



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度和铁的测定 基于间断分析系统的分光光度法

Analysis of water used in boiler and cooling system—Determination of phosphate, chloride, silicate, total alkalinity, composite alkalinity, hardness and iron—Photometric detection by discrete analysis systems

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上

（征求意见稿）

（本稿完成日期：）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度和铁的测定 基于间断分析系统的分光光度法

警告：本文件使用的强酸具有腐蚀性，使用时避免吸入或接触皮肤。溅到身上立即用大量水冲洗，严重时立即就医。

1 范围

本文件描述了自动间断化学分析系统用于锅炉用水和冷却水中磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度、铁含量的测定方法。

本文件适用于锅炉用水和冷却水中磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度、铁含量的测定。该方法适用于磷酸盐含量（以 PO_4^{3-} 计）1 mg/L ~ 50 mg/L、氯化物含量（以 Cl 计）5 mg/L ~ 50 mg/L、硅酸盐含量（以 Si 计）0.1 mg/L ~ 6 mg/L、总碱度含量 0.75 mmol/L ~ 10.5 mmol/L、酚酞碱度含量 0.5 mmol/L ~ 5 mmol/L、硬度含量（以 Ca^{2+} 计）10 mg/L ~ 200 mg/L、铁含量 0.1 mg/L ~ 10 mg/L 范围的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6907 锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法

GB/T 6913 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定

GB/T 14416 锅炉蒸汽的采样方法

GB/T 14427 锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

3.1

自动间断化学分析 automatic discrete analysis

一种将分光光度法自动化的化学分析法，通过集成自动进样系统和光度分析系统，自动完成多样品间隔流动分析，进行多参数的连续测量。

4 方法提要

通过自动微量进样系统，将样品、试剂等按照设定的程序定量加入测量池中进行显色反应，经光度分析系统测定吸光度，利用待测组分（或待测项目对应组分）含量与吸光度的关系，计算得到待测项目的结果。

5 试剂或材料

5.1 本文件除另有规定外，所用试剂的级别应在分析纯（含分析纯）以上，所用标准滴定溶液、标准溶液应按 GB/T 601、GB/T 602 的规定制备。

5.2 水：将符合 GB/T 6682—2008 的二级水以 3 mL/min 流速经 0.15 μm 的微孔滤膜，制备无浊度水。

5.3 固体试剂应在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h，置于干燥器中。

5.4 每个测定项目的试剂见附录 A~附录 G，附录 A~附录 G 中规定的试剂体积可以按照需要或不同的仪器规格进行调整。

6 仪器设备

6.1 间断分析系统（间断化学分析仪）

仪器应符合以下基本要求：

a) 主机基本配置：进样模块、光度测量模块、样品架、试剂架、控制电脑和数据处理软件等，自动清洗模块可选配。光度测量模块应具备或可调节至检测方法所需波长：410 nm、480 nm、510 nm、520 nm、550 nm、810 nm、880 nm。如仪器配置测量池自动检测、清洗、干燥功能，应有可靠的技术或操作程序，确保该功能工作正常，且不会对后续检测造成影响；

b) 支持自建方法或编辑程序，对测量流程中的进样量、缓冲溶液加入量、显色剂加入量及各自的反应时间等参数进行设置，并可储存检测程序方法，查看历史数据和校准曲线；

c) 具备自动稀释功能，可按照程序设置，对待测样品、标准溶液等进行多浓度稀释；

d) 带搅拌模块，可按照程序设定自动对待测样品等进行搅拌。

6.2 附件

附件应符合以下要求：

a) 测量池：材质应耐酸碱，同时应具备一定的强度，可耐受取样针摩擦不起划痕；

b) 取样针：材质应耐酸碱，与水溶液间表面张力合适，方便待测样品、试剂等的移取，不吸附待测组分；

c) 试剂/样品瓶：材质应耐酸碱，不能溶出待测组分；

d) 清洗水箱：材质应耐酸碱，不能溶出待测组分。

7 样品

7.1 水样的采集方法应符合 GB/T 6907 的规定。

7.2 对于浑浊样品，可先用 0.45 μm 的滤膜过滤去除样品中的悬浮物（用少量样品润洗膜，弃去滤液的前面部分），也可以使用沉降、离心或透析去除悬浮物（前 20 mL~30 mL 滤液弃去不用）。

