

《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》 编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1 基本信息

根据国家标准化委员会国标委发[2023]10号《国家标准化委员会关于下达2023年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》的要求，制定推荐性国家标准《锅炉用水和冷却水分析方法 用间断分析系统测定选定参数 磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度和铁的光度检测》，计划编号为20230318-T-606。考虑到系列标准项目名称的一致性，牵头单位将项目名称调整为《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》，并于项目中期向国标委提出调整申请。按照制修订计划，本标准应于2024年7月完成报批。

本标准由广东省特种设备检测研究院东莞检测院、中海油天津化工研究设计院有限公司、等单位共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC 63）归口，由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC63/SC5）执行。

2 简要情况

2.1 目的及意义

比色法是一项在化学实验室广泛应用的分析技术，经典的比色法劳动强度大、所需时间长、受操作者熟练程度差异影响大。对于有批量样品检测需求的实验室不友好。

间断分析法是近几十年出现的一项分析技术，是将比色法自动化、样品及试剂少量化的一种分析测试手段。运行时，所有的步骤通过机械手和电脑控制，实现了机械化和智能化。该方法能有效提高工作效率，消除人为误差，减少工作人员可能接触有毒有害试剂的时间，同时能大大减少污染物的排放。该方法包括检测过程中的自动进样、自动稀释、自动清洗、自动检测、计算及报告单输出等功能，实现了检验检测智能化，是水务工作的智能化管理的前提和基础。

近十几年来，国内部分高校、科研院所及检测机构开始引进该技术应用于环境、化工及医疗等领域，但未见有相关检测方法的技术标准。因此有必要制定间断分析方法标准，规范测试步骤和要求，填补国内间断分析检测方面的空白。本项目的制定将有利该先进方法在特种设备检验检测行业以及其他水质检测相关行业的推广使用，为智能水务的发展提供技术支撑和保障，具有重要意义。

本项目属于基础通用项目，符合《国家标准化发展纲要》第七章“推动标准化改革创新”中提出的“强化标准在计量量子化、检验检测智能化、认证市场化、认可全球化中的作用”的要求；符合《2022年国家标准立项指南》中对“智能制造”重点领域“智能制造服务等领域知识与数据交换”的要求。

2.2 国内外相关标准情况

间断分析法是将比色法自动化、样品及试剂少量化的一种分析测试手段。它完全模拟人工操作，将十至几百微升的样品、试剂和显色剂加入比色皿中产生颜色反应，其浓度与颜色成正比关系，经比色计

检测透光强度，得到相应的峰值吸光度，再通过标准曲线自动计算得到相应的浓度。间断分析法采用机械手完全模拟人工操作，消除了人工误差，具有自动化程度高、操作简便、分析速度快、试剂以及样品消耗少、精密度高的优点。该方法能够有效地提高工作效率，消除人为误差，大大减少污染物的排放。

1968 年，DuPont 引入第一代间断分析仪（半自动生化分析仪）用于血液分析。上世纪 80 年代初间断分析仪（全自动生化分析仪）在医疗行业得到了广泛的认可和应用。经过几十年的发展，国外已有成熟的商品化的间断分析仪器，间断分析技术已广泛应用于环境、农业、卫生、食品、烟草、酒类等领域。美国公共卫生协会、自来水厂协会、水污染控制联合会联合编辑委员会出版的“水和废水标准检验法”（Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater）已将其列为标准通用方法。间断分析方法还得到 USEPA、UKAS 和 ISO 等组织的认可，并有相关的标准方法，大都适用于环境及卫生领域。相关的 ISO 标准有 ISO 15923-1:2013《水质 用间断分析系统测定选定参数 第 1 部分：铵、硝酸盐、亚硝酸盐、氯化物、正磷酸盐、硫酸盐和硅酸盐的光度检测》及 ISO 15923-2:2017《水质 用间断分析系统测定选定参数 第 2 部分：铬（VI）、氟化物、总碱度、总硬度、钙、镁、铁、铁（II）、锰和铝的光度检测》。

近十几年来，国内一些高校及科研院所及检测机构开始引进该技术应用于环境、化工及医疗等领域，但还未见有相关检测方法的技术标准。2018 年东莞院独立承担广东省局科研项目《间断化学分析法工业锅炉水质自动检测系统研制（2018CT20）》，目前项目已验收完成，总体技术水平达到国内领先。

间断分析仪（全自动生化分析仪）在卫生领域有相关标准 YY/T 0654-2017，该标准对全自动生化分析仪进行了定义，但未涉及相关分析检测方法。

未发现有关知识产权的问题。

（二）主要工作过程

1 起草阶段（2023 年 3 月-2024 年 3 月）

1.1 起草工作组

由广东省特种设备检测研究院东莞检测院（以下简称“东莞院”）、中海油天津化工研究设计院有限公司（以下简称“天津院”）、组成。

1.2 分工情况

为了按计划完成本标准的制定工作，使本标准的技术内容先进、合理，测定方法科学、准确，制标任务下达后，对任务进行分工，天津院主要负责标准制定工作总体协调及资料收集、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品，组织开展方法验证，试验数据统计与分析；东莞院与天津院共同负责编写、修改标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

其他单位主要负责参与试验方案的讨论、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

1.3 调查研究过程

执行单位接到上级部门下达的《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》国家标准的制定计划后，将计划通知发给牵头起草单位东莞院，成立标准编制组，同时对国内外标准及有关技术资料进行了检索，并向相关单位发函，进行方法调查并广泛征求对标准制定工作的意见。

2023 年 3 月~2023 年 10 月，调研和收集国内外相关标准和技术资料，了解间断分析标准现状，并进行相应的试验，同时结合东莞院相关科研项目研究工作的基础，制定标准草案和编制说明。

2023 年 10 月 18 日~10 月 21 日，全国化学标准化技术委员会水处理剂分会在安徽省合肥市召开 2023 年年会暨 2023 年标准制修订方案会，出席会议的有分会委员、标准起草单位、科研院所、大专院

