

YE 119.28-2002

水、渣、风分析方法标准汇编

中国石油抚顺石化分公司石油二厂水汽中心

二〇〇三年一月

601857
10.1057

前 言

石油二厂水汽中心于 2001 年 6 月成立,主要负责我厂循环水、重催除氧水、蒸汽、管网软化水及净化风质量分析,并负责水处理药剂的进厂检定评定工作。由于分析检验方法较零散、不利于岗位交流学习,因此亟待汇编一本适合于水汽分析的完整分析方法。经过一段时间的查找、整理,我们汇编了这本《水、汽、风分析方法标准汇编》。规程中的实验方法尽可能的采用了国标及行业标准,尤其是药检部分,最大限度地采用了通用标准以满足工作的需要。由于时间紧迫,规程中难免存在错误,敬请领导和同行给予指正。

水汽中心

2003 年 1 月

目 录

重催除氧水系统流程简介	1
循环水工艺流程简介	2
锅炉用水和冷却水分析方法通则	3
pH 值的测定	6
硬度的测定(低硬度)	9
溶解氧的测定 靛蓝二磺酸钠比色法	11
硅的测定	15
全硅的测定	17
钠的测定	20
铁的测定	23
磷酸盐的测定(磷钒钼黄分光光度法)	27
油测定法	29
游离性余氯测定法	31
氟离子测定法	33
可溶性二氧化硅测定法(永久色标法)	35
工业循环冷却水中的浊度测定(散射光法)	37
总硬度的测定—EDTA 滴定法	39
钙离子的测定—EDTA 滴定法	41
碱度的测定—指示剂法	43
电导率的测定—电导仪法	45
钾离子的测定	48
正磷酸盐的测定—钼酸铵分光光度法	50
总磷含量的测定—钼酸铵分光光度法	52
总铁离子的测定—邻菲罗啉分光光度法	54
悬浮物的测定—重量法	56
化学耗氧量的测定—高锰酸钾氧化法	57
水中异氧细菌测定	59
试件的制备处理和评价法	63
总溶解固体含量的测定—重量法	68
净化风露点测定法(冷井法)	69
FU-93C 缓蚀阻垢剂产品质量标准及分析检验方法	70
聚合氯化铝(混凝剂)	74
缓蚀阻垢剂 FH-203 Ⅲ 产品企业标准及分析方法	78
二氯异氰尿酸钠	84
十二烷基二甲基苄基氯化铵	87

阳离子聚丙烯酰胺	91
ZH-3902JC 缓蚀阻垢剂(试用版)	94
Cream ss 3201 剥离剂	98
异噻唑啉酮杀菌剂(试用版)	102
稳定性二氧化氯溶液	106
Cream ss 4101 含溴杀菌剂(试用版)	110
漂白水中次氯酸钠含量的测定—碘量法 II	113
附录 A(资料性附录)酸、碱标准溶液的配制与标定	115
附录 B(资料性附录)乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液的配制与标定	118
附录 C(资料性附录)高锰酸钾标准溶液的配制与标定	119
附录 D(资料性附录)硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定	120
附录 E(资料性附录)碘标准溶液的配制与标定	122
附录 F(资料性附录)器皿的洗涤	123

重催除氧水系统流程简介

电站来除氧水由电站除氧水泵从电站真空除氧器抽出,加压至 2.5MPa、20℃送至重催车间,流量为 230t/h。

除氧水进入重催后,分出一路供换热水罐 D-218 补水,其余部分进入稳定区域。除氧水在稳定区域分成三路,分别经 E-314(补充吸收剂/除氧水换热器)、E-307(吸收塔-中段冷却器)、E-308(吸收塔-中段冷却器)进行换热。换热后除氧水合成一路,先后再经 E-302/1~4(压缩富气/除氧水换热器)、E-313/1~4(压缩富气后冷却器)、E-315/1~4(稳定汽油出装置冷却器)进行换热。最后除氧水进入分馏区域内,经 E-219/1~2(轻柴油出装置冷却器)换热至 89℃,送至重催装置内热力除氧器 D-5。

在进入重催装置热力除氧器前,有一条线路返回电站化学车间软化水罐,此线做为重催装置或南催化装置热工系统故障状态时的热水返回线。

89℃的除氧水经热力除氧器后,温度达到 104℃,经装置内除氧水泵(P-2/1、2、3)由除氧器中抽出,加压至 6.0MPa。一路送至南催化热工系统,流量为 65t/h。一路送至重催余热炉省煤气进行给水预热,流量为 165t/h。预热后除氧水分为两路,一路给余热炉汽包供水,流量为 78t/h。另一路给重催装置外取热汽包和中压汽包供水。