7.3 测定总磷酸盐的样品不应过滤。

8 试验步骤

8.1 仪器的安装调试

按照仪器使用说明书设置间断分析系统（间断化学分析仪），放置好各项试剂，确保测量池洁净干燥、清洗水量充足。开启电源后，对仪器各功能模块进行检查，调试仪器正常运行，确认加液装置可靠。

8.2 校准曲线

8.2.1 校准曲线的绘制

按照附录 A ~ 附录 G 中所述相应测定项目配制一系列标准储备液。根据实际测定的离子浓度范围，取各离子储备液分别注入一组容量瓶中，用水稀释至刻度，分别配制成标准溶液，此溶液应现配现用。基于间断分析系统（间断化学分析仪）的自动稀释模块，将该标准溶液稀释至少五个浓度水平的校准溶液，同时准备一个空白溶液。空白溶液、校准溶液和水样的进样体积应保持一致。按照仪器说明书及附录 A ~ 附录 G 对校准溶液逐一测定吸光度，并绘制校准曲线。

8.2.2 校准曲线的有效性检查

按照精度要求定期或至少在试验批次结束时，对校准曲线范围的上三分之一和下三分之一范围内的两种校准溶液分析测定，验证所建立的校准曲线的有效性。

8.3 样品测定

8.3.1 根据水样类型，选择或设置相应方法。摇匀水样并取适量水样于样品瓶内。

8.3.2 在与校准溶液相同的测试条件下，对样品按照设置的测定项目和次序进行自动测定，仪器自动根据相应的校准曲线确定各物质浓度并记录数据。

8.3.3 高浓度样品，可参照表 1 的检测范围，可适当减少取样量并加水稀释后，置于样品瓶内，重新测定。

9 结果计算

仪器带自动计算功能时，可采用仪器结果；没有计算功能的，应根据绘制的校准曲线和测得的吸光度，计算待测项目检测结果。

磷酸盐、硅酸盐、铁、氯离子的检测结果以 mg/L（毫克每升）表示；硬度、总碱度、酚酞碱度以 mmol/L（毫摩尔每升）表示。

计算结果最多保留三位有效数字。

10 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为检测结果。在同一实验室，由同一操作者，使用相同的设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象进行相互独立测试，获得的两次独立测试结果的绝对差值或相对偏差应满足表1要求。

表1 各项目允许差

项 目	检测结果范围	允许差
-----	--------	-----

磷酸盐	(1.0 ~ 10.0) mg/L	绝对差值 \leq 0.50 mg/L
	(10.0 ~ 50.0) mg/L	绝对差值 \leq 1.00 mg/L
氯化物	(5.0 ~ 50.0) mg/L	绝对差值 \leq 1.0 mg/L
硅酸盐	(0.1 ~ 6.0) mg/L	相对偏差 \leq ±3 %
总碱度	(0.75 ~ 10.50) mmol/L	绝对差值 \leq 0.05 mmol/L
酚酞碱度	(0.5 ~ 5.0) mmol/L	绝对差值 \leq 0.05 mmol/L
硬度	(3.0 ~ 40.0) mmol/L	绝对差值 \leq 0.50 mg/L
铁	(0.1 ~ 10.0) mg/L	相对偏差 \leq ±5 %

11 干扰与消除

11.1 取样前应摇匀水样，等气泡消失后，再取适量水样注入样品瓶中。

11.2 浑浊样品中存在的悬浮物会导致间断分析系统的管路堵塞，并会干扰光度测量。除测定总磷酸盐外，建议所有样品经孔径 0.45 μm 孔径的滤膜过滤进行预处理，也可通过沉降、离心或透析去除样品中的悬浮物。

