

ICS 71.040.40
G 76
备案号:13198—2004

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3534—2003
代替 HG/T 3534—1985

工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中 酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜 含量测定方法

Industrial circulating cooling water—Determination of
undissolved material in acid, phosphorus, ferrum,
aluminium, calcium, magnesium, zinc and copper
for sludge and corrosion products

2004-01-09 发布

2004-05-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准是由化工行业标准 HG/T 3534—1985《工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量测定方法》修订而成。

本标准自实施之日起,同时代替 HG/T 3532—1985。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会归口。

本标准起草单位:天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:邵宏谦、朱传俊、李琳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——HG/T 5—1605—1985,于 1999 年转化为 HG/T 3534—1985。

工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中 酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量测定方法

1 范围

本标准规定了工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量的测定方法。

本标准适用于循环冷却水碳钢和不锈钢系统中污垢和腐蚀产物中酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

GB/T 14637.2 工业循环冷却水水垢中锌的测定(neq ISO 8288:1986)

GB/T 14638.2 工业循环冷却水水垢中铜的测定(neq ISO 8288:1986)

HG/T 3530 工业循环冷却水污垢和腐蚀产物试样的调查、采取和制备

3 通则

试验中所需标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

安全提示：本标准所使用的强酸、强碱具有腐蚀性，使用时应注意。溅到身上时，用大量水冲洗，避免吸入或接触皮肤。

本标准所用试剂，除非另有规定，仅使用分析纯试剂，使用的水为 GB/T 6682 规定的三级水。

4 酸不溶物的测定

4.1 方法提要

试样用酸分解后，硅酸液体经高氯酸脱水产生二氧化硅沉淀，与铁、铝、钙等不溶性化合物一起经过滤、洗涤灼烧至恒量等步骤，最后求出酸不溶物的含量。

4.2 试剂和材料

4.2.1 盐酸。

4.2.2 硝酸。

4.2.3 高氯酸。

4.2.4 硝酸溶液：1+99。

4.3 仪器、设备

一般实验室用仪器和

4.3.1 高温炉：1 000℃～1 100℃。

4.3.2 温度控制器:1 000℃~1200℃。

4.3.3 瓷坩埚:20 mL~30 mL。

4.4 试样溶液的制备

4.4.1 称取 0.5 g(精确到 0.2 mg)按 HG/T 3530 的规定制备好的试样,置于瓷坩埚中,从低温加热至 450℃,灼烧 30 min,冷却后将残渣全部转移到 250 mL 烧杯中。

4.4.2 慢慢加入 30 mL 盐酸和 10 mL 硝酸,盖上表面皿,摇匀,在电热板或低温电炉上缓缓加热煮沸 20 min,若仍有褐色或棕黄色残渣,可再加入 20 mL 盐酸,煮沸至溶液清亮。

4.4.3 取下烧杯,稍冷却加入 20 mL 高氯酸,再加热至冒浓厚白烟,将表面皿略为移开,继续缓缓加热冒烟 15 min~20 min,切不可将溶液蒸干。

4.4.4 从电热板或低温电炉上取下烧杯,冷却后加入 50 mL 温水,煮沸,充分搅拌使杯上的盐类溶解,用中速定量滤纸过滤,并将烧杯壁附着的沉淀全部转移至滤纸上,先用硝酸溶液洗涤五次,再用热水洗八次,滤液和洗液一并收集于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此为试液 A,用于磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜之测定用。

注 1:含碳酸盐较多的试样,应分批加入盐酸,以免产生大量二氧化碳气体,使溶液溅失。

注 2:上述溶解试样手续,均需在通风橱中进行。

4.5 分析步骤

将 4.4.4 所得的沉淀连同滤纸放入预先已恒量的坩埚中,在电炉上小心灰化至滤纸烧尽,然后将坩埚放入高温炉中在 950℃~1 000℃灼烧 1 h,取出,在空气中稍冷,至坩埚壁暗红色褪去,置于干燥器中冷却 45 min,称量,再将坩埚放入高温炉内灼烧 30 min,取出,按上述手续冷却后称量,反复灼烧至恒量。

4.6 结果计算

污垢和腐蚀产物中的酸不溶物含量以质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1}{m(1-w)} \times 100 \quad \text{..... (1)}$$

式中:

m_1 ——酸不溶物质量的数值,单位为克(g);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w ——试样水分的质量分数,数值以%表示。

