

中华人民共和国国家标准

锅炉用水和冷却水分析方法 硫化氢的测定 分光光度法

GB/T 14425—93

Analysis of water used in boiler and cooling system—
Determination of sulfurated hydrogen—Spectrophotometry

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定水中硫化氢的分光光度法。

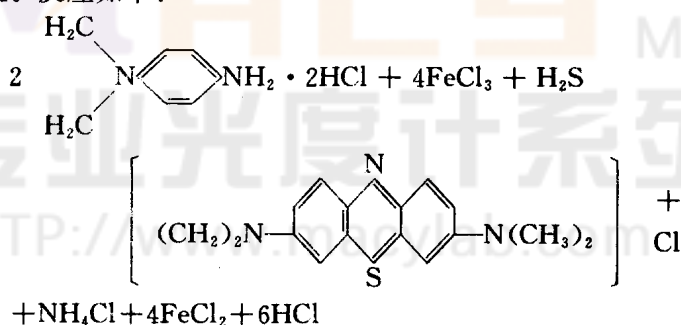
本标准适用于天然水、炉水和冷却水中硫化氢的测定。适用范围：0.1~1.6 mg/L。

2 引用标准

GB 6903 锅炉用水和冷却水分析方法 通则

3 方法概要

在酸性溶液中，在三氯化铁存在下，硫化氢与N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐反应生成蓝色的亚甲基蓝。反应如下：



颜色深度与水中硫化氢含量成正比。

本法在氧化-还原性物质存在时有干扰，亚硫酸根、硫代硫酸根 10 mg/L 以上有干扰，硫氰酸根少量也有干扰。三价铁离子的干扰，加磷酸氢二胺可消除。

4 试剂

4.1 0.1 mol/L 碘溶液：取 12.7 g 碘和 45 g 碘化钾共同溶于约 300 mL II 试剂水中，加水至 1 L，保存在茶色试剂瓶中。

4.2 10% m/V 碘化钾溶液。

4.3 硫酸溶液(1+1)。

4.4 硫酸溶液(1+4)。

4.5 盐酸溶液(1+1)。

4.6 10%三氯化铁溶液(质/容)。

4.7 40%磷酸氢二胺溶液(质/容)。

4.8 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐贮备溶液:3.1 g N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐溶于 80 mL 硫酸(1+1)中,加Ⅰ级试剂水至 100 mL。使用期不超过 1 个月。

4.9 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐工作溶液:取 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐贮备溶液 25 mL,加硫酸(1+1)至 100 mL。使用时配制。

4.10 1%淀粉指示剂:取 1 g 可溶性淀粉于 10 mL Ⅰ级试剂水中,搅匀。一面搅拌一面加入 90 mL 沸水中,煮沸 1 min 使用时配制。

4.11 硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定。

4.11.1 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液:称取 24.89 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于 1 L 新煮沸冷却的Ⅰ级试剂水中,加入 0.1 g 碳酸钠摇匀,将溶液保存于棕色试剂瓶中,静止数日后标定。

4.11.2 称取于 120℃下烘干 2 h 冷却的重铬酸钾 0.1 g~0.15 g(称准至 0.1 mg)三份,分别置于 400~500 mL 碘量瓶中,用 20~30 mL Ⅰ级试剂水溶解。

4.11.3 加入 10 mL 碘化钾溶液,10 mL 硫酸(1+4)溶液,盖上玻璃塞,置于暗处静置 5 min。

4.11.4 用Ⅰ级试剂水冲洗玻璃塞及碘量瓶内壁,并稀至 200 mL 左右,立即用硫代硫酸钠溶液滴定游离出的碘,至溶液呈淡黄绿色时,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至溶液呈亮绿色,记录所用硫代硫酸钠的总量。

硫代硫酸钠标准溶液浓度按式(1)计算:

$$M = \frac{m \times 1000}{\frac{1}{6} 294.18 \cdot a} \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——重铬酸钾质量, g;