11.3 即使仪器具有自动稀释功能，但是由于取样量微小，对于高浓度样品，仍然建议采用人工稀释后再进行测定。

11.4 样品固有的颜色或浊度会干扰分析，可通过设置样品空白或使用补偿溶液进行消除，校准溶液应用同样的方法分析测定：

a) 设置样品空白的方法仅适用于测量池为反应池的情况。测量池中加入样品后，或是在加入一种或多种可能使样品发生变化的试剂后但在加入显色剂前测定样品的空白吸光度，并将加入显色剂后的最终吸光度值减去空白吸光度值；

b) 补偿溶液由相同体积的样品和试剂组成，其中试剂中的显色剂用等体积的水代替，最终从样品溶液的吸收值中减去补偿溶液的吸收值。

11.5 每个测定项目的干扰详见附录 A ~ 附录 G。

附录 A

(规范性)

磷酸盐的测定

A.1 方法提要

在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵溶液反应生成黄色的磷钼盐络合物，再用抗坏血酸还原成磷钼蓝，于 880nm 波长处用分光光度法测定。

总无机磷酸盐含量测定时，先在酸性介质中，将聚磷酸盐水解成正磷酸盐再进行检测。

总磷酸盐含量测定时，先在酸性介质中，用过硫酸钾作分解剂，将聚磷酸盐和有机磷转化为正磷酸盐再进行检测。

A.2 试剂或材料

A.2.1 硫酸溶液：1+3。

A.2.2 硫酸溶液：1 + 35。

A.2.3 过硫酸钾溶液：40 g/L。溶解 4 g 过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$) 于水中并稀释至 100 mL，室温下储存于棕色瓶中。此溶液可稳定放置一个月。

A.2.4 硫酸溶液：约 250 g/L。将硫酸 70 mL 小心缓慢加入到约 400 mL 水中，冷却，移入到 500 mL 容量瓶中，加水至刻度。室温下可稳定放置 1 年。

A.2.5 钼酸盐溶液：40 g/L。称取 4 g 钼酸铵溶于水，移入 100 mL 容量瓶中，加水至刻度。在 2℃~8℃ 下贮存于聚乙烯塑料瓶中，可稳定放置 1 个月。

A.2.6 酒石酸锑钾溶液：3.2 g/L。称取 0.32 g 酒石酸锑钾溶解在水中，移入 100 mL 容量瓶中，加水至刻度。在 2℃~8℃ 下贮存于聚乙烯塑料瓶中，可稳定放置 2 个月。

A.2.7 钼酸盐-酒石酸锑钾试剂：50 mL 硫酸溶液中 (A.2.4) 中加入 15 mL 的钼酸铵溶液 (A.2.5)，然后再加入 5 mL 酒石酸锑钾溶液 (A.2.6)。贮存于聚乙烯塑料瓶中，冷藏，可稳定放置 2 个月。

A.2.8 抗坏血酸溶液：9 g/L。称取 0.9 g 抗坏血酸溶解在 100 mL 水中，在 2℃~8℃ 下贮存于棕色试剂瓶中，可稳定放置 1 周。

A.2.9 磷酸盐 (PO_4) 标准储备溶液：0.1 mg/mL。按 GB/T 602 配制，也可采用市售标准溶液。

A.2.10 磷酸盐 (PO_4) 标准溶液：10 mg/L。移取 10.00 mL 磷酸盐 (PO_4) 标准储备溶液，用水稀释至 100 mL。使用当天配制。

A.3 测定步骤

A.3.1 正磷酸盐的测定

在 1.0 mg/L~10.0 mg/L 及 5.0 mg/L~50.0 mg/L 范围内于间断分析系统（间断化学分析仪）上分别设置稀释倍数或配制一系列浓度校准溶液。参照表 A.1 分别移取适量体积的校准溶液或预处理后的样品，加入钼酸盐-酒石酸锑钾试剂后反应 50 s，再加入抗坏血酸试剂摇匀放置 300 s，在波长 880 nm 处依次测定吸光度，根据吸光度的值和对应的磷酸盐含量，绘制校准曲线并计算回归方程，从校准曲线上查得或按回归方程计算出样品中磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）的质量浓度 (mg/L)。