4.7 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值当酸不溶物的含量为 2%~10%时两个结果的差值不大于 0.08%,当酸不溶物的含量为 25%~40%时两个结果的差值不大于 0.70%。

5 五氧化二磷的测定

5.1 方法提要

在酸性条件下,正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸,再用抗坏血酸还原成磷钼蓝,于 710 nm 处测其吸光度。

5.2 试剂和材料

5.2.1 磷酸二氢钾。

5.2.2 抗坏血酸:20 g/L。

称取 10 g 抗坏血酸溶于约 50 mL 水中,加入 0.20 g 乙二胺四乙酸二钠及 8 mL 甲酸,用水稀释至 500 mL,混匀。贮存于棕色瓶中,保存期 15 d。

5.2.3 钼酸铵溶液:26 g/L。

称取 13 g 钼酸铵溶于 200 mL 水中,加入 0.5 g 酒石酸锑钾和 120 mL 浓硫酸,冷却后用水稀释至 500 mL,混匀。贮存于棕色瓶中,保存期 2 个月。

5.2.4 磷标准溶液:1 mL 含有 0.02 mgPO₄。

按 GB/T 602 配制后,用移液管移取 20.00 mL,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液用时现配。

5.3 仪器、设备

一般实验室仪器和

分光光度计:带有厚度为 1 cm 的吸收池。

5.4 分析步骤

5.4.1 校准曲线的绘制

分别移取磷标准溶液 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,依次向各瓶中加入 25 mL 水,2.0 mL 钼酸铵溶液,3.0 mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温下放置 10 min,在分光光度计上,于波长 710 nm 处用 1 cm 比色皿以试剂空白为参比测其吸光度。以吸光度为纵坐标,相对应的 PO₄³⁻(mg)为横坐标绘制校准曲线。

5.4.2 测定

移取适量体积的试液 A 于 50 mL 容量瓶中。以下按校准曲线的步骤进行,以试剂空白为参比测量吸光度。

5.4.3 结果计算

污垢和腐蚀产物中五氧化二磷含量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 \times 10^{-3} \times 0.75}{m(1-w)V/250} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中:

m_1 ——自校准曲线上查得的磷酸盐(以 PO₄³⁻计)含量的数值,单位为毫克(mg);

V ——所取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w ——试样的水分的质量分数,数值以%表示;

0.75——磷酸盐(以 PO₄³⁻计)折算成五氧化二磷的系数。

5.4.4 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值当五氧化二磷的含量在 8%~20%时两个结果的差值不大于 0.5%。

6 三氧化二铁的测定

6.1 方法提要

试样溶液在 pH1.8~pH2.0 的酸性条件下以磺基水杨酸为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定,即可求出三氧化二铁的含量。试样溶液中铝、锌、铜、镁等金属离子在上述 pH 条件下不干扰测定。

6.2 试剂和材料

6.2.1 氨水溶液:1+1。

6.2.2 盐酸溶液:1+1。

6.2.3 磺基水杨酸(或钠盐)指示剂:100 g/L。

6.2.4 氢氧化钠溶液:200 g/L。

6.2.5 氨-氯化铵缓冲溶液(pH=10)。

称取 67.5 g 氯化铵溶于水,加入 570 mL 氨水,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

6.2.6 铬黑 T 指示剂。

称取 0.1 g 铬黑 T 和 10 g 干燥氯化钾(或氯化钠)置于研钵中研磨混匀,贮存于棕色试剂瓶中。

6.2.7 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})$ 约 0.01 mol/L。

6.3 分析步骤

准确移取 20 mL~50 mL(若白色或灰白色垢样吸取 50 mL,棕色垢样吸取 25 mL,棕红色或黑色垢样吸取 20 mL)试液 A 于 400 mL 烧杯中,加 100 mL~200 mL 水稀释(若白色或灰白色垢样可加 100 mL 水,棕红色或黑色垢样加 200 mL 水,棕灰色垢样加 150 mL 水),加 1 滴磺基水杨酸指示剂,然后逐滴加入氨水溶液至溶液突变为棕色,立即用盐酸溶液回滴至溶液呈红色(约 10 滴左右),再加入 6~7 滴。用玻璃棒蘸少许上述溶液在精密 pH 试纸上,检验溶液的 pH 是否在 1.8~2.0 之间,若 pH 大于 2.0,则再用盐酸溶液调至 pH 等于 1.8~2.0 之间。