(注:电站真空除氧器为 135m³,按 400t/h 水的抽出量可供水 20 分钟。当电站真空除氧器故障无法运行时,电站则直接供重催软化水,此时装置内除氧器需提高除氧效率。)

余热炉部分工艺流程可分为两部分即汽水流程和烟气流程。

一、汽水流程

由电站来的除盐水(P=0.6MPa,θ=230t/h,τ=20℃)进入装置换热到 89℃后进入除氧器除氧,在除氧的同时,由于是热力除氧,是水温被加热到 104℃,104℃的除氧水再由给水泵打进锅炉的给水预热器,预热到 149℃送进省煤气再次加热到 207℃,最后 207℃的给水分成两路。一路进入余热炉汽包,另一路进入外取热器和油浆蒸发器的汽包。

1、进入余热炉汽包的水由下降管自然流入装置蒸发器和余热中部的对流蒸发器加热,产生汽水混合物,汽水混合物沿上升管又上升到汽包,所产生的饱和蒸汽从 256℃,4.4MPa 汽包上部引出,和外取热气油浆蒸发器回来的饱和蒸汽一起进入余热炉过热器过热,经过热后的过热蒸汽温度 420℃、压力 3.5MPa,分别进入本装置汽压机和减温减压器,减压后变成 250℃,1.0MPa 的低压蒸汽供装置使用。

2、进入外取热器和油浆蒸发器的水,首先进入外取热器和油浆蒸发器的汽包,外取热器依靠热水泵使水在汽包和外取热器之间形成强制循环,油浆蒸发器有两个汽包和四台换热器,分别与汽包形成自然循环回路,所产生的饱和蒸汽分两路分别进入余热炉过热和经过减温减压器变成 1.0MPa 蒸汽。

二、烟气流程

从反应来的烟气温度在 600℃,通过烟气管道蝶阀和水封罐可以直接进入烟卤,也可进入余热炉燃烧放热。进余热炉部分,要进入 CO 焚烧炉燃烧放热后,900℃烟气依次进入装置蒸发器,1#蒸发器,2#蒸发器、省煤器,最后进入烟卤排放掉。在此过程中将烟气的热能传递给水和蒸汽,最后排烟温度降到 200℃左右。

循环水工艺流程简介

循环水系统是我厂主要生产装置冷换用水的供应管网。目前我厂现有循环水场9座:一循环水场、二循环水场、HCC循环水场、三循环水场、四循环水场、五循环水场、六循环水场、七循环水场、八循环水场。其中一水场的部分循环水系统管线和二水场全部管线,因为管线老化严重,失水量太大,且回水部分为重水回水造成环境污染,已不能满足现代化企业安全、环保、节能生产的需要,已经停用。目前实际循环水量达2万吨/小时,各水场供水装置为:

HCC循环水场供水装置:重油催化裂解装置。

三循环水场供水装置:酮苯脱蜡装置。

四循环水场供水装置:南蒸馏、南焦化装置。

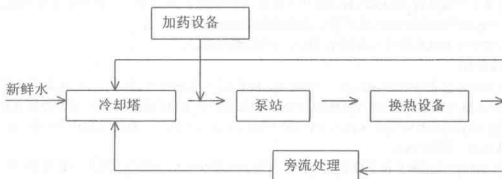
五循环水场供水装置:南催化装置(包括酸性水汽提装置)。

六循环水场供水装置:北蒸馏、石蜡加氢、再蒸馏、白土、糠醛装置。

七循环水场供水装置:气分、烷基化、MTBE、乙苯、重整、甲乙酮装置。

八循环水场供水装置:重油催化装置。

循环水系统具体流程如下:



锅炉用水和冷却水分析方法通则

QJ/YE05.110.03-2002

本标准等同采用 GB6903-86

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,所以也包括在锅炉用水分析的范畴之中。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 and 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 1 mL 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 0.4 mg。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 100 mL 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 1 L 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 1 mL 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($\mu\text{g/mL}$)。

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 18 mol/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℃) < 0.2μS/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℃) < 1μS/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℃) < 3μS/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 500mL 试剂水,加 0.002mol/L 高锰酸钾溶液 0.2mL,加硫酸溶液(1+1)2mL,混合,放置 1h 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 10min 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:

本标准由抚顺石化公司石油二厂标准化委员会提出。

本标准由水汽技术管理中心负责解释。

抚顺石化公司石油二厂企业标准

pH 值的测定

Q/SH006.2.89 - 2000

本标准等同采用 GB6904.1 - 86

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 GB6903.1 - 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 ~ 14pH;读数精度 $\leq 0.02\text{pH}$ 。