样品和试剂的加入量以及反应时间可根据实际条件调整，但试剂比例必须保持恒定，否则最终的 pH 值将不在合适范围，方法灵敏度降低。

表A.1 磷酸盐的测量条件

磷酸盐 (PO ₄) 含量 mg/L	样品和试剂名称	加入量 μL	反应时间 s
1.0 ~ 10.0	校准溶液或样品	150	0
	钼酸盐-酒石酸锑钾试剂	160	50
	抗坏血酸溶液	400	300
5.0 ~ 50.0	校准溶液或样品	90	0
	钼酸盐-酒石酸锑钾试剂	160	50
	抗坏血酸溶液	470	300

注：在660 nm下也能测量出吸光度，灵敏度较低。

A.3.2 总无机磷酸盐的测定

移取50 mL样品于锥形瓶中，加入硫酸溶液（A.2.1）调节至pH < 1，于电炉上煮沸至近干，冷却后再加水定容至50 mL。或者用移液管移取50 mL样品于微波消解杯中，加入硫酸溶液（A.2.1）调节至pH < 1，于微波消解器消解后，再加水定容至50 mL。

量取适量样品至间断分析仪的样品瓶中，以下按 A.3.1 步骤进行操作。

A.3.3 总磷酸盐的测定

移取50 mL样品于锥形瓶中，加入1.0 mL硫酸溶液（A.2.2）、5.0 mL过硫酸钾溶液，于电炉上煮沸至近干，冷却后再加水定容至50 mL。或者用移液管移取50 mL样品于微波消解杯中，再加入1.0 mL硫酸溶液（A.2.2）、5.0 mL过硫酸钾溶液，于微波消解器消解后，再加水定容至50 mL。

量取适量样品至间断分析仪的样品瓶中，以下按A.3.1步骤进行操作。

附 录 B
(规范性)
氯化物的测定

B.1 方法提要

样品中的氯离子与硫氰酸汞反应释放出硫氰酸根，硫氰酸根与三价铁离子反应生成鲜红色配合物，在 480 nm 处测定吸光度。

B.2 试剂或材料

B.2.1 硫氰酸汞溶液：4.16 g/L。称取 0.416g 硫氰酸汞溶解在 90 mL 乙醇中，用乙醇定容至 100 mL，必要时过滤。此溶液在室温下保存于棕色瓶中，可稳定放置 3 个月。

B.2.2 硝酸铁溶液：202 g/L。称取 20.2 g 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 50 mL 水中，小心地加入 3.15 mL 硝酸，用水定容至 100 mL。此溶液在室温下保存于棕色瓶中，可稳定放置 3 个月。

B.2.3 氯离子显色剂：将 10 mL 的硝酸铁溶液和 10 mL 的硫氰酸汞溶液移入容量瓶中，用水定容至 50 mL，试剂呈轻微橘黄色，在室温下保存于棕色瓶中，可稳定放置 3 个月。

B.2.4 氯化物（Cl）标准溶液：0.1 mg/mL。按 GB/T 602 配制，也可采用市售标准溶液。

B.3 测定步骤

在 5.0mg/L ~ 50.0 mg/L 范围内于间断分析系统（间断化学分析仪）上设置稀释倍数或配制一系列浓度校准溶液。移取校准溶液或样品 150 μL ，加入氯离子显色剂 550 μL ，反应 200 s。在波长 480 nm 处依次测定吸光度，根据吸光度的值和对应的氯化物含量，绘制校准曲线并计算回归方程，从校准曲线上查得或按回归方程计算出样品中氯化物（以 Cl 计）的质量浓度（mg/L）。

样品和试剂的加入量以及反应时间可根据实际条件调整，但试剂比例必须保持恒定，否则最终的 pH 值将不在合适范围，方法灵敏度降低。

B.4 干扰

溴化物和碘化物对测定有干扰，溴化物含量在 30 mg/L 以上时会有显著干扰。硫化物的干扰可通过加入 5 毫升 30% 过氧化氢来消除。

附 录 C
(规范性)
硅酸盐的测定

C.1 方法提要

钼酸盐与硅酸盐在酸性条件下形成黄色硅酸盐钼酸盐络合物,用抗坏血酸还原,形成蓝色硅酸盐钼酸盐络合物。加入草酸消除磷酸盐的干扰。在 810 nm 处测定吸光度。

C.2 试剂或材料

C.2.1 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。小心地将 2.8 mL 硫酸加入水中,用水定容至 1 L。该溶液在室温下可稳定放置 6 个月。