将溶液在电炉上加热至 70℃左右,取下,补加 9 滴磺基水杨酸指示剂,立即用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液慢慢滴定至溶液由紫红色转变为亮黄色(或无色)为终点。

6.4 结果计算

污垢和腐蚀产物中三氧化二铁含量以质量分数 w_3 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{(V_1/1\,000)cM}{m(1-w)V/250} \times 100 \quad (3)$$

式中:

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——所取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w ——试样水分的质量分数,数值以%表示;

M ——三氧化二铁的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=79.85$)。

6.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值当三氧化二铁的含量为 3%~10%时两个结果的差值不大于 0.5%,当三氧化二铁的含量为 50%~60%时两个结果的差值不大于 1.0%。

7 氧化铝的测定

7.1 方法提要

加入过量的 EDTA 溶液于 pH 等于 3 的试样溶液中,加热使之与铁、铝等离子全部络合,然后以二甲酚橙为指示剂,用锌标准滴定溶液回滴过量的 EDTA 溶液,加入氟化钠置换出与铝络合的 EDTA,再用锌标准滴定溶液回滴,从其所消耗的量即可求出氧化铝的含量。

7.2 试剂和材料

7.2.1 氨水溶液:1+1。

7.2.2 盐酸溶液:1+1。

7.2.3 氟化钠。

7.2.4 硝酸溶液:1+1。

7.2.5 二甲酚橙指示剂:2g/L。

7.2.6 乙酸-乙酸铵缓冲溶液:(pH=6)。

7.2.7 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.02$ mol/L。

7.2.8 铝标准溶液:1 mL 含 1 mg 氧化铝(Al_2O_3)。

称取光谱纯铝片 0.529 3 g,加 100 mL 盐酸溶液,5 mL 硝酸溶液,微热溶解后,移入 1 000 mL 容量

瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。

7.2.9 乙酸锌标准滴定溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=0.015 \text{ mol/L}$ 。

配制:称取 3.3 g 乙酸锌置于 400 mL 烧杯中,加水溶解后,加入 4 mL 盐酸溶液,用水稀释至 1 000 mL 摇匀。

标定:准确移取 10 mL 铝标准溶液置于 250 mL 烧杯中,用水稀释至 50 mL,小心滴加氨水溶液中和至 $\text{pH}3\sim\text{pH}4$ (用精密 pH 试纸检验),然后加入 20 mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液,加热至 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$,取下加入 2 滴二甲酚橙指示剂,此时溶液应为黄色(若为紫红色,可能乙二胺四乙酸二钠标准溶液加入量不够,应补加适量的乙二胺四乙酸二钠标准溶液),继续用氨水溶液中和至溶液由黄色变为红色,然后再用盐酸溶液滴至溶液颜色刚变黄色,加 15 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液,煮沸 1 min~2 min 后在冷水中冷却,加入 3~5 滴二甲酚橙指示剂,用乙酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色突变为橙红色(不计量)。加氟化铵固体 2 g,加热煮沸 2 min~3 min,取下冷却,此时溶液变为黄色,补加 1~2 滴二甲酚橙指示剂,再用乙酸锌标准滴定溶液滴定该溶液,使其颜色与加入氟化钠前的溶液颜色一致,即呈橙红色为终点。记下此时乙酸锌标准溶液所消耗的体积 V_1 (它不包括前面乙酸锌标准滴定溶液所消耗的体积)。

以毫克每毫升(mg/mL)表示的乙酸锌标准滴定溶液对氧化铝的滴定度 T 按式(4)计算:

$$T = \frac{10}{V_1} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_1 ——乙酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

10——所取 10 mL 铝标准溶液相当的三氧化二铝质量的数值,单位为毫克(mg)。

7.3 分析步骤

准确移取 25 mL~50 mL(灰色垢样吸取 25 mL,棕红色和黑色垢样吸取 50 mL)试液 A,用氨水溶液小心调节试样溶液 $\text{pH}3\sim\text{pH}4$ (用精密 pH 试纸检验)然后加入 40 mL 乙二胺四乙酸二钠标准溶液,加热至 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$,若有沉淀说明乙二胺四乙酸二钠标准溶液加入量不够,加入 2 滴二甲酚橙指示剂,此时溶液应为黄色,若为红色,可能是乙二胺四乙酸二钠标准溶液加入量不够,可再加 10 mL 直至溶液变黄为止,取下继续用氨水溶液中和至溶液由黄色变为红色,再滴加盐酸溶液至溶液颜色刚变黄色,加 15 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液($\text{pH}=6$),煮沸 1 min~2 min 后在冷水中冷却,加 3~5 滴二甲酚橙指示剂,用乙酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色(不计量)。加氟化钠固体 2 g,加热煮沸 2 min~3 min,取下冷却,此时溶液应变为黄色,补加 1~2 滴二甲酚橙指示剂,再用乙酸锌标准滴定溶液滴定该溶液,使其颜色与加入氟化钠前的溶液颜色一致,即呈橙红色为终点。

