

附件 1:

ICS 号

中国标准文献分类号

团体标准

团体标准编号

代替的团体标准编号

锅炉用水和冷却水水质检测 自动间断化学分析法

Water quality for boiler and cooling system—Discontinuous determination
by Auto Discrete Analysis

XXXX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

广东省特种设备行业协会 发布

目录

前 言.....	III
1 范围.....	4
2 规范性引用文件.....	4
3 术语和定义.....	4
4 方法概要.....	4
5 试剂或材料.....	4
6 仪器准备.....	6
7 样品检测.....	7
8 结果计算.....	8
9 允许差.....	8
10 干扰与消除.....	9
附录 A 玻璃电极的使用与维护.....	10
附录 B 不同温度下的标准溶液的电导率和 pH.....	11

前 言

本标准由广东省特种设备行业协会提出并归口。

本标准按照GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的规定编制。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准负责起草单位：广东省特种设备检测研究院东莞检测院、广东省特种设备检测研究院惠州检测院、长春星锐智能化科技有限公司、广东丰尔科技有限公司。

本标准主要起草人：

本标准为首次制定。

锅炉用水和冷却水水质检测 自动间断化学分析法

1 范围

本标准适用于锅炉用水和冷却水中的硬度、浊度、电导率、氯离子、铁、磷酸根、酚酞碱度、全碱度、pH等单项或多个项目的自动间断分析测定。

本标准适用的测定范围为：硬度：2-40mmol/L，浊度：0.1-400FTU，电导率：10-10000 μ s/cm，pH：0-14；氯离子：5-50mg/L，铁：0.1-10mg/L，磷酸根：1-50mg/L，酚酞碱度：0.5-5.0mmol/L，全碱度：0.75 -10.5mmol/L。

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，仅所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 12151 锅炉用水和冷却水分析方法 浊度的测定（福马肼浊度）

GB/T 14416-2010 《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

GB/T601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 实验室用水规格和试验方法

GB/T 6904 工业循环冷却水及锅炉用中水 pH的测定

GB/T 6907-2005 《水样的采集方法》

GB/T 6908 锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定

GB/T 6913 锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 自动间断化学分析

自动间断化学分析是一种自动化的化学分析法，通过集成自动进样系统和光度分析、电化学分析等功能，模拟人工检测过程，自动完成多样品多参数的分析检测。

4 方法概要

硬度、氯离子、铁、碱度、磷酸根采用分光光度法，通过自动微量进样系统，将样品、试剂和显色剂定量加入比色皿中进行显色反应，经光度系统检测吸光度，利用待测组分（或待测项目对应组分）含量与吸光度的关系（符合比尔朗伯定律），计算得到待测项目的结果。浊度采用分光光度法在660nm处测定。

5 试剂或材料

除非另有规定，本标准所用试剂均为分析纯，标准溶液标定或直接配制所用试剂为工作基准试剂。实验用水应符合GB/T 6682 二级水的规定。将二级试剂水以3mL/min流速经0.15 μm的微孔滤膜，制备无浊度水。

5.1 钼酸盐储备液：40g/L

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。该溶液可稳定放置一周。

5.2 硫酸储备液

将浓硫酸14mL缓慢加入到约70mL水中，冷却，移入到100mL容量瓶中，加水至刻度。

5.3 酒石酸锑钾储备液

将0.3g酒石酸锑钾溶解在水中，移入100mL容量瓶中，加水至刻度。贮存在棕色瓶中，4° C保存，此溶液可稳定放置一个月。

将50mL硫酸储备液（5.2）与15mL钼酸盐储备液（5.1）混合均匀，放置冷却后加入5mL的酒石酸锑钾储备液（5.3），充分混合后移入到试剂瓶中。该混合溶液作为磷酸根测定试剂I（R1）。