C.2.2 钼酸铵溶液: 10 g/L。称取 2.5 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 250 mL 硫酸溶液(C.2.1)中。在 2 °C~8 °C 下贮存于聚乙烯塑料瓶中,可稳定放置 2 个月。

C.2.3 草酸溶液: 50 g/L。称取 12.5 g 草酸 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中,定容至 250 mL。在 2 °C~8 °C 下贮存于聚乙烯塑料瓶中,可稳定放置 2 个月。

C.2.4 抗坏血酸溶液: 18 g/L。称取 4.5 g 抗坏血酸溶于水中,定容至 250 mL。在 2 °C~8 °C 下贮存于棕色试剂瓶中,可稳定放置 1 周。

C.2.5 硅酸盐标准储备溶液(以 Si 计): 100 mg/L。称取 0.6696 g 于 100 °C~105 °C 干燥至恒重的六氟硅酸钠(Na_2SiF_6)溶于水中,定容至 1 L。在 2 °C~8 °C 下贮存于聚乙烯塑料瓶中,可稳定放置 6 个月。

C.2.6 硅酸盐标准溶液(以 Si 计): 6 mg/L。取 6 mL 硅酸盐标准储备溶液,用水稀释至 100 mL。使用当天制备该溶液。

C.3 测定步骤

在 0.1 mg/L~6.0 mg/L 范围内于间断分析系统(间断化学分析仪)上设置稀释倍数或配制一系列浓度校准溶液。移取校准溶液或样品 50 μL ,加入钼酸铵溶液 100 μL ,反应 180 s,加入草酸溶液 50 μL ,反应 200 s,再加入抗坏血酸溶液 50 μL ,反应 500 s。在波长 810 nm 处依次测定吸光度,根据吸光度的值和对应的硅酸盐含量,绘制校准曲线并计算回归方程,从校准曲线上查得或按回归方程计算出样品中硅酸盐(以 Si 计)的质量浓度(mg/L)。

样品和试剂的加入量以及反应时间可根据实际条件调整,但试剂比例必须保持恒定,否则最终的 pH 值将不在合适范围,方法灵敏度降低。

C.4 干扰

磷酸盐对测定有干扰,磷酸盐与钼酸盐形成有颜色的化合物,加入草酸可以消除这种干扰。

附 录 D
(规范性)
总碱度的测定

D.1 方法提要

甲基橙在 pH 值为 3 时颜色为红色, pH 值为 4.5 时颜色为黄色。样品中的碱性物质和缓冲溶液及甲基橙发生反应导致 pH 值的变化, 使甲基橙的颜色发生改变。用分光光度法测量, 在波长 550 nm 处颜色的变化与碱性物质的量有线性关系。

D.2 试剂或材料

D.2.1 甲基橙溶液: 0.125 g/L。称取 0.125 g 甲基橙溶于 70℃的水中, 冷却后用水定容至 1L。该溶液在室温下可稳定放置 1 个月。

D.2.2 盐酸溶液: 0.1 mol/L。量取 9 mL 盐酸, 用水定容至 1000 mL。该溶液在室温下可稳定放置 1 个月。

D.2.3 pH = 3.1 缓冲溶液: 称取 2.552 g 邻苯二甲酸氢钾溶于水中, 加入 43 mL 盐酸溶液, 用水稀释至 500 mL 后用盐酸溶液调节溶液的 pH 值为 3.1 ± 0.05 。该溶液在室温下可稳定放置 1 个月。

D.2.4 总碱度标准储备溶液: 100 mmol/L。称取 5.2995g 于 270℃~300℃灼烧至恒重的无水碳酸钠 (Na_2CO_3), 溶于水中, 定容至 1 L。该溶液在室温下可稳定放置 1 个月。