7.4 结果计算

污垢和腐蚀产物中氧化铝(Al_2O_3)含量以质量分数 w_4 计,数值以%表示,按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{V_1 T \times 10^{-3}}{m(1-w)V/250} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V_1 ——滴定时消耗乙酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

T ——乙酸锌标准滴定溶液对三氧化二铝滴定浓度的准确数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——所取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w ——试样水分的质量分数,数值以%表示。

7.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

8 氧化锌的测定

8.1 PAN 分光光度法

8.1.1 方法提要

在 pH8~pH10 的碱性缓冲溶液中,1-(2-吡啶偶氮- α -萘酚)(PAN)与锌离子反应会生成微溶于水的橙红色络合物,可加入非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(乳化剂 OP),使 PAN-Zn 络合物增溶,在 550 nm 处有一最大吸收峰,以分光光度法求出氧化锌的含量。

本法适用氧化锌含量小于 1% 的污垢和腐蚀产物。

8.1.2 试剂和材料

8.1.2.1 盐酸溶液:1+3。

8.1.2.2 氨水溶液:1+3。

8.1.2.3 1-(2-吡啶偶氮- α -萘酚)(PAN)乙醇溶液:1g/L。

8.1.2.4 对硝基酚指示剂:1.5g/L 溶液。

8.1.2.5 氯化铵溶液:200 g/L。

8.1.2.6 聚乙二醇辛基苯基醚溶液(乳化剂 OP):200 g/L。

8.1.2.7 氨-氯化铵缓冲溶液(pH=8.5)。

称取 40 g 氯化铵溶于水,加 9 mL 氨水,用水稀释至 500 mL。

8.1.2.8 氯化铵-氨水溶液。

称取 267.5 g 氯化铵溶于 1 000 mL 氨水中。

8.1.2.9 氧化锌标准储备溶液:1 mL 含 0.1 mg(ZnO)。

称取 0.100 0 g(精确到 0.2 mg)预先在 800℃ 灼烧至恒量的氧化锌置于 250 mL 烧杯中,加入 25 mL 水和 4 mL 浓硫酸,缓缓加热溶解后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

8.1.2.10 氧化锌标准溶液:1 mL 含 0.01 mg ZnO。

移取 10.00 mL 氧化锌标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液用时现配。

8.1.3 仪器、设备

一般实验室用仪器和

分光光度计:带有厚度为 1 cm 的吸收池。

8.1.4 分析步骤

8.1.4.1 校准曲线的绘制

移取氧化锌标准溶液 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至约 10 mL,加入 10 mL 氯化铵溶液,再加 1 滴对硝基酚指示剂,若溶液呈黄色,用盐酸溶液调至刚呈无色,若溶液呈无色,用氨水溶液调至刚呈黄色,然后再用盐酸溶液调至无色,混匀。分别加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,7 mL 乳化剂 OP 溶液,混匀,再加入 PAN 溶液 2 mL,用水稀释至刻度,摇匀。

在分光光度计上,用 1 cm 比色皿,于波长 550 nm 处,以试剂空白为参比,测定其吸光度,以氧化锌量(mg)为横坐标,其相应的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

8.1.4.2 测定

移取 25.00 mL 试液 A 于 50 mL 容量瓶中,加 7 mL 氯化铵-氨水溶液,混匀后加水稀释至刻度,摇匀。用干燥的滤纸和漏斗过滤在 100 mL 干燥的烧杯中。吸取 5 mL 滤液于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至 10 mL,加 1 滴对硝基酚指示剂,用盐酸溶液中和至溶液呈无色,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液、7 mL 乳化剂 OP 溶液,混匀,再加入 PAN 溶液 2 mL,用水稀释至刻度,摇匀。在分光光度计上,用 1 cm 比色皿,于波长 550 nm 处,以试剂空白为参比,测定其吸光度。