5.4 抗坏血酸溶液：9g/L

0.9g抗坏血酸溶解在100mL水中，转移到棕色试剂瓶中，在冰箱中可稳定放置一周。该溶液作为磷酸根测定试剂II（R2）。

5.5 磷酸根标准储备液：1000mg/L

称取4.395g磷酸二氢钾，溶解到适量水中，加水定容至1L。或采用市售标准溶液。

5.6 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。该溶液使用当天配制。

5.7 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。该溶液使用当天配制。

5.8 过硫酸钾溶液：40g/L

称取20g过硫酸钾，精确至0.5g，溶于500mL水中，摇匀，贮存于棕色瓶中。该溶液有效期为1个月。

5.9 盐酸：2+1

5.10 盐酸羟胺溶液：100g/L

溶解10g盐酸羟胺（NH₂OH·H₂O）于适量水中并稀释至100mL，该溶液可稳定放置一周。该溶液作为铁测定的试剂I（R1）

5.11 乙酸缓冲溶液

溶解40g乙酸铵（CH₃COONH₄）和50mL冰乙酸于适量水中并稀释至100mL。

5.12 1,10-菲罗啉溶液：5g/L

称量0.5g 1,10-菲罗啉盐酸盐（C₁₂H₉ClN₂·H₂O），溶解于适量水中并稀释至100mL；或将0.42g 1,10-菲罗啉（C₁₂H₈N₂·H₂O）溶于含有两滴盐酸的100mL水中。此溶液置于棕色瓶中并于暗处保存，可稳定放置一周。

将乙酸缓冲溶液（5.11）100mL和1,10-菲罗啉溶液（5.12）100mL混合均匀，作为铁测定的试剂II（R2）。

5.13 铁[Fe²⁺]标准储备溶液：100mg/L

称取100.0 mg铁（纯度99.99%），精确至0.1 mg，置于100mL烧杯中，加20mL水、5mL盐酸，缓慢加热使之溶解。冷却后定量转移到1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液贮存于耐腐蚀玻璃或塑料瓶中，可稳定放置一个月。也可按GB/T 602的规定进行配制，或采用市售标准溶液。

5.14 铁[Fe²⁺]标准溶液 I：10mg/L

移取10mL铁标准储备液于100mL容量瓶中，加入1mL盐酸，用水稀释至刻度。该溶液使用当天配制。

5.15 铁[Fe²⁺]标准溶液 II：1mg/L

移取10mL铁标准溶液 I 于100mL容量瓶中，加入1mL盐酸溶液，用水稀释至刻度。该溶液使用当天配制。

5.16 间硝基苯酚溶液：3g/L

称取3.0 g间硝基苯酚，溶于适量水中，定容至1L。

5.17 碳酸钠标准储备溶液：酚酞碱度=100mmol/L

准确称取在250℃下烘干4 h的优级纯或工作基准无水碳酸钠1.060g，溶于适量水中，定容至100mL。

5.18 碳酸钠标准溶液：酚酞碱度=10mmol/L

移取碳酸钠标准储备溶液25mL，用水稀释至250mL。该溶液使用当天配制。

5.19 pH=3.1 缓冲溶液

称取2.55 g邻苯二甲酸氢钾溶于适量水中，加入43mL浓度为0.1mol/L的盐酸，用水稀释至500mL，再用0.1mol/L的盐酸调节溶液的pH值为3.1±0.05。

5.20 甲基橙溶液：0.125g/L

0.125g甲基橙溶于适量70℃的水中，冷却后用水定容至1L。

5.21 氢氧化钠标准储备溶液：50mmol/L

称取2.0g 氢氧化钠，用水溶解，定容至100mL，用浓度为0.5mol/L的硫酸标准溶液标定，准确稀释成浓度为50mmol/L的储备液。

5.22 碱度标准储备溶液：总碱度 150mmol/L

准确称取在250℃下烘干4h的碳酸钠0.530g，溶于氢氧化钠标准储备液（5.21）中，并用该储备液定容至100mL。

5.23 碱度标准溶液：总碱度 15mmol/L

取碱度标准储备溶液（5.22）25mL，用水稀释至250mL。

5.24 福尔马肼浊度标准贮备液：400FTU

称取10.00g±0.01g六次甲基四胺，用水溶解，溶解至100mL，此为溶液A；称取1.000g±0.001g硫酸联胺，用水溶解，稀释至100mL，此为溶液B；移取5mL溶液A和5mL溶液B，混匀，在25℃下放置24h，然后用水稀释至100mL。该溶液在25℃±3℃下于阴暗处贮存，稳定期30d。也可购买市售浊度标准溶液。

5.25 pH=10.0 缓冲溶液

将硼酸溶解于水中，用水定容至1000mL，用1mol/L 氢氧化钠溶液或盐酸调节pH至10.0。

5.26 钙镁试剂储备液

将钙镁试剂1.5g溶解到1000mL水中，混合约30分钟，用滤纸过滤。

将10mL钙镁试剂储备液加入到40mL乙醇（95%）中，用pH=10.0缓冲液（5.25）定容至100mL。该溶液为硬度测定试剂I（R1）。该溶液使用当天配制。

将1.35g 乙二胺四乙酸二钠镁溶解在缓冲液（5.25）中，并用缓冲液（5.25）定容至1000mL。该溶液为硬度测定试剂II（R2）。

5.27 硬度标准储备液：100mmol/L（以Ca²⁺计）

准确称取10.000g优级纯或工作基准无水碳酸钙，溶解在50mL 盐酸（1+1）中，用水定容至1000mL。

6 仪器准备

6.1 仪器

自动间断化学分析仪，包含进样系统、测量系统和数据处理系统，测量系统应具备光度测量功能和电导率、pH测量功能。

光度测量系统应具备或可调节至检测方法所需波长：380nm、400nm、480nm、510nm、550nm、630nm、660nm、880nm，波长分辨率应优于±1nm。