校及生产厂家等共计 74 家单位的 105 位代表。会上，由起草单位详细讨论了标准草案具体内容，讨论了标准制定需做试验的具体内容、目标要求、试验方法等。

2023 年 11 月~2024 年 3 月，为了顺利推进下一阶段标准制定工作，起草小组采用电话沟通或微信

在线交流的方式，总结了前一阶段主要工作成果，讨论了草案中的主要技术内容，试验中应注意的关键点，交流了试验过程中存在的问题和对标准草案内容的修改意见，对下一阶段的工作任务进行了分配和安排。

1.4 验证过程

本标准是基于间断化学分析法的自动工业锅炉水质分析系统的检测方法，适用于采用间断化学分析方法对水质进行检测的过程，适用范围为工业锅炉用水和冷却水水质检测。检测项目包括磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度和铁等，各检测项目的具体检测范围检测、精密度等将通过后续试验逐一测定。

标准研究通过大量的标准样品和实际水样样品的检测试验，一是确定采用间断化学分析法检测锅炉水质过程中，各项仪器参数、试验条件等因素对检测结果的影响，按照实际检测需求及准确度要求，拟定优化的检测步骤和方法设置，二是对方法的精密度、检测范围等进行测试评估，三是对方法的适用性进行试验，用以指导方法的选择和使用。

验证试验的结果详见“三、主要试验（或验证）的分析”。

1.5 工作组讨论稿（征求意见稿）的形成

根据前期讨论及试验验证等起草阶段工作情况，起草工作组于2024年3月提出工作组讨论稿。

2 标准征求意见阶段（2024年3月-2024年5月）

2.1 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，起草小组提出标准草案征求意见稿及编制说明，经归口单位修改后，于2024年3月30日向水处理剂分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上公开征求意见。

2.2 意见的反馈与处理

3 标准审查阶段（2024年6月）

4 报批阶段（2024年7月）

二、标准编制原则、标准体系和确定标准主要内容

（一）标准编制原则

本标准在制定过程中，起草单位遵循规范性、科学性、适用性原则，旨在能提供更为科学准确的试验方法，以达到能完善现有标准的目的。

1、规范性原则：根据 GB/T 1.1-2020、GB/T 20000、GB/T 20001 等相关规定进行编写。

2、科学性原则：任务下达后，归口单位联合起草单位查阅了相关的国内外资料。由此确定了科学准确的测定方法，并进行了相关验证试验，确保标准试验方法的可行性和可靠性，保障了标准的科学性要求。

3、适用性原则：本标准制定过程中，归口单位、起草单位以及相关检测单位多次相互交换意见及建议，探讨标准内容的可行性，确保标准要求可以有效适用于方法检测的需要。

（二）标准体系

本标准在水处理剂标准体系中的位置：

体系类目名称：水处理剂-方法-水处理剂测定方法-通用测定方法；

体系类编号： 01-063-05-03-02；

该体系类编号下现有国家标准 43 项，行业标准 13 项。

（三） 确定标准制定主要内容的论据

本标准主要是规范采用间断化学分析法对锅炉用水及其他水样进行分析检测的方法步骤及要求，包括磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度和铁等项目的检测。通过试验优化检测方法条件，提高利用间断分析法进行锅炉用水水质分析的准确度和精密度，提升采用本方法的便利性，使方法更好地满足锅炉用水日常常规检测项目的快速测定，同时也满足锅炉水质定期检验的需求，以利于该先进方法在特种设备检验检测行业的推广使用。

标准包含的主要技术内容：

1) 标准应适应间断分析法进行工业锅炉水质检测，同时应该适应与工业锅炉用水检测项目相同工业、生活用水、天然水体等水质检测需求，如循环冷却冷却水、冷热媒水、江河水等的水质检测。

2) 标准应适用于磷酸盐、氯化物、硅酸盐、总碱度、酚酞碱度、硬度和铁项目的检测过程，应包含各个检测项目推荐的检测范围、检测条件、精密度等重要参数要求，对提高检测结果准确度做出指导，其中各检测项目精密度应符合现行国家（行业）标准对相关项目的检测结果要求。

三、 主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

1 对重要步骤过程的分析

根据相应检测项目的现行检测标准及通用检测方法，对试剂用量、样品进样量、进样方法、检测系统参数分别进行试验，根据试验数据，拟定最优的检测参数条件，按照 GB/T6379.2-2004 规定的方法，进行精密度的计算，试验数据及分析如下。

1.1 仪器设置对检测影响的试验验证

1.1.1 磷酸根测定参数优化设置试验

1.1.1.1 方法原理

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，可于 880 nm 波长处用分光光度法测定。

1.1.1.2 试剂和材料

- 1) 钼酸盐储备液：钼酸铵 4g 溶解于去水中，移入 100 mL 容量瓶中，加水至刻度。贮存于棕色瓶中，此溶液可稳定放置一周。
- 2) 硫酸储备液：将浓硫酸 14ml 缓慢加入到约 70 mL 水中，冷却，移入到 100 mL 容量瓶中，加水至刻度。
- 3) 酒石酸锑钾储备液：将 0.3g 酒石酸锑钾溶解在水中，移入 100 mL 容量瓶中，加水至刻度。贮存在棕色瓶中，4℃ 保存，此溶液可稳定放置一个月。
- 4) R1：将 50 mL 硫酸储备液与 15mL 钼酸盐储备液混合均匀，放置冷却后加入 5 mL 的酒石酸锑钾储备液，充分混合后移入到试剂瓶中。
- 5) R2（抗坏血酸溶液）：0.9g 抗坏血酸溶解在 100 mL 水中，转移到棕色试剂瓶中，在冰箱中可稳定放置一周。

