把三个标准缓冲液在测试温度下的标准值与相应的pH值读数值在计算器上进行回归储存。若由三个读数值求出的回归值与标准值相差都不大于0.02pH单位，可认为仪器及电极正常，可进行水样的pH测定。

#### 4.4 水样的测定

将塑料杯及电极用试剂水洗净后，再用被测水样冲洗2次或以上。然后，浸入电极并进行pH值测定。记下读数。

### 5 计算

若为单点定位或两点定位，pH读数值就是测定值。

若为三点回归定位，则以4.3.3回归定位所得的回归方程求出水样pH读数值的回归值作为测定值。可按计算器说明书进行运算求出。

### 6 允许差

测定水样pH值的允许差见表2。

表 2 测定水样pH值的允许差

水 样 类 型	室内允许差 $T_2$	室间允许差 $Y_{2.2}$	pH 标样允许差 $B_2$
天然水、冷却水、污水	0.10	0.10	0.05
锅炉炉水	0.2	0.2	0.1

#### 附加说明：

本标准由中华人民共和国水利电力部提出，由水利电力部西安热工研究所归口。

本标准由武汉水利电力学院负责起草。

本标准主要起草人钟金昌、刘秀云、李良智。

# 中华人民共和国国家标准

## 锅炉用水和冷却水分析方法 pH的测定 比色法

UDC 628.175:621  
.187.1:543.06

GB 6904.2—86

Methods for analysis of water  
for boiler and for cooling  
—The determination of pH—  
Colorimetric method

本标准适用于天然水、澄清水、锅炉炉水等的pH测定。本标准供运行控制监督使用。

本标准遵循GB 6903—86《锅炉用水和冷却水分析方法 通则》有关规定。

### 1 方法概要

不同的酸碱指示剂在不同的pH范围内显示不同的颜色。在一系列已知pH值的缓冲溶液中加入预先选定的指示剂，以其所显示的颜色作为标准色，向水样中加入同种指示剂，显色后与标准色比较，以此测定出水样的pH值。

对于含有氧化剂、还原剂、色素和高含盐量的水样，混浊的水样以及蒸馏水、除盐水等无缓冲性的水样不宜采用本方法。

### 2 仪器

2.1 pH比色器：pH比色器如图1所示。

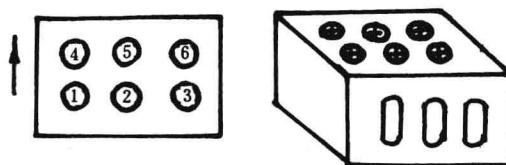


图1 pH比色器

2.2 比色管：内径1.5cm，容量10ml。

### 3 试剂

3.1 0.2mol/L邻苯二甲酸氢钾溶液：称取40.84g邻苯二甲酸氢钾，溶于少量试剂水中并稀释至1L。

3.2 0.2mol/L磷酸二氢钾溶液：称取27.22g磷酸二氢钾，溶于少量试剂水中并稀释至1L。

3.3 0.2mol/L硼酸和0.2mol/L氯化钾混合溶液：称取6.183g硼酸和7.455g氯化钾，溶于少量试剂水中并稀释至500ml。

3.4 0.1mol/L氨基乙酸和0.1mol/L氯化钠混合溶液：称取3.753g氨基乙酸和2.922g氯化钠，溶于少量试剂水中并稀释至500ml。

3.5 0.1mol/L氢氧化钠标准溶液。

3.6 pH标准缓冲溶液：将上述溶液按表1所示的比例分别与氢氧化钠标准溶液混合，并用试剂水稀释至100ml。用此标准缓冲溶液配成的标准色，夏天保存一周，冬天可延长至二周，其中加百里香酚酞配制的标准色系列不能存放，应随用随配。

表 1 标准缓冲溶液 (20℃)

25 ml 邻苯二 甲酸氢钾溶液 + X ml 氢氧化 钠溶液		25 ml 磷酸二 氢钾溶液 + X ml 氢氧化 钠溶液		25 ml 硼酸- 氯化钾溶液 + X ml 氢氧化 钠溶液		Y ml 氨基乙酸- 氯化钠溶液 + X ml 氢氧化 钠溶液		
pH	X	pH	X	pH	X	pH	Y	X
5.0	23.65	5.8	3.66	7.8	2.65	10.0	62.5	37.5
5.2	29.75	6.0	5.64	8.0	4.00	10.2	59.0	41.0
5.4	35.25	6.2	8.55	8.2	5.90	10.4	56.0	44.0
5.6	39.70	6.4	12.60	8.4	8.55	10.6	54.0	46.0
5.8	43.10	6.6	17.74	8.6	12.00	10.8	52.5	47.5
6.0	45.40	6.8	23.60	8.8	16.40	11.0	51.2	48.8
6.2	47.00	7.0	29.54	9.0	21.40	11.2	50.2	49.8
		7.2	34.90	9.2	26.70	11.4	49.8	50.2
		7.4	39.34	9.4	32.00	11.6	49.0	51.0
		7.6	42.74	9.6	36.85	11.8	47.9	52.1
		7.8	45.17	9.8	40.80	12.0	46.0	54.0
		8.0	46.85	10.0	43.90			

3.7 pH指示剂：各种指示剂的配制方法及变色范围列于表2。

表 2 pH指示剂的配制及变色范围

指示剂名称	变色范围	配 制 方 法
甲基红	4.2~6.2	0.10 g溶于18.60 ml 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液中，用试剂水稀释至250 ml
溴西酚紫	5.2~6.8	0.10 g溶于9.25 ml 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液中，用试剂水稀释至250 ml
溴百里香酚蓝 (溴麝香草酚蓝)	6.0~7.6	0.10 g溶于8.0 ml 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液中，用试剂水稀释至250 ml
酚 红	6.8~8.4	0.1 g溶于14.20 ml 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液中，用试剂水稀释至250 ml
甲酚红	7.2~8.3	0.10 g溶于13.10 ml 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液中，用试剂水稀释至250 ml
百里香酚蓝 (麝香草酚蓝)	8.0~9.6	0.10 g溶于10.75 ml 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液中，用试剂水稀释至250 ml
酚 酚	8.2~10.0	0.05 g溶于60 ml 乙醇中，用I级试剂水稀释至100 ml
百里香酚酞 (麝香草酚酞)	9.0~10.2	0.10 g溶于100 ml 乙醇中
茜素黄GG	10.0~12.0	0.10 g溶于100 ml 50% 乙醇中