电导电极，测量范围：1μs/cm -10000μs/cm，分辨率不低于0.1μs/cm

复合玻璃电极，测量范围：0-14，分辨率不低于0.05pH

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。测量池材质应耐酸碱，以保证检测结果不受影响。

6.2 仪器准备

6.2.1 仪器状态

接通仪器电源，对仪器各部分功能进行检查，确认仪器状态是否正常。

6.2.2 测量池准备

检查测量池洁净情况，如有脏污，应用合适的溶剂进行清洗和干燥。具备测量池状态自动检测和清洗功能的仪器，可由仪器自动检查判定测量池状态。

6.2.3 电极准备

检查所有电极，确保状态正常且符合检测需求。电极的检查与维护方法可参照附录A。

6.2.4 试剂准备

检查并确保试剂种类、余量和有效期符合检测需求。

6.2.5 仪器参数设置

硬度、酚酞碱度、总碱度、氯离子、磷酸根和铁的检测参数设置可参考表1。

表1 光度检测条件设置

检测项目	检测范围	样品体积, μL	R1 体积及反应时间	R2 体积及反应时间	检测波长, nm
硬度	4-40 mmol/L	40	220 μL 50s	400 μL 120s	510
氯离子	5-50 mg/L	150	550 μL 200s	—	480
铁	0.1-1mg/L	600	40 μL 100s	80 μL 200s	510
	1-10mg/L	300	100 μL 100s	200 μL 200s	
磷酸根	1-10mg/L	150	160 μL 50s	400 μL 300s	880
	5-50mg/L	90	160 μL 50s	470 μL 300s	
酚酞碱度	0.5-5mmol/L	60	440 μL 60s	100 μL 120s	410
总碱度	0.75-10.5mmol/L	70	200 μL 60s	430 μL 120s	550

7 样品检测

7.1 样品准备

将水样摇匀，取适量待测水样，放置到样品架上。

浑浊的、有颜色的样品，应按照待测项目检测标准要求，对水样进行预处理。

固体、高浓度液体样品，应按照相关标准要求处理，制成合适的待测溶液后再按照水样样品进行测定。

7.2 制作工作曲线和电极校准

配制标准工作溶液按照仪器工作曲线测建要求，设置稀释倍数或配制一系列浓度标准溶液（可参考表2），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。

制作浊度工作曲线时，可按照表3，用移液管移取一定体积的福尔马肼浊度标准贮备液，用无浊度水稀释至100mL配制浊度标准溶液。该福尔马肼浊度标准溶液可稳定使用一周。

pH测定时，应根据待测样品的pH范围，选择合适的标准缓冲溶液进行校准，并定期做电极响应检查，具体操作可参考附录B。

表2 工作曲线设置表

待测项目	工作曲线标准溶液浓度设置	备注
硬度 (mmol/L)	0、5、10、20、30、40	或者采用 仪器自动 稀释功 能，设置 相应的稀 释倍数
酚酞碱度 (mmol/L)	0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0	
全碱度 (mmol/L)	0、0.75、1.5、3.0、4.5、6.0、7.5、9.0、10.5	
氯离子 (mg/L)	0、5、10、20、30、40、50	
磷酸根 (mg/L)	0、5、10、20、30、40、50	
	0、1、2、4、6、8、10	
铁 (mg/L)	0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0	
	0、1、2、4、6、8、10	

表3 福尔马肼浊度标准溶液配制

浊度标准贮备液的体积, mL	0	1.25	2.50	3.75	5.00	7.50	10.00	12.50
标准溶液的浊度, NTU	0	5	10	15	20	30	40	50