- 6) 磷酸根标准储备液 (1000mg/L): 磷酸二氢钾于 (105 ± 5) °C 下干燥 2 小时, 置于干燥器中冷却。将 4.395g 磷酸二氢钾溶解到水中, 加水定容至 1L, 混合均匀。或采用市售标准溶液。
- 7) 磷酸根标准溶液 I (50mg/L): 取 10ml 的磷酸根标准储备液, 用水稀释至 200ml。使用当天制备该溶液。

8) 磷酸根标准溶液 II (10mg/L)：取 10ml 的磷酸根标准储备液，用水稀释至 1000ml。使用当天制备该溶液。

1.1.1.3 样品体积、试剂 R1、R2 体积及其反应时间的选择

样品体积的选择主要和样品的浓度有关，体积随浓度增大而减小。试剂 R1 为钼酸铵和酒石酸锑钾的酸性混合溶液，其作用是使溶液中的磷酸根和钼酸铵溶液在酸性条件下络合生成黄色的络合物，其体积随样品量的增大而增加；R1 的反应时间设置为 50 s，足以使溶液中的磷酸根络合。试剂 R2 为抗坏血酸溶液，用于将生成的黄色的磷钼盐锑络合物还原成磷钼蓝。R2 的反应时间设置为 300 s，经试验溶液显色并保持稳定。

综上所述，磷酸根选择测量条件为：磷酸根浓度为 5~50mg/L 时，样品体积为 90 μ L，试剂 R1 体积为 160 μ L 及其反应时间为 50 s，试剂 R2 体积为 470 μ L 及其反应时间为 300s；磷酸根浓度为 1~10mg/L 时，样品体积为 150 μ L，试剂 R1 体积为 160 μ L 及其反应时间为 50s，试剂 R2 体积为 400 μ L 及其反应时间为 300s。

1.1.1.4 磷酸根的工作曲线

如上所述，磷酸根浓度为 1~10 mg/L，测量条件如表 1-a 所示，按照表中的条件设置仪器的工作参数，设置仪器自动配制浓度为 1、2、4、6、8、10 mg /L 磷酸根标准溶液。得到如图 1-a 所示的工作曲线，回归方程为 $X=23.2863Y-0.0677$ ，相关系数 $R=0.9992$ ，具有良好的线性关系。

表 1-a 磷酸根（1~10 mg/L）的测量条件

样品和试剂名称	加入量/ μ L	反应时间/s	其他设置
样品量	150	0	测定波长： 880 nm 标准溶液浓度： 10 mg/L
R1	160	50	
R2	400	300	

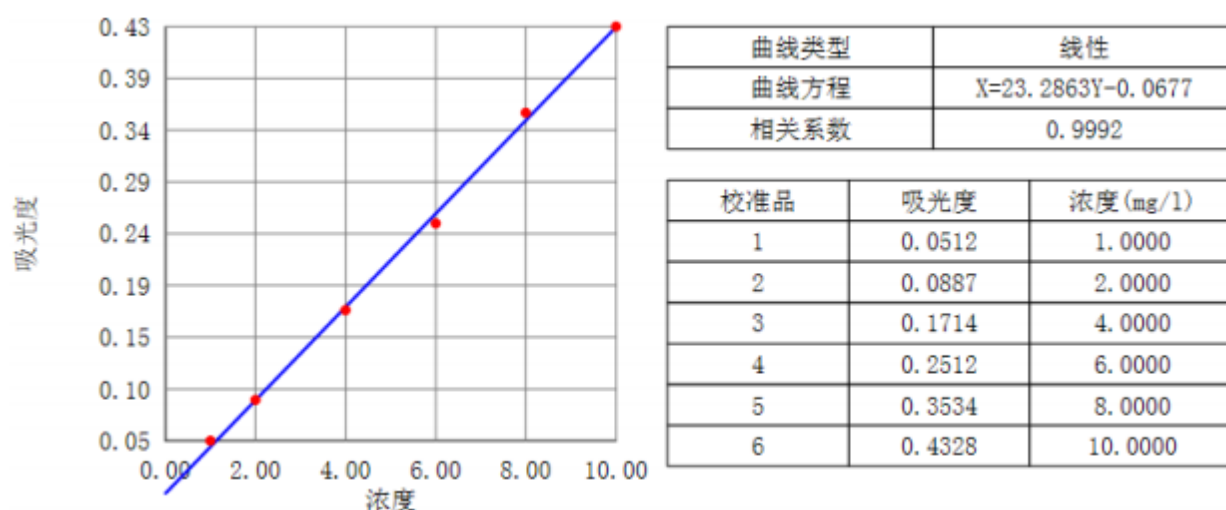


图 1-a 磷酸根（1~10mg/L）的工作曲线

磷酸根浓度为 5~50 mg/L，测量条件如表 1-b 所示，按照表中的条件设置仪器的工作参数，设置仪器自动配制浓度为 5、10、20、30、40、50 mg /L 磷酸根标准溶液。得到如图 1-b 所示的工作曲线，回归方程为 $X=39.4873Y-0.9897$ ，相关系数 $R=0.9998$ ，具有良好的线性关系。