$\frac{1}{6} 294.18$ ——1 mol $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量;

a ——所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL。

4.12 硫化钠标准溶液(1 mL 相当于 0.01 mg H_2S)的配制及标定:

4.12.1 硫化钠贮备溶液的配制:称取硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 7.6 g,用少量水冲洗其表面,在滤纸上吸去水分,溶于新煮沸冷却的Ⅰ级试剂水中,移入 1 L 容量瓶。用水稀至刻度,使用时标定。

4.12.2 硫化钠贮备液的标定:吸取 20.00 mL 0.1 mol/L 碘溶液注入 300 mL 碘量瓶中,加 0.5 mL 盐酸(1+1),加 20.00 mL 硫化钠贮备液(吸量管尖端插入已酸化的碘溶液中),立即密闭,振荡混合,放置数分钟。用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴至蓝色消失为止,记录所消耗的体积 a (mL)。另取 20.00 mL 0.1 mol/L 碘溶液于 300 mL 碘量瓶中,加 0.2 mL 盐酸(1+1),同样用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定。记录空白试验所消耗的体积 b (mL)。

硫化钠标准溶液浓度 c 按下式(2)计算:

$$c = (b - a)f \times \frac{1}{20} \times 1.7 \dots\dots\dots(2)$$

式中: a ——标定时硫代硫酸钠标准溶液所消耗体积, mL;

b ——空白试验硫代硫酸钠标准溶液所消耗的体积, mL;

1.7——0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液 1 mL 相当硫化氢的量, mg。

f ——0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液的因数。

4.12.3 硫化钠工作溶液(1 mL 相当于 0.01 mg H_2S)的配制:根据标定浓度,吸取一定体积硫化钠贮备液于 200 mL 容量瓶中,加新煮沸冷却的Ⅰ级试剂水至刻度,溶液浓度由贮备液浓度计算。

5 仪器

- 5.1 分光光度计。
5.2 电水箱。
5.3 碘量瓶 400~500 mL。

6 分析步骤

6.1 工作曲线绘制：

6.1.1 根据待测水样硫化氢含量范围，按表 1 中所列数，分别把硫化钠工作溶液(1 mL 含 0.01 mg H₂S)，注入一组 50 mL 具塞比色管中。

表 1 硫化氢标准溶液配制

编 号	0	1	2	3	4	5	7	8
硫化钠工作溶液, mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	4.0	6.0	8.0
相当水中硫化氢含量, mg/L	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.8	1.2	1.6

6.1.2 分别加新煮沸冷却的 I 级试剂水约 40 mL，加 1 mL 硫酸(1+1)，用水稀释至刻度。

6.1.3 加 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐工作溶液 0.5 mL，振荡混合，加 1 mL 三氯化铁溶液，再振荡混合，放置 1 min。

6.1.4 加 1.5 mL 磷酸氢二胺溶液，振荡混匀后，放置 5 min。

6.1.5 以试剂空白作参比，在波长 670 nm 下测定显色液的吸光度，绘制工作曲线。

6.2 水样的测定

6.2.1 取样后立即用中速滤纸过滤，弃去最初约 50 mL 滤液；再取适量的滤液作为水样(含硫化氢量 0.005~0.08 mg)于具塞的 50 mL 比色管中，按 6.1.2 至 6.1.5 的操作步骤测定吸光度值(水样若需贮存时，将水样充满具塞的塑料瓶中，滴加 20% 氢氧化钠溶液至 pH 约为 12，立即加塞不留有气泡，保存于 0~10℃ 水箱中)。

6.2.2 从工作曲线查得水样中硫化氢的含量。

7 精密度

本方法的相对标准偏差 4.8%~10%。

附加说明：

本标准由中华人民共和国能源部科技司提出。

本标准由能源部西安热工研究所技术归口。

本标准由东北电力学院负责起草。

本标准主要起草人岳慧灵、王颖全、赵桂云。

本标准参照采用日本的 JIS 中 K0101—1979 锅炉用水中硫化物测定方法。