7.3 测定

7.3.1 按照仪器操作要求，设置样品编号、检测项目和检测方法等。

7.3.2 启动测定，记录结果。

如果待测项目的检测结果超过测量范围上限，可以设置减少取样量，或者手动稀释后重新测定。

8 结果计算

仪器具有自动计算功能的，可采用仪器处理后的结果；没有计算功能的，应按照仪器绘制的工作曲线和测得的吸光度数值，手工计算检测结果。

磷酸根、铁、氯离子的检测结果以mg/L（毫克每升）表示；硬度、全碱度、酚酞碱度以mmol/L（毫摩尔每升）表示；电导率以 $\mu\text{S}/\text{cm}$ （微西门子每厘米）表示；浊度以NTU或FTU（视标准曲线单位而定）表示。

硬度、全碱度、酚酞碱度均以一价离子为计量基准单位。

9 允许差

每个样品至少做两次平行测定，取平行测定结果的算术平均值作为检测结果，各指标的平行测定结果的绝对差值或相对偏差不应超过表1规定：

表1 项目允许差

项目	检测结果范围	允许差
磷酸根	<10.00mg/L	≤0.50mg/L
	≥10.00mg/L	≤1.00mg/L
铁	——	≤0.5% ¹
硬度	——	≤0.05mmol/L
氯离子	——	≤1.0mg/L
全碱度	——	≤0.05mmol/L
酚酞碱度	——	≤0.05mmol/L
浊度	<10.0FTU	≤0.2FTU
	10FTU-50FTU	≤0.5FTU
	>50FTU	≤2FTU
电导率	>1000 μ S/cm	≤10 μ S/cm
	≤1000 μ S/cm	≤5 μ S/cm
pH	——	≤0.05

注：1.指平行测定结果算术平均值的0.5%。

10 干扰与消除

- 10.1 取样检测前应摇匀水样，等待气泡消失后，再取适量水样注入样品管中进行检测。
- 10.2 浊度测量时，若水样色度较大，将测定后的水样通过慢速定量滤纸或孔径为 2 μ m-5 μ m 的玻璃砂芯漏斗过滤，再测定过滤后的水样。原水样测定值减去过滤后的水样测定值即为被测水样的浊度。
- 10.3 测量电导率时，如样品温度与检测要求不同，应对检测结果进行温度补偿，温度计或温度探头的测定精度应优于±0.5℃。
- 10.4 测定锅水 pH 时，应选用适合碱性条件的 pH 电极，以减少误差。
- 10.5 虽然仪器具有自动稀释功能，但是由于取样量很少，对于高浓度样品，仍然建议采取人工预稀释后再测定。

附录A 玻璃电极的使用与维护

(资料性附录)

本标准采用的玻璃电极为适合碱性条件下进行 pH 测定的复合电极。其使用和维护可参照本附录的内容。

A.1 新电极处理

新电极在使用前须在水中浸泡 24 h 以上，使用后应立即清洗并浸于水中保存。若玻璃电极表面污染，可先用肥皂或洗涤剂洗。然后用水淋洗几次，再浸入盐酸 (1+9) 溶液中，以除去污物。最后用水洗净，浸入水中备用。

特殊电极应按照电极使用说明进行维护处理和保存。一般应浸泡在电极填充液中保存。

A.2 污染的电极

可用沾有四氯化碳或乙醚的棉花轻轻擦净电极头部，如发现敏感膜外壁有微锈，可将电极浸泡在 5% ~ 10% 盐酸中，待锈消除后用 I 级试剂水反复冲洗干净后再用，但不可浸泡在浓酸中，以防敏感薄膜严重脱水报废。

A.3 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 倍的稀溶液中数小时。贮存时把电极上端的注入口和下端的出口塞紧，使用时则开启。应经常注意从注入口注入饱和氯化钾溶液至一定液位。

A.4 电极校正

按待测样品的 pH 范围，选择或别制备两种以上标准缓冲溶液，使其中一种的 pH 大于并接近试样的 pH，另一种小于并接近试样的 pH。调节 pH 计温度补偿至所测试样温度值，依次校正标准缓冲溶液在该温度下的 pH。重复校正直到其读数与标准缓冲溶液的 pH 相差不超过 0.02 pH 单位。

A.5 电极响应要求

电极在零点电位时 pH 约为 7，在 pH 为 7.00 的缓冲溶液中测得的电位值应在 -30mv 至 30mv 之间。25℃ 时，在 pH4-9 范围内，电极斜率应在 -55mv/pH 至 -59mv/pH 之间。

附录 B 不同温度下的标准溶液的电导率和 pH
(资料性附录)