表 1-b 磷酸根（5~50 mg/L）的测量条件

样品和试剂名称	加入量/ μL	反应时间/s	其他设置
样品量	90	0	测定波长: 880 nm
R1	160	50	标准溶液浓度: 50 mg/L

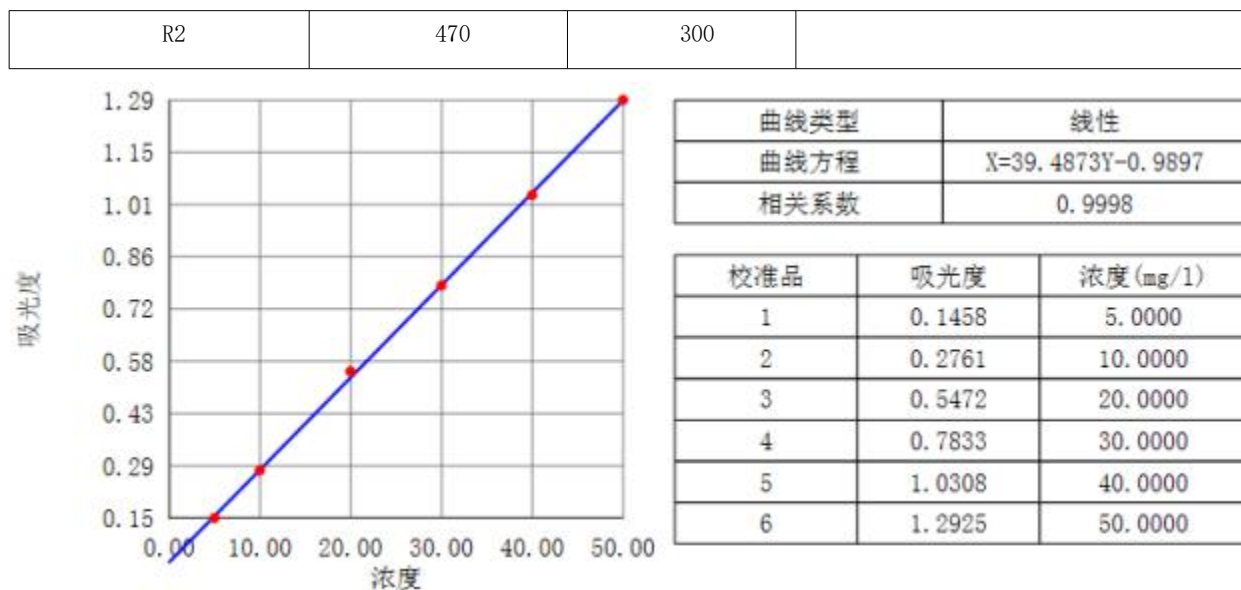


图 1-b 磷酸根（5~50mg/L）的工作曲线

1.1.2 氯离子测定参数优化设置试验

1.1.2.1 方法原理

样品中的氯离子与硫氰酸汞反应释放出硫氰酸根，后者与三价铁离子反应产生鲜红色配合物，其吸光度与氯离子浓度成比例，可以定量测定。测定波长在 480 nm。

1.1.2.2 试剂和材料

- 1) 硫氰酸汞储备液：将 0.41g 硫氰酸汞溶解在 90mL 乙醇中，用乙醇定容至 100mL，滤纸过滤后储存在塑料瓶中，密封，避光保存。
- 2) 硝酸铁储备液：将 20.2g 硝酸铁溶解在 50mL 水中，小心加入 3.15mL 的浓硝酸，冷却，定容至 100mL，过滤后存储在塑料瓶中，避光保存。
- 3) R1：将 10mL 的硝酸铁储备液和 10mL 的硫氰酸汞储备液移入 50mL 容量瓶中，用水定容，混合均匀后转入试剂瓶中，试剂呈轻微的橘黄色。（**注意：汞有剧毒，小心处理，尽量避免汞试剂和身体接触。**）
- 4) 氯离子标准储备液（1000 mg/L）：氯化钠（NaCl）在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h，在干燥器中冷却。将 1.6485 g 氯化钠溶解于水中，用水定容至 1000 mL，混匀。或采用市售标准溶液。
- 5) 氯离子标准溶液（50 mg/L）：取 5 mL 的氯离子标准储备液，用水稀释至 100 mL。

1.1.2.3 样品体积、试剂 R1 体积及其反应时间的选择

试剂 R1 为硝酸铁和硫氰酸汞的混合溶液，其中硫氰酸汞中的硫氰酸根被氯离子置换出来与三价铁离子生成红色的配合物，因此在硝酸铁和硫氰酸汞过量的情况下，溶液的颜色随氯离子的浓度的升高而变深，而由于硝酸铁和硫氰酸汞的混合溶液本身呈橘黄色，因此该溶液的量增加又会导致本底增大，为了使溶液吸光度和氯离子的浓度呈线性关系，需要保持该溶液过量又不至于使本底太高的程度。

经过试验，氯离子选择的测定条件为：氯离子的浓度为 5~50 mg/L 时，样本的体积为 150 μL ，试剂 R1 体积为 550 μL 及其反应时间为 200 s。

1.1.2.4 氯离子的工作曲线

如前所述， 氯离子测量条件如表 2 所示， 按照表中的条件设置仪器的工作参数， 设置仪器自动配制浓度为 5、10、15、25、35、50 mg /L 氯离子标准溶液。得到如图 2 所示的工作曲线， 回归方程为 $X=74.0496Y+1.1086$ ， 相关系数 $R=0.9996$ ， 具有良好的线性关系。