8.1.5 结果计算

污垢和腐蚀产物中氧化锌含量以质量分数 w_5 计,数值以 % 表示,按式(6)计算:

$$w_5 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m(1-w)25/250 \times 5/50} \times 100 \quad \cdots \cdots (6)$$

式中:

m_1 ——自校准曲线上查得的氧化锌的量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w ——试样水分的质量分数,数值以%表示。

8.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值当氧化锌的含量在 0.2%~1% 时两个结果的差值不大于 0.035%。

8.2 EDTA 络合滴定法

8.2.1 方法提要

试样溶液加入大量氟化钾消除铁、铝离子干扰,在 pH=5 左右,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定,从而测出氧化锌的含量。

8.2.2 试剂和材料

8.2.2.1 氟化钾。

8.2.2.2 二甲酚橙指示剂:2 g/L。

8.2.2.3 盐酸溶液:1+5。

8.2.2.4 氢氧化钠溶液:80 g/L。

8.2.2.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5)。

称取 248 g 乙酸钠溶于 150 mL 水中,再加 59 mL 冰乙酸,用水稀至 1 000 mL,用 pH 计测定溶液 pH 值并用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节至 pH=5。

8.2.2.6 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}$ 。

8.2.3 仪器、设备

一般实验室用仪器和

8.2.3.1 微量滴定管:10 mL。

8.2.3.2 pH 酸度计。

8.2.4 分析步骤

准确移取 10 mL~20 mL(氧化锌含量在 4%~10% 时吸取 20 mL;10%~20% 时吸取 15 mL;20%~40% 时吸取 10 mL)试液 A 于 250 mL 锥形瓶中。加 75 mL 水,用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节溶液至 pH5~6 左右。加 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,在电炉上加热至 30℃ 左右,取下。加入 3 g 氟化钾,摇匀后,滴加二甲酚橙指示剂至溶液呈鲜红色(约 3~5 滴),用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由红色突变为黄色为终点。

8.2.5 结果计算

污垢和腐蚀产物中氧化锌含量以质量分数 w_0 计,数值以%表示,按式(7)计算:

$$w_0 = \frac{(V_1/1\,000)cM}{m(1-w)V/250} \times 100 \quad (7)$$

式中:

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——所取试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w ——试样水分的质量分数,数值以%表示;

M ——氧化锌的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=81.38$)。

8.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值当氧化锌的含量在 20%~30% 时两个结果的差值不大于 0.25%。

8.3 原子吸收法

按 GB/T 14637.2 规定操作。

9 氧化钙和氧化镁的测定

9.1 EDTA 络合滴定法

9.1.1 方法提要

在试样溶液中加入氯化铵和氨水,使试样中铁、铝离子均以氢氧化物形式沉淀,经过滤后,滤液在 pH 大于等于 12 时,以钙黄绿素-酚酞为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液测定钙离子含量。在 pH 等于 10 时,以酸性络蓝 K-萘酚氯 B 为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液测定钙、镁含量,由差减法求出镁离子含量。当有锌、铜离子存在时,加入硫代乙醇酸掩蔽以消除干扰。