D.2.5 总碱度标准溶液: 10 mmol/L。移取 25 mL 总碱度标准储备液, 用水稀释至 250 mL。使用当天制备该溶液。

D.3 测定步骤

在 0.75 mmol/L ~ 10.0 mmol/L 范围内于间断分析系统 (间断化学分析仪) 上设置稀释倍数或配制一系列浓度校准溶液。移取校准溶液或样品 70 μL , 加入 pH = 3.1 缓冲溶液 (D.2.3) 230 μL , 反应 60 s, 加入甲基橙溶液 400 μL , 反应时间 120s。在波长 550 nm 处依次测定吸光度, 根据吸光度的值和对应的总碱度含量, 绘制校准曲线并计算回归方程, 从校准曲线上查得或按回归方程计算出样品中总碱度的物质的量的浓度 (mmol/L)。

样品和试剂的加入量以及反应时间可根据实际条件调整, 但试剂比例必须保持恒定, 否则最终的 pH 值将不在合适范围, 方法灵敏度降低。

D.4 干扰

强氧化剂可能漂白甲基橙指示剂, 导致结果偏高, 但一般情况下水样中不会存在强氧化剂。

附 录 E
(规范性)
酚酞碱度的测定

E.1 方法提要

间硝基苯酚的变色范围与酚酞指示剂相近，可用作测定酚酞碱度的显色剂。间硝基苯酚与溶液中的碱性物质生成有色物质，在波长 410 nm 附近颜色的深浅与碱性物质的量成比例

E.2 试剂或材料

E.2.1 间硝基苯酚溶液：3 g/L。称取 3.0 g 间硝基苯酚溶于水并定容至 1 L。此溶液在室温下保存于棕色瓶中，可稳定放置 2 个月。

E.2.2 酚酞碱度标准储备溶液：100 mmol/L。称取 5.2995g 于 270℃~300℃灼烧至恒重的无水碳酸钠 (Na_2CO_3)，溶于水中，定容至 500mL。该溶液在室温下至少可以稳定放置 1 个月。

E.2.3 酚酞碱度标准溶液：5 mmol/L。移取 25 mL 酚酞碱度标准储备溶液，用水稀释至 500 mL。使用当天制备该溶液。

E.3 测定步骤

在 0.5 mmol/L~5.0 mmol/L 范围内于间断分析系统（间断化学分析仪）上设置稀释倍数或配制一系列浓度校准溶液。移取校准溶液或样品 120 μL ，加水 380 μL 对校准溶液或样品进行稀释，混匀后静置 60 s，加入间硝基苯酚溶液 100 μL ，反应 120s。在波长 410 nm 处依次测定吸光度，根据吸光度的值和对应的酚酞碱度含量，绘制校准曲线并计算回归方程，从校准曲线上查得或按回归方程计算出样品中酚酞碱度的物质的量的浓度（mmol/L）。

样品和试剂的加入量以及反应时间可根据实际条件调整，但试剂比例必须保持恒定，否则最终的 pH 值将不在合适范围，方法灵敏度降低。

E.4 干扰

强氧化剂可能漂白间硝基苯酚，导致结果偏高，但一般情况下水样中不会存在强氧化剂。

附录 F

(规范性)

硬度的测定

F.1 方法提要

总硬度通常是水中镁离子和钙离子的总和,此外还有小部分来源于锶离子和钡离子,但它们的浓度相对于钙离子和镁离子的浓度低很多,因此可以忽略。

镁离子与乙二胺四乙酸(EDTA)形成络合物,其稳定性低于钙离子或其它阳离子形成的络合物。因此,样品中的钙将镁从 Mg-EDTA 络合物中置换出来。在 pH 为 10 左右的环境中,溶液中游离的镁离子(包括最初存在的和置换出来的)与钙镁试剂反应,形成红/紫色络合物,可在 510 nm 处测量该络合物的吸光度。

F.2 试剂或材料

F.2.1 四硼酸钠溶液: 0.025 mol/L。称取 9.53 g 十水四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶解在大约 500 mL 水中,用水定容至 1 L。该溶液在室温下可以稳定放置一个月。