表 2 氯离子的测量条件

样品和试剂名称	加入量/ μL	反应时间/s	其他设置
样品量	150	0	测定波长: 480 nm 标准溶液浓度: 50 mg/L
R1	550	200	

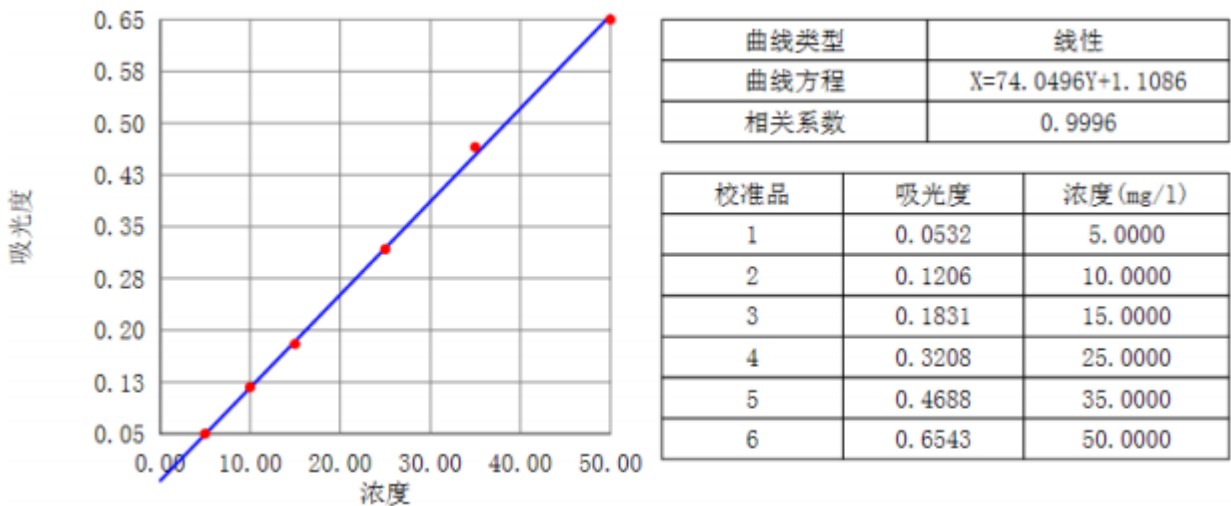


图 2 氯离子的工作曲线

1.1.3 硅酸盐测定参数优化设置试验

1.1.3.1 方法原理

钼酸盐和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。加入草酸可消除磷酸盐的干扰，并在 880 nm 处可测定硅酸盐钼酸盐络合物的吸光度。

1.1.3.2 试剂和材料

(1) 硫酸溶液: 0.05 mol/L。小心地将 2.8 mL 浓硫酸加入水中，用水定容至 1 L。该溶液在室温下可稳定保存 6 个月。

(2) 钼酸铵溶液: 10 g/L。在 250 mL 的测量瓶中，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 0.05 mol/L 硫酸(C.2.1)中。在 2~8 °C 下贮存于聚乙烯塑料瓶中，可稳定 2 个月。

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

(4) 抗坏血酸溶液: 18 g/L。称取 4.5 g 抗坏血酸溶解在水中，定容至 250 mL。在 2~8 °C 下贮存于棕色试剂瓶瓶中，可稳定放置 1 周。

(5) 硅酸盐标准储备液(以 Si 计): 100 mg/L。六氟硅酸钠(Na_2SiF_6)在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h。称取 0.6696 g 六氟硅酸钠溶于水，定容至 1 L。在 2~8 °C 下贮存于聚乙烯塑料瓶中，可稳定 6 个月。或采用市售标准溶液。

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

1.1.3.3 测定方法

在0.1 ~ 6.0 mg/L范围内分别间断分析仪上设置稀释倍数或配制一系列浓度标准溶液。移取标准液及样品50 μ L，加入钼酸铵溶液100 μ L，反应180 s，草酸溶液加入50 μ L，反应时间200s，再加入抗坏血酸溶液50 μ L，反应500 s。在810 nm逐一测定吸光度，根据检测结果和对应的组分的含量，绘制工作曲线并计算回归方程，从标准工作曲线上查得或按回归方程计算出样品中硅酸盐的浓度（以Si计， mg/L）。

1.1.3.4 硅酸盐的工作曲线

配制浓度为 0.05、0.10、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 的硅酸盐标准溶液，在 410 nm 下按测试方法在 410 nm 处测试吸光度，得到如表 3 和图 3 所示的工作曲线，回归方程为 $X=11.329Y+0.0114$ ，相关系数 $R^2 = 0.9999$ ，具有良好的线性关系。

表 3 硅酸盐的工作曲线

浓度 (mg/L)	吸光度
0.0505	0.006
0.1023	0.009
0.5039	0.044
1.0047	0.087
2.0023	0.172
4.0092	0.354
6.2623	0.553

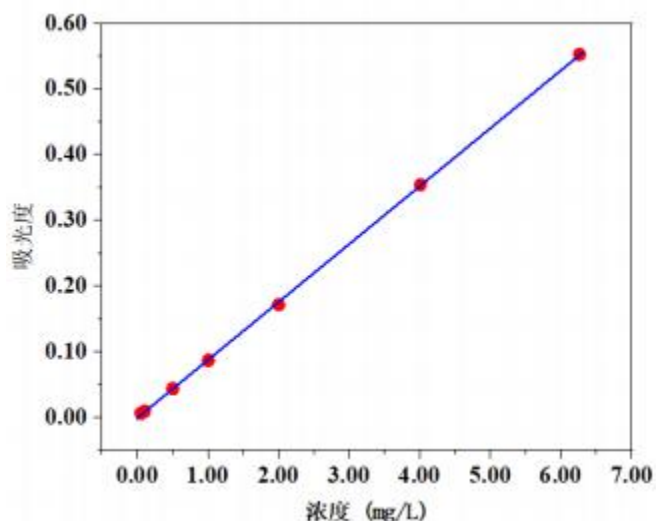


图 3 硅酸盐的工作曲线

1.1.4 总碱度测定参数优化设置试验

1.1.4.1 方法原理

在一定的缓冲溶液中，一定浓度的甲基橙与溶液中的碱性物质反应生成有色物质，在波长 $\lambda=550$ nm 处颜色的深浅与碱性物质的量有线性关系，符合朗伯比尔定律。

1.1.4.2 试剂和材料

所用试剂均为分析纯，试验用水为三级且不含有二氧化碳。

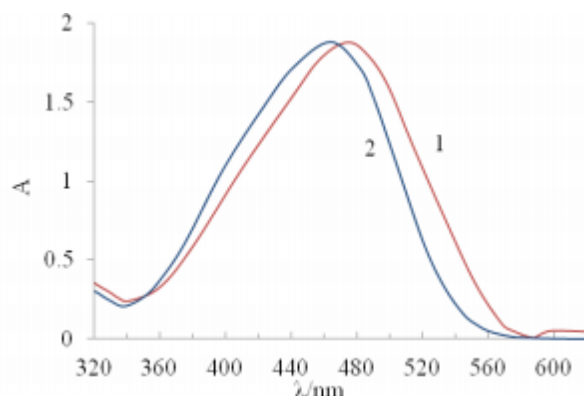
- 1) R1(pH=3.1 缓冲溶液): 2.55 g 邻苯二甲酸氢钾溶于水中，加入 43 mL 的 0.1 mol/L 盐酸，用水稀释至 500 mL 后用 0.1 mol/L 盐酸调节溶液的 pH 值为 3.1 ± 0.05 。
- 2) R2(甲基橙溶液, 0.125 g/L): 0.125 g 甲基橙溶于 70℃ 的水中，冷却后用水定容至 1L。

