

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5564—2019

### 锅炉用水和冷却水分析方法 铁、铜含量的测定 伏安极谱法

Analysis of water used in boiler and cooling system—  
Determination of iron and copper—Voltammetry and polarography

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布





## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准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）归口。

本标准起草单位：同济大学、江苏省特种设备安全监督检验研究院常州分院、杭州市特种设备检测研究院、深圳准诺检测有限公司、瑞士万通中国有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、浙江水知音环保科技有限公司、上海轻工业研究所有限公司、苏州市华测检测技术有限公司、天津正达科技有限责任公司。

本标准主要起草人：王颖、余光丰、徐晖、缪爱纯、喻宏伟、李琳、俞明华、俞东华、刘文秋、邵宏谦。



# 锅炉用水和冷却水分析方法

## 铁、铜含量的测定

### 伏安极谱法

#### 1 范围

本标准规定了伏安极谱法测定锅炉用水和冷却水中铁离子和铜离子的试验方法。

本标准适用于铁、铜的质量浓度范围为  $0.5\ \mu\text{g/L}$ ~ $100\ \mu\text{g/L}$  的测定，质量浓度超过  $100\ \mu\text{g/L}$  时需稀释后测定。本标准也适用于天然水及工业废水中铁离子和铜离子的测定。

#### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

#### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

##### 3.1

**预电解 pre-electrolysis**

在确定的电位和搅拌条件下，规定一定时间，把部分待测物电解富集到工作电极上的过程。

##### 3.2

**电解液 electrolyte solution**

用于溶解样品以进行伏安极谱法测定的溶液。

##### 3.3

**溶出扫描测定 determination of stripping and sweep**

富集后，采用反向电位扫描，按一定的扫描速率做线性改变电位的测定。此过程是将富集到工作电极上的待测物溶出，记录其溶出伏安曲线。

##### 3.4

**非化学计量法 method of non-chemical**

在一定条件下，待测物通过定量的电化学反应部分电解和溶出，通过与同等条件下电解和溶出的标准物比较，计算出待测物含量的方法。



#### 4 方法提要

采用非化学计量法原理,在特定的缓冲体系及特定的电压范围内,水样中的微量铁与2,3-萘二酚(DHN)反应,生成的络合产物在悬汞电极上被吸附富集,水样中的微量铜直接在悬汞电极上富集形成汞齐。将电极电位进行反向溶出扫描测定,电位达到可使富集的络合物或汞齐发生反应,富集在电极上的金属元素形成离子进入溶液,根据得到的伏安曲线利用半波电位进行定性分析,再根据峰高进行定量分析,用标准加入法计算出待测铁离子或铜离子的含量。

#### 5 试剂或材料

5.1 警示——本标准测试过程中会使用高纯汞,测试后的汞废料必须储存于水封的密闭容器中,并交由有专业资质的单位进行处理。

5.2 本标准所用试剂,除非另有规定,应使用优级纯试剂和符合GB/T 6682中一级水的规定。

5.3 试验中所需杂质标准溶液,在没有注明其他要求时,均按GB/T 602的规定制备。

5.4 称量固体试剂时选取非铁质药匙。

5.5 哌嗪-1,4-二羟基丙磺酸(POPSO)。

5.6 甲醇:光谱纯。

5.7 硝酸:经亚沸石英蒸馏器重蒸馏的超纯酸。

5.8 硝酸溶液:1+1。

5.9 硝酸溶液:1+50。

5.10 2,3-萘二酚(DHN)溶液:20 mmol/L。

称取0.16 g 2,3-萘二酚,用甲醇溶解后转移至50 mL塑料容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。

5.11 电解液Ⅰ。

称取3.624 g POPSO,加入1 mL氨水,再加入少量水溶解,再称取6.68 g溴酸钾混合,加入80 mL水,超声溶解,用氨水调节pH至8.0,转移至100 mL塑料容量瓶中,用水稀释至刻度。

5.12 电解液Ⅱ。

移取11.4 mL冰乙酸,溶于装有约50 mL水的100 mL容量瓶中,加入7.5 mL氨水,用水稀释至刻度。

5.13 氯化钾溶液:3 mol/L。

称取11.18 g氯化钾,用水溶解,转移至50 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

5.14 铜离子标准贮备溶液:0.1 mg/mL。

5.15 铁离子标准贮备溶液:0.1 mg/mL。

5.16 铜离子标准溶液:100  $\mu$ g/L。

准确移取100  $\mu$ L铜离子标准贮备溶液至100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。该溶液现用现配。

### 5.17 铁离子标准溶液：100 $\mu\text{g/L}$ 。

准确移取 100  $\mu\text{L}$  铁离子标准贮备溶液至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。该溶液现用现配。