F.2.2 氢氧化钠溶液: 0.1 mol/l。称取 4.0 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于大约 500 mL 水中,用水定容至 1 L。该溶液在室温下可以稳定放置一个月。

F.2.3 pH = 10 缓冲溶液: 量取 50 mL 四硼酸钠溶液与 18.3 mL 氢氧化钠溶液,混合,用水定容至 100 mL。该溶液在室温下可以稳定放置一个月。

F.2.4 EDTA 二钠镁溶液: 1.35 g/L。称取 1.35 g EDTA 二钠镁盐溶于 pH = 10 缓冲溶液中,用水定容至 1 L。在 2 °C~8 °C 条件下,该溶液可稳定放置 1 个月。

F.2.5 盐酸溶液: 1+1。

F.2.6 钙镁试剂储备液。称取 1.5 g 钙镁指示剂溶于 1000 mL 水中,在磁力仪上搅拌约 30 min。使用前用 0.45 μm 滤膜过滤。该溶液在室温下可以稳定放置一个月。

F.2.7 钙镁试剂工作液: 移取 10 mL 钙镁试剂储备液至 40 mL 乙醇中,用 pH = 10 缓冲溶液定容至 100 mL。使用当天配制该溶液。

F.2.8 硬度标准储备溶液 (以 Ca^{2+} 计): 100 mmol/L。称取 10.00g 于 100 °C~105 °C 干燥至恒重的碳酸钙,溶于 50 mL 盐酸溶液 (F.2.5) 中,用水定容至 1000 mL。该溶液在室温下可以稳定放置一个月。

F.2.9 硬度标准溶液 (以 Ca^{2+} 计): 40 mmol/L。移取 20 mL 硬度标准储备溶液至 50 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。使用当天配制该溶液。

F.3 测定步骤

控制反应温度在 20 °C~40 °C 之间。在 3.0 mmol/L~40.0 mmol/L 范围内于间断分析系统 (间断化学分析仪) 上设置稀释倍数或配制一系列浓度校准溶液。移取校准溶液或样品 40 μL , 加入钙镁试剂工作液 220 μL , 混匀后静置 50 s, 加入 EDTA 二钠镁溶液 400 μL , 反应 120 s。在波长 510 nm 处依次测定吸光度, 根据吸光度的值和对应的硬度含量, 绘制校准曲线并计算回归方程, 从校准曲线上查得或按回归方程计算出样品中硬度 (以 Ca^{2+} 计) 的物质的量的浓度 (mmol/L)。

样品和试剂的加入量以及反应时间可根据实际条件调整, 但试剂比例必须保持恒定, 否则最终的 pH 值将不在合适范围, 方法灵敏度降低。

F.4 干扰

除钙离子外, 能形成较强 EDTA 络合物的金属阳离子也可能取代镁, 导致结果偏高, 但通常水样中其他多价金属离子明显低于钙离子的浓度, 可以忽略。

附录 G

(规范性)

铁的测定

G.1 方法提要

铁(II)与 1,10-菲啰啉反应形成一种橙红色的铁(II)菲啰啉络合物,该络合物在 pH 为 2.5~9.0 是稳定的,其颜色强度及吸光度与总铁(II)存在量呈线性关系,最大吸光值在 510 nm 波长处。

锅炉用水及工业循环冷却水中的铁可分为总铁、可溶性总铁和可溶性铁(II)。测定时,应根据样品类型,分别进行适当的预处理(如过滤和消解),并确保缓冲溶液可以将 pH 值维持在合适的测量范围内。为测定铁(II)和铁(III)的总量,在显色反应之前加入还原剂盐酸羟胺。在 510 nm 处测量该络合物的吸光度。

G.2 试剂或材料

G.2.1 硫酸溶液: 1+3。

G.2.2 乙酸铵-乙酸缓冲溶液: 400 g/L。溶解 40.0 g 乙酸铵和 50 mL 乙酸于水中,稀释至 100 mL。该溶液在室温下可稳定放置 3 个月。也可用乙酸钠代替乙酸铵。