- 3) 碳酸钠标准储备溶液 (100 mmol/L): 无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 在 $(250 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h, 置于干燥器中冷却。准确称取在 250°C 下烘干 4 h 的碳酸钠 5.3000 g, 纯水稀释, 定容至 1 L。
- 4) 标准溶液 (总碱度 10.5 mmol/L): 取上述标准储备溶液 25 mL, 用水稀释至 250 mL。

1.1.4.3 测量波长的选择

采用 8100B 紫外可见分光光度计作吸收曲线。配制一定浓度的甲基橙和缓冲溶液的混合液以及甲

基橙、缓冲溶液和碱液的混合液，以纯水作为空白试剂，分别作吸收曲线，如图 4。曲线 1 中未加碱液时在 480 nm 附近有一吸收峰，加入碱液后，曲线的吸收峰往短波长方向移动，两条曲线的吸收强度在 550 nm 附近处有较大的差值，因此选择 550 nm 作为检测波长。



曲线 1——甲基橙和缓冲溶液混合；

曲线 2——甲基橙、缓冲溶液和碱溶液作用后

图 4 吸收曲线

1.1.4.4 样品体积、试剂 R1、R2 体积及其反应时间的选择

样品体积的选择主要和样品的浓度有关，体积随浓度增大而减小。试剂 R1 为 pH=3.1 的缓冲溶液，加入的目的是使溶液的碱度缓慢变化，扩大甲基橙的变色范围，获得较宽的线性范围，其体积应随样品碱度的增大而增加；R1 的反应时间设置为 60 s，用于搅拌混匀。试剂 R2 为甲基橙溶液，其用量增加，溶液吸光度升高，但同时空白值也随着增加，吸光度在合适的范围内变化才能获得较宽的线性范围，故应控制 R2 用量；R2 的反应时间设置为 120 s，经试验溶液显色并保持稳定。

综合考虑检测范围及检测效率，锅炉用水总碱度的检测，选择的测量条件为：总碱度浓度范围为 0.75~10.5 mmol/L，样品体积为 70 μ L，试剂 R1 缓冲溶液体积为 200 μ L 及其反应时间为 60 s，试剂 R2 甲基橙溶液体积为 430 μ L 及其反应时间为 120 s。

1.1.4.5 总碱度的工作曲线

如前所述，总碱度的测量条件如表 4 中所示，按照表 4 中的条件设置仪器的工作参数，设置仪器自动配制浓度为 0.75、1.20、1.50、2.25、3.00、4.50、7.50、10.50 mmol/L 总碱度标准溶液。得到如图 5 所示的工作曲线，回归方程为 $X = -20.1521Y + 27.8538$ ，相关系数 $R = 0.9997$ ，具有良好的线性关系。

表 4 总碱度的测量条件

样品和试剂名称	加入量/ μ L	反应时间/s	其他设置
样品量	70	0	测定波长： 550 nm 标准溶液浓度： 10.5 mmol/L
R1	230	60	
R2	400	120	

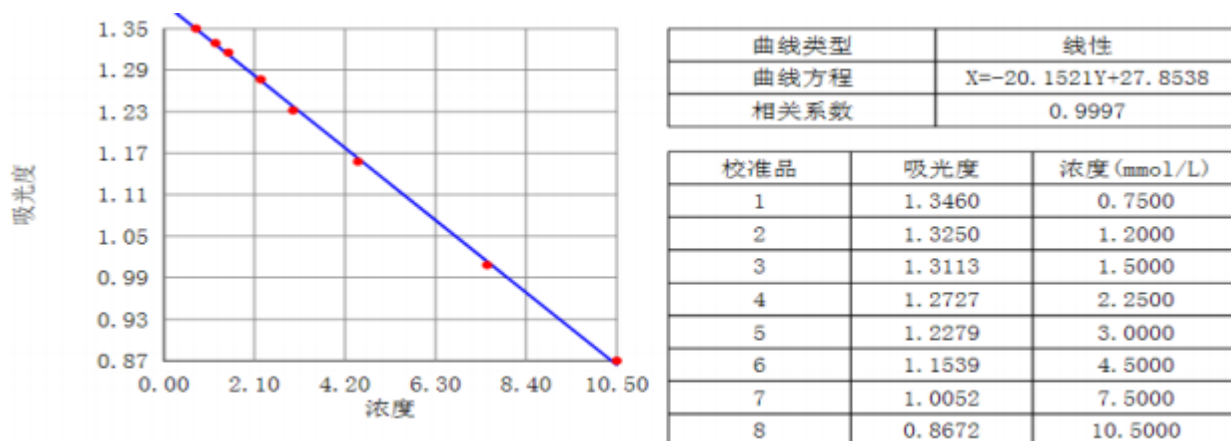


图 5 总碱度的工作曲线

1.1.5 酚酞碱度测定参数优化设置试验

1.1.5.1 方法原理

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 $\lambda=410\text{ nm}$ 附近颜色的深浅与碱性物质的量成比例，符合朗伯比尔定律，可定量测定。