B.1 标准溶液的电导率

B.1.1 氯化钾标准溶液在不同温度下的电导率如表B.1所示。

表B.1 氯化钾标准溶液的电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

溶液浓度/ (mol/L)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	电导率/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	0	65176
	18	97838
	25	111342
0.1	0	7138
	18	11167
	25	12856
0.01	0	773.6
	18	1220.5
	25	1408.8
0.001	25	146.96
1×10^{-4}	25	14.89
1×10^{-5}	25	1.4985
1×10^{-6}	25	1.4985×10^{-1}
注1: 此表中的电导率已将氯化钾标准溶液配制时所用试剂水的电导率扣除。		
注2: 如使用市售氯化钾标准溶液, 则使用其相应的电导率值。		

B.1.2 各种标准氯化钾溶液的配制方法如下。

B.1.2.1 氯化钾标准溶液: $c(\text{KCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$

称取在 105°C 干燥 2 h 的优级纯氯化钾 (或基准试剂) 7.455g, 用新制备二级试剂水 ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) 溶解

后，移入 1L 容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。转移至聚乙烯塑料瓶（或硬质玻璃瓶）中密封保存。或使用市售标准溶液。

B.1.2.2 氯化钾标准溶液：c (KCl)=0.01 mol/L

称取在 105℃干燥 2 h 的优级纯氯化钾（或基准试剂）0.7455g，用新制备的 II 级试剂水（20±2℃）溶解后，移入 1L 容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。转移至聚乙烯塑料瓶（或硬质玻璃瓶）中密封保存。或使用市售标准溶液。

B.1.2.3 氯化钾标准溶液：c (KCl) =0.001mol/L。

移取 0.01 mol/L 氯化钾标准溶液（5.28）100 mL 至 1L 容量瓶中，用新制备的 I 级试剂水在（20±2）℃稀释至刻度，混匀。转移至聚乙烯塑料瓶（或硬质玻璃瓶）中密封保存。

B.1.2.4 氯化钾标准溶液：c (KCl) =1×10⁻⁴mol/L。

在（20±2）℃移动 0.01mol/L 氯化钾标准溶液（5.28）10mL 至 1L 容量瓶中，用新制备的 I 级试剂水稀释定容至刻度，混匀。转移至聚乙烯塑料瓶（或硬质玻璃瓶）中密封保存。

B.2 标准缓冲溶液的 pH 值

B.2.1 不同温度时各标准缓冲溶液的 pH 值见表 B.2。

表 B.2 标准缓冲溶液 pH 值

温度 , °C	草酸盐标 准缓冲溶 液	苯二甲酸 盐标准缓 冲溶液	酒石酸盐 标准缓冲 溶液	磷酸盐标 准缓冲溶 液	硼酸盐标 准缓冲溶 液	氢氧化钙 标准缓冲 溶液
0	1.67	4.00	-	6.98	9.46	13.42
5	1.67	4.00	-	6.95	9.39	13.21
10	1.67	4.00	-	6.92	9.33	13.00
15	1.67	4.00	-	6.90	9.28	12.81
20	1.68	4.00	-	6.88	9.23	12.63
25	1.68	4.01	3.56	6.86	9.18	12.45
30	1.69	4.01	3.55	6.85	9.14	12.29
35	1.69	4.02	3.55	6.84	9.11	12.13
40	1.69	4.04	3.55	6.84	9.07	11.98

B.2.2 各种标准 pH 缓冲溶液的配制方法如下。

B.2.2.1 草酸盐标准缓冲溶液： $c[\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 12.61g 四草酸钾溶于无二氧化碳的水中，稀释至 100mL。

B.2.2.2 酒石酸盐标准缓冲溶液：饱和溶液

在 25°C 下，用无二氧化碳的水溶解过量的(约 75g /L)酒石酸氢钾并剧烈振摇。

B.2.2.3 苯二甲酸盐标准缓冲溶液： $c(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{HCO}_2\text{K}) = 0.05 \text{ mol/L}$

称取 10.24g 预先于(110±5)°C 干燥 1h 的苯二甲酸氢钾，溶于无二氧化碳的水中，稀释至 100mL 。

B.2.2.4 磷酸盐标准缓冲溶液： $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$ 或 $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$

称取在(120±10)°C 干燥 2h 的 3.39g 磷酸二氢钾和 3.53g 磷酸氢二钠溶于无二氧化碳的水中，稀释至 100mL。

B.2.2.5 硼酸盐标准缓冲溶液： $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.01 \text{ mol/L}$

称取 3.80g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，溶于无二氧化碳的水中，稀释至 100mL。

B.2.2.6 氢氧化钙标准缓冲溶液：饱和溶液。

在 25°C 时，用无二氧化碳的水制备氢氧化钙饱和溶液。存放时应防止空气中二氧化碳进入。一旦出现混浊，应重新配制。