### 5.18 汞：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

### 5.19 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 6 仪器设备

### 6.1 伏安极谱仪。

### 6.2 工作电极：悬汞电极，使用前填充好适量的汞，密封。

### 6.3 参比电极：银/氯化银参比电极。

### 6.4 辅助电极：铂辅助电极。

### 6.5 移液器：1 000 $\mu\text{L}$ ，100 $\mu\text{L}$ 。

## 7 试验前准备

### 7.1 所用器皿使用前均用硝酸溶液（1+1）浸泡 12 h 以上，再用水冲洗干净。

### 7.2 电解池在水样测定前用硝酸溶液（1+50）冲洗，再用水冲洗干净，电极系统也同样处理。

### 7.3 连接伏安极谱仪及加液装置，按照仪器及电极使用说明书的要求进行电极测试和标准溶液测试，确保仪器稳定。

## 8 试验步骤

### 8.1 仪器测试条件的设定

按照仪器说明书设置仪器测试条件，附录 A 给出了仪器测试参数的设置示例。

### 8.2 水样测定

#### 8.2.1 铁离子的测定

准确移取 10 mL 水样于测量池中，加入 500  $\mu\text{L}$  电解液 I 和 20  $\mu\text{L}$  DHN 溶液。插入电极，开始搅拌并通氮气（分压 0.15 MPa）除氧 5 min。关闭氮气阀，保持搅拌，按 8.1 中设定的条件，做预电解富集。停止搅拌 5 s，按规定的扫描电位范围和扫描速率进行溶出扫描测定，记录溶出伏安曲线和铁的峰电流值  $I_0$ 。之后，参照样品的峰电流值，加入一定体积（ $V_s$ ，10  $\mu\text{L}$ ~200  $\mu\text{L}$ ）的铁离子标准溶液，测量加标后的峰电流值  $I_1$ 。然后再加入同样体积（ $V_s$ ）的铁离子标准溶液，测量加标后的峰电流值  $I_2$ 。加入铁离子标准溶液的体积应当适量，尽量使加入标准溶液后的峰电流值的增量与样品初始的峰电流值相接近。必要时可改变铁离子标准溶液的浓度。

以加入铁离子标准溶液的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，以相应的峰电流值（nA）为纵坐标，绘制标准加入法工作曲线图，外推与横坐标的交点即为水样中铁离子含量。样品分析参见附录 B 进行记录。

#### 8.2.2 铜离子的测定

准确移取 10 mL 水样于测量池中，加入 500  $\mu\text{L}$  电解液 II 和 100  $\mu\text{L}$  氯化钾溶液。插入电极，开始



搅拌并通氮气（分压 0.15 MPa）除氧 5 min。关闭氮气阀，保持搅拌，按 8.1 中设定的条件，做预电解富集。停止搅拌 5 s，按规定的扫描电位范围和扫描速率进行溶出扫描测定，记录溶出伏安曲线和铜的峰电流值  $I_0$ 。之后，参照样品的峰电流值，加入一定体积（ $V_s$ ，10  $\mu\text{L}$ ~200  $\mu\text{L}$ ）的铜离子标准溶液，测量加标后的峰电流值  $I_1$ 。然后再加入同样体积（ $V_s$ ）的铜离子标准溶液，测量加标后的峰电流值  $I_2$ 。加入铜离子标准溶液的体积应当适量，尽量使加入标准溶液后的峰电流值的增量与样品初始的峰电流值相接近。必要时可改变铜离子标准溶液的浓度。

以加入铜离子标准溶液的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，以相应的峰电流值（nA）为纵坐标，绘制标准加入法工作曲线图，外推与横坐标的交点即为水样中铜离子含量。样品分析参见附录 B 进行记录。

### 8.2.3 空白试验

以 10 mL 水为样品，按照 8.2.1 或 8.2.2 的步骤分别进行空白试验。

## 9 结果计算

铁离子或铜离子的质量浓度以  $\rho$  计，数值以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示，可使用仪器自带软件内置的算法进行计算，或按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{I_0}{I_2 - I_1} \left( \frac{2V_sc}{V_1 + 2V_s} - \frac{V_sc}{V_1 + V_s} \right) \frac{V_1}{V_0} - \rho_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$I_0$ ——样品测定时峰电流值的数值，单位为纳安（nA）；

$I_1$ ——第一次加入标准溶液后峰电流值的数值，单位为纳安（nA）；

$I_2$ ——第二次加入标准溶液后峰电流值的数值，单位为纳安（nA）；

$V_s$ ——添加的标准溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$c$ ——标准溶液的浓度的准确数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

$V_1$ ——加标前测量杯中溶液的总体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_0$ ——移取样品溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$\rho_0$ ——空白试验测得的铁离子或铜离子的质量浓度的数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）。

## 10 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对偏差不大于 10%。



附 录 A  
(资料性附录)  
仪器测试参数的设置示例

测试条件	铁	铜
电极模式	悬汞模式	悬汞模式
扫描模式	差分脉冲 DP	差分脉冲 DP
起始电位/V	-0.2	-0.6
终止电位/V	-0.8	0.1
电位步长/mV	4	6
脉冲幅度/mV	50	50
脉冲时间/s	0.04	0.04
扫描速率/(V/s)	0.04	0.03
峰电位值/V	-0.5	-0.15
富集电位/V	-0.2	-0.6
富集时间/s	15	60
平衡时间/s	5	5
搅拌速度/(r/min)	2 000	2 000

附 录 B  
(资料性附录)  
水质样品分析记录表

采样日期:

分析日期:

仪器型号:

序号	站号	瓶号	取样量 mL	峰电流 $I_0$ nA		一次加标后 峰电流值 $I_1$ nA		二次加标后 峰电流值 $I_2$ nA		样品浓度 $\mu\text{g/L}$		
				1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	平均值
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
备注	添加标准溶液体积 $V_s =$ mL      检出限: 添加标准溶液浓度 $c =$ $\mu\text{g/L}$ 加标前测量杯中溶液总体积 $V_1 =$ mL											



中华人民共和国  
化工行业标准  
锅炉用水和冷却水分析方法  
铁、铜含量的测定  
伏安极谱法

HG/T 5564—2019

出版发行：化学工业出版社

（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

北京科印技术咨询服务公司顺义区数码印刷分部  
880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$  字数17千字

2020年6月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2688

---

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定价：14.00元

版权所有 违者必究