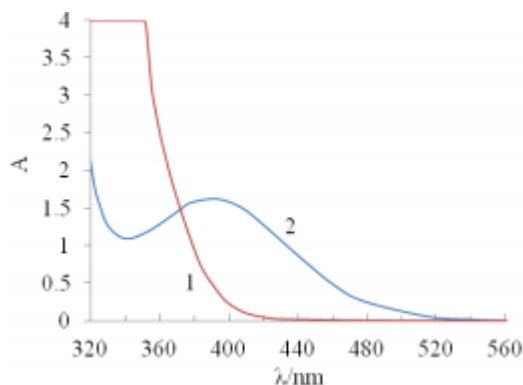
1.1.5.2 试剂和材料

所用试剂均为分析纯，试验用水为三级水且不应含有二氧化碳。

- 1) 间硝基苯酚溶液 (3 g/L)：3.0 g 间硝基苯酚溶于水并定容至 1 L。
- 2) 标准储备溶液 (酚酞碱度 100 mmol/L)：无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 在 $(250 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h，置于干燥器中冷却。准确称取在 250°C 下烘干 4 h 的碳酸钠 1.060g，溶于水中，定容至 100 mL。
- 3) 标准溶液 (酚酞碱度 5 mmol/L)：取上述标准储备溶液 25 mL，用水稀释至 500 mL。

1.1.5.3 测量波长的选择

采用 8100B 紫外可见分光光度计作吸收曲线。配制一定浓度间硝基苯酚溶液以及间硝基苯酚和碱溶液的混合溶液，以纯水作为空白试剂，分别作吸收曲线，如图 6 所示。曲线 2 为间硝基苯酚和碱液作用后的吸收曲线，在 410 nm 附近吸收明显，而间硝基苯酚本身在此处的吸收大幅降低，因此选择 410 nm 为检测波长。



曲线 1——间硝基苯酚；

曲线 2——间硝基苯酚和碱溶液作用后

图 6 吸收曲线

1.1.5.4 样品体积、试剂 R1、R2 体积及其反应时间的选择

该仪器吸收池容积为 720 μL ，样品以及试剂 R1、R2 体积均可设置为 0~600 μL 。吸收池内溶液的

最小可检测体积为 250 μL。

对于酚酞碱度，试剂 R1 为纯水，R2 为间硝基苯酚溶液。在 R2 用量固定时，样品的加入量主要取决于样品的碱度，样品碱度越高加入的体积应越小。试剂 R1 纯水的作用是稀释样品，保证吸收池溶液体积，其加入量主要受样品量的影响，样品进样量越大，纯水的体积越小。试剂 R2（间硝基苯酚显色液）的加入量越大，吸光度值越大，当其浓度为 0.5 g/L 时，线性范围较宽。加入 R1 后的反应时间（混匀时间）为 60 s，使样品加入纯水后搅拌混匀；经试验加入 R2（间硝基苯酚显色液）后 120s 足够溶液显色并保持稳定，故 R2 的反应时间设置为 120 s。

综合考虑检测范围及检测效率，酚酞碱度选择的测量条件为：酚酞碱度为 0.5~5mmol/L 时，样品体积 120 μL，试剂 R1 纯水的体积为 380 μL，反应时间为 60 s，试剂 R2 间硝基苯酚的体积为 100 μL，反应时间为 120 s。

1.1.5.5 酚酞碱度的工作曲线

按照上述方法，设置酚酞碱度的测量条件，如表 5 中所示。按照表 5 中的条件设置仪器的工作参数，设置仪器自动配制浓度为 0.5、0.8、1.0、1.5、2.0、3.0、5.0 mmol/L 酚酞碱度标准溶液。得到图 7 所示的工作曲线，回归方程为 $X=4.7158Y-2.0454$ ，相关系数 $R=0.9997$ ，具有良好的线性关系。

表 5 酚酞碱度的测量条件

样品和试剂名称	加入量/μL	反应时间/s	其他设置
样品量	120	0	测定波长： 410 nm 标准溶液浓度： 5 mmol/L
R1	380	60	
R2	100	120	

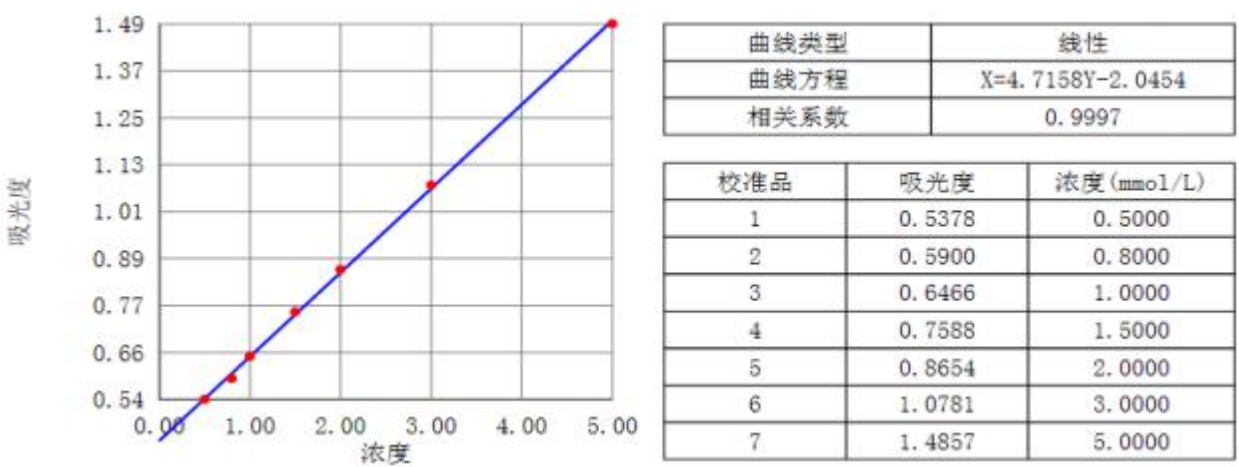


图 7 酚酞碱度的工作曲线

1.1.6 硬度测定参数优化设置试验

1.1.6.1 方法原理

Mg-EDTA 中的镁离子在平衡的基础上被钙或其他阳离子置换出来形成比 Mg-EDTA 更稳定的 EDTA 螯合物。游离镁离子在 pH 10 的环境下同钙镁试剂形成一种紫红色化合物，通过测定试剂中镁的最终浓度来准确测定总硬度，在 510 nm 比色测定。