9.1.2 试剂和材料

9.1.2.1 氢氧化钾溶液:200 g/L。

9.1.2.2 三乙醇胺溶液:1+2。

9.1.2.3 硫代乙醇酸。

9.1.2.4 氯化铵。

9.1.2.5 酒石酸钾钠溶液:50 g/L。

9.1.2.6 氨水溶液:1+1。

9.1.2.7 硝酸铵溶液:1 g/L。

称取 1 g 硝酸铵溶于 100 mL 水中,用氨水溶液中和至 pH 等于 7。

9.1.2.8 硝酸银溶液:10 g/L。

9.1.2.9 氯化铁溶液。

称取 1 g 三氯化铁溶于 250 mL 烧杯中,加入 2 mL 浓盐酸,溶解后,用水稀释至 100 mL。

9.1.2.10 钙黄绿素-酚酞指示剂。

称取 0.20 g 钙黄绿素和 0.07 g 酚酞置于玻璃研钵中,加 20 g 已在 105℃ 干燥 2 h 的氯化钾,研细磨匀,贮于磨口瓶中。

9.1.2.11 酸性络蓝 K-萘酚氯 B 指示剂。

称取 0.1 g 酸性络蓝 K 和 0.25 g 萘酚氯 B 置于玻璃研钵中,加 5 g 已在 105℃ 干燥 2 h 的硝酸钾,研细磨匀,贮于磨口瓶中。

9.1.2.12 氨-氯化铵缓冲溶液(pH=10)。

称取 67.5 g 氯化铵溶于 200 mL 水中,加入 570 mL 氨水,再用水稀释至 1 L。

9.1.2.13 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})$ 约 0.01 mol/L。

9.1.3 分析步骤

9.1.3.1 氨水-氯化铵分离后的试液 B 制备

移取 50.00 mL 试液 A 置于 250 mL 烧杯中。若固体试样颜色呈淡黄色、灰色或白色,一般三氧化二铁含量可能小于 10%,可加入 3 mL 氯化铁溶液,4 滴硝酸,加热煮沸 5 min。加入 1 g 氯化铵,加热至微沸,取下稍冷,在不断搅拌下,滴加氨水溶液至溶液出现棕色沉淀,再继续滴加至溶液有氨味,并多加 2~3 滴,加 50 mL 沸水,搅拌,加热煮沸 2 min~3 min,取下,待沉淀下沉后趁热用快速定量滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中。用硝酸铵溶液洗烧杯几次,最后洗沉淀至滤下的洗液中无氯离子反应为止(用 AgNO_3 溶液检验),冷至室温,用水稀至刻度,摇匀,此为试液 B。

9.1.3.2 氧化钙的测定

准确移取 25 mL 试液 B 于 250 mL 锥形瓶中,用水稀释至 100 mL,加 0.2 mL 硫代乙醇酸,3 mL 三乙醇胺溶液和 8 mL 氢氧化钾溶液,混匀。加入少许钙黄绿素-酚酞指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至荧光消失,溶液突变为红色即为终点。

同时作空白试验。

注 1: 滴定氧化钙时, 也可采用钙指示剂, 终点颜色是由红变为纯正蓝色, 钙指示剂配制系将 1 g 钙指示剂和 50 g 已在 105℃ 烘干的硝酸钾混合研细, 保存于磨口瓶中, 每次取少量粉末加入样品溶液中。

注 2: 当样品中五氧化二磷含量在 5% 以上, 而铁、铝氧化物很少时, 为了消除大量磷酸盐对测定氧化钙的干扰, 可在用氨水-氯化铵分离铁、铝氧化物前, 加入三氯化铁溶液, 使磷酸盐生成磷酸铁沉淀而除去。

注 3: 钙黄绿素-酚酞指示剂和酸性络蓝 K-萘酚绿 B 指示剂加到被测试样溶液中的量, 前者呈黄绿色萤光, 后者呈淡红色为宜。

注 4: 三乙醇胺不宜多加, 否则滴定到终点时, 萤光不易消失, 也不可以用氢氧化钠溶液代替氢氧化钾溶液, 因为钠盐与钙黄绿素产生微弱萤光。

注 5: 滴定近终点时, 应充分搅拌, 使被氢氧化镁沉淀吸附的钙离子能与 EDTA 充分络合。

注 6: 在紫外灯照射和黑色背景下, 使用钙黄绿素指示剂, 依靠萤光消失来指示终点, 可在有色或浑浊的溶液中滴定钙离子, 而且可允许 50 倍量的镁离子存在而不干扰测定。

注 7: 当污垢中磷酸钙含量大于 40% 以上, 可用硼砂缓冲溶液 (pH=10) 沉淀铁、铝混合氧化物, 防止磷酸铵镁沉淀。钙可不经分离直接稀释后用 EDTA 滴定。

9.1.3.3 氧化镁的测定

准确移取 25 mL 试液 B 于 250 mL 锥形瓶中, 用水稀至 100 mL, 加入 0.2 mL~0.4 mL 硫代乙醇酸 (若氧化锌含量高可适当多加, 但加得过多, 结果偏低), 1 mL 酒石酸钾钠溶液, 3 mL 三乙醇胺溶液和 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液, 混匀。加入少许酸性络蓝 K-萘酚绿 B 指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定将近终点时, 滴定速度放慢, 至溶液由红色转变为纯蓝色 (不带红色) 为终点。

同时作空白试验。

9.1.4 结果计算

污垢和腐蚀产物中氧化钙含量以质量分数 w_7 计, 数值以 % 表示, 按式 (8) 计算:

$$w_7 = \frac{\frac{(V-V_1)}{1000} cM}{m(1-w)50/250 \times 25/250} \times 100 \dots \dots \dots (8)$$