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:50mL。

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($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$),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 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 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($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)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, $^\circ\text{C}$	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

温度, °C	邻苯二甲酸氢钾	中性磷酸盐	硼 砂
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。使用中若发现有油污污染,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。然后用于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 值读数在计算器上进行回归储存。若由三个读数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

pH

水 样 类 型	室内允许差 T2	室间允许差 Y2.2	标准允许差 B2
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:

本标准由抚顺石化公司石油二厂标准化委员会提出。

本标准由水汽技术管理中心负责解释。

硬度的测定(低硬度)

Q/SH 006.2.90—2000

本标准等同采用 GB6909.2—86

本标准适用于软化水、H 型阳离子交换器出水、锅炉给水、凝结水水样的测定。

测定范围:1—100 $\mu\text{mol/L}$ 水样硬度。

本标准遵循 GB6903—86《锅炉用水和冷却水分析方法—通则》的有关规定。

1 方法概要

在 pH 为 10.0 ± 0.1 的水溶液中,用酸性铬蓝 K 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 的体积即可计算出硬度值。

铁大于 2mg、铝大于 2mg、铜大于 0.01mg,锰大于 0.1mg 对测定有干扰,可在加指示剂前用 2mL 1% L—半胱氨酸盐酸盐溶液和 2mL 三乙醇胺溶液(1+4)进行联合掩蔽消除干扰。

2 试剂

2.1 钙标准溶液(1mL 含 $0.1\mu\text{molCa}^{2+}$):称取经 110°C 烘 1h 的基准碳酸钙(CaCO_3)1.0009g 溶于 15mL 盐酸溶液(1+4)中,以 II 级试剂水稀释至 1L。再吸取此标准溶液 10mL 准确地稀释至 1L。

2.2 硼砂缓冲溶液:称取 40g 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),加 10g 氢氧化钠,溶于 II 级试剂中,并稀释至 1L。贮于塑料瓶中。

注:硼砂缓冲溶液也可用氨—氯化铵缓冲溶液代替使用。配制方法为 67.5g 氯化铵溶于 570mL 浓氨水中,用 II 级试剂水稀释至 1L。

2.3 0.5%酸性铬蓝 K 指示剂:称取 0.5g 酸性铬蓝 K($\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_3$)与 4.5g 盐酸羟胺,在研钵中研匀,加 10mL 硼砂缓冲溶液,溶解于 40mL II 级试剂水中,用 95%乙醇稀释至 100mL,贮于棕色滴瓶中,使用期不应超过一个月。

2.4 5%氢氧化钠溶液。

2.5 盐酸溶液(1+4)。

2.6 EDTA 标准溶液(1mL 相当于 $0.5\mu\text{mol}$)硬度的配制与标定:

2.6.1 EDTA 标准溶液的配制:称取 4g EDTA,溶于一定量的 II 级试剂水中,用 II 级试剂水稀释水至 1L。再吸取此溶液 50mL,准确地稀释至于 1L,贮存于塑料瓶中。

2.6.2 EDTA 标准溶液的标定:吸取 20mL 钙标准溶液于 250mL 锥形瓶中,加入 80mL II 级试剂水,按分析步骤 3.2.3 标定。EDTA 标准溶液对钙的滴定度 $T(\mu\text{mol/mL})$ 按式(1)计算:

$$T = \frac{0.1 \times 20}{c - b} \dots\dots\dots (1)$$

式中:0.1—钙标准溶液相当的硬度, $\mu\text{mol/mL}$;

20—吸取钙标准溶液的体积,mL;

c—标定时消耗 EDTA 标准溶液的体积,mL;

b—滴定空白溶液时消耗 EDTA 标准溶液的体积,mL。

3 分析步骤

3.1 取 100mL 水样,注入 250mL 锥形瓶中。

注:水样酸性或碱性很高时,可用 5%氢氧化钠溶液或盐酸溶液(1+4)中和后再加缓冲溶液。

- 3.2 加 1mL 硼砂缓冲溶液,加入 2~3 滴 0.5% 酸性铬蓝 K 指示剂。
- 3.3 在不断摇动下,用 EDTA 标准溶液进行滴定,溶液由红转为蓝色即为终点。全部过程应于 5min 内完成,温度不应低于 15℃。
- 3.4 另取 100mL II 级试剂水,按 3.2、3.3 操作步骤测定空白值。