1.1.6.2 试剂和材料

- 1) pH 10.0 缓冲溶液：将硼酸溶解于水中，用水定容至 1000 mL，用 1 mol/L NaOH 或者 HCl 调节 pH 至 10.0。

- 2) 钙镁试剂储备液：将钙镁试剂 1.5 g 溶解到 1000 mL 去离子水中，混合约 30 分钟，用滤纸过滤。
- 3) R1：将 10 mL 钙镁储备液加入到 40 mL 95°乙醇中，用 pH 10.0 缓冲液定容至 100 mL，每日更新。
- 4) R2：将 1.35 g EDTA 二钠盐溶解在缓冲液中，用缓冲液定容至 1000 mL。
- 5) 硬度标准储备液（100 mmol/L，以 Ca^{2+} 计）：碳酸钙（ CaCO_3 ）在 105~110 °C 下干燥 4 h，置于干

燥器中冷却。准确称量 10.0000g 碳酸钙并溶解在 50 mL 50% HCl 中，用去离子水稀释至 1 L。

6) 硬度标准溶液（40 mmol/L，以 Ca^{2+} 计）：移液管量取 20 mL 硬度标准储备液至 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

1.1.6.3 样品体积、试剂 R1、R2 体积及其反应时间的选择

试剂 R1 的作用是在使反应溶液在缓冲溶液的作用下呈较强的碱性，同时在溶液中引入钙镁试剂。加入试剂 R2 后，样品中的钙离子将 EDTA 二钠镁中的镁离子置换出来，与溶液中的钙镁试剂生成紫红色化合物。溶液中的钙离子和镁离子的浓度越大，生成的紫红色化合物越多。

经过试验，硬度选择的测定条件为：硬度为 4~40 mmol/L(以 Ca^{2+} 计)时，样本的体积为 40 μL ,试剂 R1 体积为 220 μL 及其反应时间为 50 s，试剂 R2 的体积为 400 μL 及其反应时间为 120 s。

1.1.6.4 硬度的工作曲线

如前所述，硬度测量条件如表 6 所示，按照表中的条件设置仪器的工作参数，设置仪器自动配制浓度为 3、10、20、30、40 mmol/L 硬度标准溶液。得到如图 8 所示的工作曲线，回归方程为 $X=71.3194Y-52.2442$ ，相关系数 $R=0.9988$ ，具有良好的线性关系。

表 6 硬度的测量条件

样品和试剂名称	加入量/ μL	反应时间/s	其他设置
样品量	40	0	测定波长： 510 nm 标准溶液浓度： 40 mmol/L
R1	220	50	
R2	400	120	

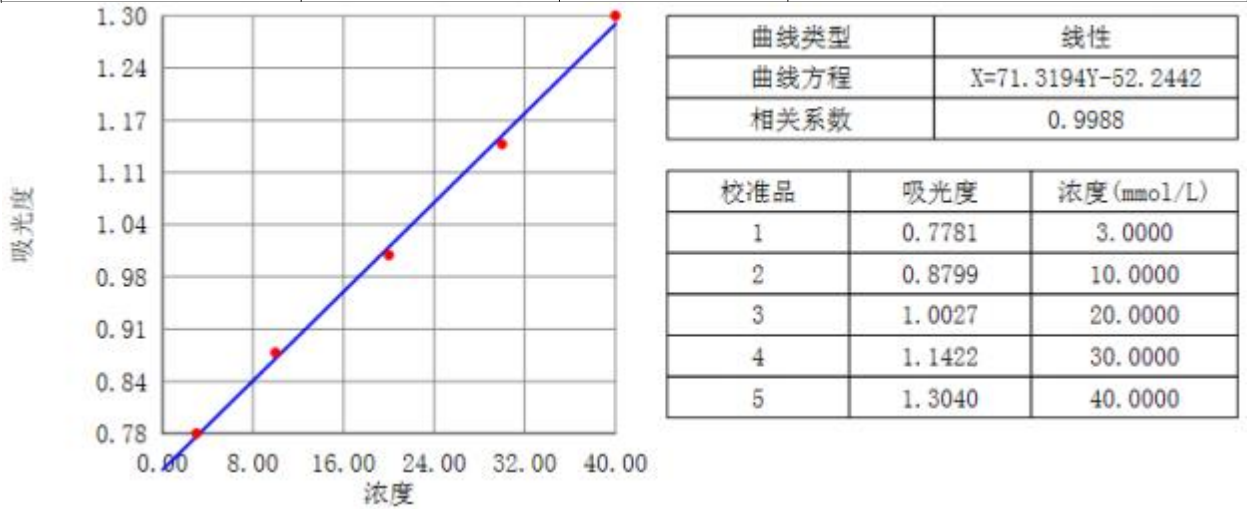


图 8 硬度的工作曲线

1.1.7 铁离子测定参数优化设置试验

1.1.7.1 方法原理

根据 GB/T 1576-2018《工业锅炉水质》的要求，含铁量较低的水样的测定应按 GB/T 14427-2017《锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定》规定的方法进行。其原理为：铁(II)菲啰啉络合物在 pH 值为 2.5~9.0 是稳定的，其颜色的吸光强度与铁(II)存在量成正比。该络合物的最大吸光值在 510 nm 波长处。

1.1.7.2 试剂和材料

- 1) 盐酸溶液： 2+1。
- 2) 乙酸缓冲溶液：溶解 40 g 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 和 50 mL 冰乙酸于水中并稀释至 100 mL。
- 3) R1(盐酸羟胺溶液，100 g/L)：溶解 10 g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 于水中并稀释至 100 mL，此溶液可稳定放置一周。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/045104321103011140>