式中:

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V ——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V_1 ——滴定空白时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

m ——试料质量的数值, 单位为克 (g);

w ——试样水分的质量分数, 数值以 % 表示;

M ——氧化钙的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=56.08$)。

污垢和腐蚀产物中氧化镁含量以质量分数 w_8 计, 数值以 % 表示, 按式 (9) 计算:

$$w_8 = \frac{[V_1 - V'_1 - (V - V')] cM}{m(1-w)50/250 \times 25/250} \times 100 \dots \dots \dots (9)$$

式中:

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V_1 ——滴定钙、镁含量时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V'_1 ——滴定钙、镁含量空白时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V ——滴定氧化钙时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V' ——滴定氧化钙空白时消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升 (mL);

m ——试料质量的数值, 单位为克 (g);

w ——试样水分的质量分数, 数值以 % 表示;

M ——氧化镁的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=40.31$)。

9.1.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值当氧化钙的含量为1%~3%时两个结果的差值不大于0.1%；当氧化钙的含量为3%~25%时两个结果的差值不大于0.60%。当氧化镁的含量为0%~1%时两个结果的差值不大于0.02%；当氧化镁的含量为1%~5%时两个结果的差值不大于0.34%。

9.2 原子吸收法

9.2.1 方法提要

垢样经盐酸、高氯酸消化后,用热水溶解。添加锶或镧液配成适当浓度的试液。以钙、镁空心阴极灯为光源,在选定最佳仪器测试条件下,测定试液蒸汽对422.7 nm和285.2 nm波长的吸光度。根据在相同条件下确立的钙、镁标准曲线,计算出试样中钙、镁含量。

9.2.2 试剂和材料

9.2.2.1 盐酸溶液:1+100。

9.2.2.2 盐酸溶液:1+1。

9.2.2.3 钙标准储备液:1 mL含有1 mg CaO。

称取在110℃烘干过的碳酸钙1.784 8 g(精确至0.000 1 g),加(1+1)盐酸溶液30 mL,煮沸冷却后,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.4 钙标准溶液:1 mL含有50 μg CaO。

移取5 mL上述钙标准储备液至100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

9.2.2.5 镁标准储备液:1 mL含有100 μg MgO。

称取在950℃灼烧过的氧化镁0.100 0 g(精确至0.000 1 g),用(1+1)盐酸溶液5 mL溶解,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.6 镁标准溶液:1 mL含有5 μg MgO。

移取5 mL上述镁标准储备液至100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

9.2.2.7 氯化锶溶液:1 mL含有50 μg Sr。

称取152.2 g六水氯化锶,溶于水,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.8 氯化镧溶液:1 mL含有2 mg La。

称取23.4 g三氧化二镧(La_2O_3),加50 mL水,缓慢加入25 mL浓盐酸,使其溶解,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.9 氧化钙系列标准溶液的配制

在一组5个50 mL的容量瓶中,按表1所示加入钙标准溶液,并在每个容量瓶用移液管分别添加5.0 mL锶或镧溶液,用(1+100)盐酸溶液稀释至刻度,摇匀。

9.2.2.10 氧化镁系列标准溶液的配制

在另一组5个50 mL的容量瓶中,按表1所示加入镁标准溶液,并在每个容量瓶用移液管分别添加5.0 mL锶或镧溶液,用(1+100)盐酸溶液稀释至刻度,摇匀。

表 1

氧化钙系列标准		氧化镁系列标准	
氧化钙标准液体积 mL	溶液中氧化钙浓度 μg/mL	氧化镁标准液体积 mL	溶液中氧化镁浓度 μg/mL
0	0(空白)	0	空白
1	1	1	0.1
2	2	2	0.2
3	3	3	0.3
4	4	4	0.4

9.2.3 仪器、设备

一般实验室仪器和

9.2.3.1 原子吸收分光光度计。

9.2.3.2 溶解乙炔气钢瓶。

9.2.3.3 空气压缩机;具有 $4.903\ 3 \times 10^5$ Pa 压力以上的无油空压机。

9.2.4 分析步骤

9.2.4.1 校准曲线的绘制

按操作所需最佳条件,调好仪器。测钙时,调节波长为 422.7 nm;测镁时,调节波长为 285.2 nm。

将一组氧化钙系列标准或氧化镁系列标准连续吸入火焰。以空白调零。每个溶液测定两次吸光度。吸液速度应始终保持恒定。每次测定后吸水通过燃烧器,进行洗涤。然后分别以每毫升系列标准溶液中含氧化钙或氧化镁的微克(μg)数作横坐标,以相应的吸光度为纵坐标作图。