水样硬度小于 25 $\mu\text{mol/L}$ 时应采用 5mL 微量滴定管滴定。

4 计算

水样硬度 $X(\mu\text{mol/L})$ 按式(2)计算:

$$x = \frac{(a - b) \times T}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中: a—滴定水样消耗 EDTA 标准溶液体积, mL;

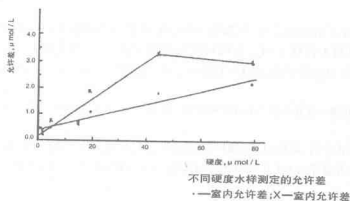
b—滴定空白溶液消耗 EDTA 标准溶液体积, mL;

T—EDTA 标准溶液对钙硬度的滴定度, $\mu\text{mol/mL}$;

V—水样体积, mL。

5 允许差

两次测定结果的允许差如下图。



附加说明:

本标准由抚顺石化公司石油二厂标准化委员会提出。

本标准由水汽技术管理中心负责解释。

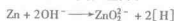
溶解氧的测定 靛蓝二磺酸钠比色法

Q/SH006.2.91-2000

本标准等同采用《火力发电厂、水、汽试验方法》中华人民共和国水利电力部,1984年,SS-2-84 水利电力出版社

1 概要

1.1 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,其色泽深浅和水中含氧量有关。其反应为:



(汞齐)



1.2 本法适于测定溶解氧为 2~100 $\mu\text{g/l}$ 的除氧水、凝结水,灵敏度为 2 $\mu\text{g/l}$ 。

2 仪器

2.1 锌汞齐滴定管:取 50mL 酸式滴定管一支,在其底部垫一层厚约 1cm 的玻璃棉,先在滴定管中注满除盐水。然后装入制备好的粒径为 2~3mm 的锌汞齐约 30mL,在充填时应不时振动,使其间不存在气泡。

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

2.3 取样桶:桶的高度至少比溶氧瓶高 150mm,若采用溢流法取样,可不备取样桶(见本法注释①)。

3 试剂

3.1 高锰酸钾标准溶液 [$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.01\text{mol/L}$]:配制和标定方法见附录 3。

3.2 硫酸溶液(1+3)。

3.3 酸性靛蓝二磺酸钠贮备液:称取 0.8~0.9g 靛蓝二磺酸钠($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$, $M = 466.36$)于烧杯中,加 1mL 除盐水,使其润湿后,加 7mL 浓硫酸,在水浴上加热 30min,并不断搅拌,加少量除盐水,待其全部溶解后移入 500mL 容量瓶中,用除盐水稀释至刻度,混匀(若有不溶物需要进行过滤)。标定后用除盐水按计算量稀释,使 $T = 40\mu\text{g/mL}$ (此外 T 应按一摩尔分子靛蓝二磺酸钠与一摩尔原子氧作用来计算)。

3.4 氨-氯化铵缓冲液:称取 20g 氯化铵溶于 200mL 水中,加入 50mL 浓氨水稀释至 1L。取 20mL 缓冲溶液与 20mL 酸性靛蓝二磺酸钠贮备溶液混合,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 980mL 缓冲溶液

加入所需的酸或氨水,以保证以后配制的氨性靛蓝二磺酸钠缓冲溶液的 $\text{pH} = 8.5$ 。

3.5 氨性靛蓝二磺酸钠缓冲液:取 $T = 40 \mu\text{g/mL}$ 的酸性靛蓝二磺酸钠贮备液 50mL 于 100mL 容量瓶中,加入 50mL 氨—氯化铵缓冲液(按 1:1 的比例混合)混匀。此溶液的 $\text{pH} = 8.5$ 。

3.6 还原型靛蓝二磺酸钠溶液:向已装好锌汞齐的还原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还原滴定管(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°C 。

3.7 苦味酸溶液:称取 0.74g 已干燥过的苦味酸,溶于 1L 除盐水中。此溶液的黄色色度相当于 $20 \mu\text{g/mL}$ 还原型靛蓝二磺酸钠浅黄色化合物的色度。

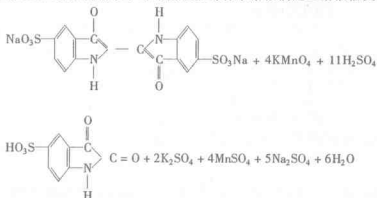
3.8 锌汞齐的制法:

3.8.1 第一法:预先用乙酸溶液(1+4)洗涤粒径为 2~3mm 的锌粒或锌片,使其表面呈金属光泽。将酸沥尽,用除盐水冲洗数次,然后浸入饱和的硝酸汞溶液中,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水呈中性为止。