G.2.3 1,10-菲啰啉溶液: 5 g/L。称取 0.50 g 1,10-菲啰啉溶于水,定容至 100 mL。该溶液在 2℃~8℃ 置于棕色瓶中避光保存可稳定放置 1 周。

G.2.4 显色剂: 分别移取 100 mL 乙酸铵-乙酸缓冲溶液和 100 mL 1,10-菲啰啉溶液混合均匀。

G.2.5 盐酸羟胺溶液: 100 g/L。称取 10.0 g 盐酸羟胺溶于水,定容至 100 mL。该溶液在 2℃~8℃ 置于棕色瓶中避光保存可稳定放置 1 周。

G.2.6 盐酸溶液: 1+1。

G.2.7 过硫酸钾: 40 g/L。溶解 4 g 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)于水中并稀释至 100 mL,室温下储存于棕色瓶中。该溶液可稳定放置一个月。

G.2.8 铁标准储备溶液(以 Fe 计): 100 mg/L。称取 50.0 mg 铁粉(纯度 99.99%),加入 20 mL 水和 5 mL 盐酸溶液(G.2.6),缓慢加热使之溶解。冷却后转移至容量瓶中,用水稀释定容至 500 mL。该溶液贮存于耐腐蚀玻璃或聚四氟乙烯瓶中,可稳定放置一个月。也可按 GB/T 602 的规定进行配置,或采用市售标准溶液。

G.2.9 铁标准溶液 I(以 Fe 计): 10 mg/L。移取 50 mL 铁标准储备溶液于 500 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸溶液(G.2.8),用水稀释至刻度。使用当天制备该溶液。

G.2.10 铁标准溶液 II(以 Fe 计): 1 mg/L。移取 50 mL 铁标准溶液 I 于 500 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸溶液(G.2.6),用水稀释至刻度。使用当天制备该溶液。

G.3 测定步骤

G.3.1 总铁

G.3.1.1 样品预处理

总铁包括水体中的悬浮性铁和微生物体中的铁,取样后需立即用硫酸溶液酸化至 $pH \leq 1$,剧烈振荡摇匀后,移取 50 mL 样品于锥形瓶中,加入 5 mL 过硫酸钾溶液,于电炉上煮沸至近干,冷却后再加水定容至 50 mL。

G.3.1.2 测定

控制反应温度在 20℃~40℃之间。在 0.1 mg/L~1 mg/L 和 1 mg/L~10 mg/L 范围内于间断分析系统

（间断化学分析仪）上分别设置稀释倍数或配制一系列浓度校准溶液。参照表 G.1 分别移取适量体积的校准溶液或预处理后的样品，加入盐酸羟胺试剂后反应 100 s，再加入显色剂后摇匀放置 200 s，在波长 510 nm 处依次测定吸光度，根据吸光度的值和对应的铁含量，绘制校准曲线并计算回归方程，从校准曲线上查得或按回归方程计算出样品中铁（以 Fe 计）的质量浓度（mg/L）。

样品和试剂的加入量以及反应时间可根据实际条件调整，但试剂比例必须保持恒定，否则最终的 pH 值将不在合适范围，方法灵敏度降低。

表G.1 铁的测量条件

铁（以 Fe 计）含量 mg/L	样品和试剂名称	加入量 μL	反应时间 s
0.1 ~ 1.0	校准溶液或样品	600	0
	盐酸羟胺试剂	40	100
	显色剂	80	200
1.0 ~ 10.0	校准溶液或样品	300	0
	盐酸羟胺试剂	100	100
	显色剂	200	200

G. 3. 2 可溶性总铁的测定

取样后立即过滤样品，将滤液用硫酸溶液酸化至 pH≤1。测量时，量取适量酸化后的样品至间断分析仪的样品瓶中，以下按 G.3.1.2 步骤进行操作。

G. 3. 3 可溶性铁（II）的测定

取样前先加入 1mL 硫酸于氧瓶中，用水样完全充满，避免于空气接触。测量时，从氧瓶中量取适量样品至间断分析仪的样品瓶中，以下按 G.3.1.2 步骤进行操作。