9.2.4.2 测定

移取适量体积的试液 A 于 50 mL 容量瓶中,加 5.0 mL 锶或镧溶液,用(1+100)盐酸溶液稀释至刻度,混匀。使用钙灯和镁灯,分别在 422.7 nm(钙)或 285.2 nm(镁)波长处,调节灯电流,狭缝宽度和负高压。调节乙炔和空气的压力与流速,确定火焰状态。以空白调零进行两次吸光度的测定。

同时作空白试验。

9.2.5 结果计算

污垢和腐蚀产物中氧化钙或氧化镁含量以质量分数 w_9 计,数值以%表示,按式(10)计算:

$$w_9 = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \times 50 \times 10^{-6}}{m(1-w)V/250} \times 100$$

$$= \frac{(\rho_2 - \rho_1) \times 1.25}{m(1-w)V} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

ρ_2 ——从标准曲线查得的样品溶液的氧化钙或氧化镁量的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

ρ_1 ——从标准曲线查得的空白溶液的氧化钙或氧化镁量的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

V ——吸取试液 A 体积的数值,单位为毫升(mL);

w ——试样水分的质量分数,数值以%表示。

10 氧化铜的测定

10.1 分光光度法

10.1.1 方法提要

在碱性缓冲溶液中(pH9.0~pH9.5),两价铜离子与双环己酮草酰二腂生成蓝色络合物,于波长 600 nm 处,测定其吸光度。三价铁、铝均对本测定有干扰,可用氨水-氯化铵溶液分离铁、铝后测定。

10.1.2 试剂和材料

10.1.2.1 氨水溶液:1+1。

10.1.2.2 硝酸溶液:1+3。

10.1.2.3 盐酸溶液:1+1。

10.1.2.4 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=9.0)。

称取 11 g 氯化铵溶于含有 14 mL 氨水的 1 000 mL 水中。

10.1.2.5 双环己酮草酰二腂(BCO):0.5 g/L。

称取 0.5 g BCO 置于烧杯中,先用玻璃棒压碎,加入 40 mL 乙醇,搅拌,再加入 40 mL 热水(80℃左右)溶解后稀释至 1 000 mL,摇匀,溶液若混浊则需过滤。

10.1.2.6 铜标准溶液:1 mL 含 0.01 mg 铜。

准确称取 0.01 g(精确到 0.2 mg)光谱纯铜片加入 10 mL 硝酸溶液,低温加热溶解,赶尽氮的氧化物,冷却,移到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。

10.1.3 仪器、设备

一般实验室仪器和

分光光度计:带有厚度为 3 cm 的吸收池。

10.1.4 分析步骤

10.1.4.1 校准曲线的绘制

移取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL 铜标准溶液于 50 mL 容量瓶中,分别加入 15 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液,20 mL BCO 溶液,用水稀释至刻度,摇匀,静置 5 min 后,在分光光度计上,以试剂空白为参比溶液,在 600 nm 波长处,用 3 cm 比色皿测定吸光度,以铜量(mg)为横坐标,其相应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

10.1.4.2 测定

移取 10.00 mL 试液 B 两份,置于 50 mL 容量瓶中。分别用盐酸溶液或氨水溶液调节溶液 pH=9.0 左右。加 15 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液,在一份中加入 20 mL BCO 溶液,另一份不加,作参比溶液,用水稀释至刻度,摇匀,静置 5 min 后在分光光度计上,以试剂空白为参比溶液,于 600 nm 波长处,用 3 cm 比色皿测定吸光度。

10.1.5 结果计算

污垢和腐蚀产物中氧化铜含量以质量分数 w_{10} 计,数值以 % 表示,按式(11)计算:

$$w_{10} = \frac{m_1 \times 1.251}{1000m(1-w)50/250 \times 10/250} \times 100 \quad \text{..... (11)}$$

式中:

m_1 ——从标准曲线上查得的铜的量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w ——试样水分的质量分数,数值以 % 表示;

1.251——铜换算为氧化铜的换算因数。

10.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值当氧化铜的含量为 0.04%~0.12% 时两个结果的差值不大于 0.007 8%。

10.2 原子吸收法

按 GB/T 14638.2 规定操作。