3.8.2 第二法:锌粒处理同第一法。将处理好的锌粒置于 200mL 烧杯中,加乙酸溶液(2+98)约 100mL 浸泡锌粒,用吸管滴加汞,并不断搅拌,使锌粒表面形成汞齐。汞的加入量以锌粒表面形成汞齐为宜。然后用除盐水冲洗至中性。

4 测定方法

4.1 酸性靛蓝二磺酸钠贮备液的标定:取 10mL 酸性靛蓝二磺酸钠贮备液注入 100mL 锥形瓶中,加 10mL 除盐水和 10mL 硫酸溶液(1+3)用高锰酸钾标准溶液滴定至溶液恰变成黄色为止,其反应为:



其滴定度 $T(\mu\text{g/mL})$ 按下式计算:

$$T = \frac{\frac{1}{2} a \cdot c \times 8}{V} \times 1000$$

式中: a—滴定时所耗高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

c—高锰酸钾标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

V—所取酸性靛蓝二磺酸钠贮备液的体积, mL;

8—氧($\frac{1}{4}\text{O}_2$)的摩尔质量, g/mol;

$\frac{1}{2}$ —把靛蓝二磺酸钠和高锰酸钾反应时的滴定度换算成和溶解氧反应时的滴定度的系数。

注: 1) 本方法中的 C 最大, 对凝结水来说, 为 $100 \mu\text{g/L}$, 对锅炉给水为 $50 \mu\text{g/L}$ 。

4.2 标准色的配制: 本法测定范围为 2~ $100 \mu\text{g/L}$, 故标准色阶中最大标准色所相当的溶解氧含量($C_{\text{最大}}$)¹⁾ 为 $100 \mu\text{g/L}$ 。为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 $C_{\text{最大}}$ 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($T = 20 \mu\text{g/mL}$), 然后, 按下式计算

酸性靛蓝二磺酸钠溶液的加入体积 $V_{\text{酸}}$ (mL) 和苦味酸溶液 ($T = 20 \mu\text{g/mL}$) 的加入体积 $V_{\text{苦}}$ (mL)。

$$V_{\text{酸}} = \frac{C \cdot V}{1000 \times 20}$$

$$V_{\text{苦}} = \frac{V_1(1.3C_{\text{最大}} - C)}{1000 \times 20}$$

式中: C —标准色所相当的溶液氧含量, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —配成标准色溶液的体积, mL;

$C_{\text{最大}}$ —最大标准色所相当的溶解氧含量, $100 \mu\text{g/L}$ 。

表 12-2-1 为按上式计算配制 500mL 标准色, 所需 T 均为 $20 \mu\text{g/mL}$ 时, 酸性靛蓝二磺酸钠和苦味酸溶液的需要量。

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(多余的标准色弃去)。

表 12-2-1 溶解氧标准色的配制

瓶 号	相当溶解氧含量 $\mu\text{g/L}$	配制标准色时所取体积, mL	
		$V_{\text{酸}}$	$V_{\text{苦}}$
1	0	0	3.250
2	5	0.125	3.125
3	10	0.250	3.000
4	15	0.375	2.875
5	20	0.500	2.750
6	30	0.750	2.500
7	40	1.000	2.250
8	50	1.250	2.000
9	60	1.500	1.750
10	70	1.750	1.500
11	80	2.000	1.250
12	90	2.250	1.000
13	100	2.500	0.750

4.3 测定水样时所需还原型靛蓝二磺酸钠溶液加入量 D (mL), 可按下式计算:

$$D = \frac{1.3C_{\text{最大}} \cdot V_1}{1000 \times 20}$$

式中: $C_{\text{最大}}$ —最大标准色相当的溶解氧含量, $\mu\text{g/L}$ 。

V_1 —水样的体积, mL。

如取样瓶体积 V_1 为 280mL, 则

$$D = \frac{130 \times 280}{1000 \times 20} \approx 1.8$$

4.4 水样的测定:

4.4.1 取样桶和溶氧瓶应预先洗干净, 然后将溶氧瓶放在取样桶内, 将取样管(厚壁胶管)插入溶氧瓶底部, 使水样充满溶氧瓶, 并溢流不少于 3min。水样流量约为 $500 \sim 600 \text{ mL/min}$, 其温度不超过 35°C , 最好能比环境温度低 $1 \sim 3^\circ\text{C}$ 。

4.4.2 将锌还原滴定管慢慢插入溶氧瓶内, 轻轻抽出取样管, 立即按上式计算量加入还原型靛蓝二磺酸钠溶液。

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 2min, 以保证反应完全。

4.4.4 从取样桶内取出溶氧瓶, 立即在自然光或日光下, 以白色为背景同标准色进行比较。