

中华人民共和国国家标准

锅炉用水和冷却水分析方法 亚硫酸盐的测定

GB/T 14426—93

Analysis of water used in boiler and cooling system—
Determination of sulfite

1 主题内容与适用范围

本标准规定了天然水、炉水、给水及冷却水中亚硫酸盐的测定方法。
本标准适用于天然水、炉水、给水及冷却水中亚硫酸盐的测定。

2 引用标准

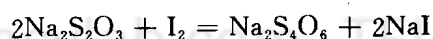
GB 6903 锅炉用水和冷却水分析方法 通则

3 碘量法测定亚硫酸盐

本方法测定范围为大于 2 mg SO₃²⁻/L。

3.1 方法概要

本法根据在酸性溶液中亚硫酸盐与碘进行氧化-还原反应,过量的碘以硫代硫酸钠标准溶液滴定。
其反应式为:



3.2 试剂

3.2.1 重铬酸钾(固体 G. R. 级)

3.2.2 0.1 mol/L 碘溶液:称取 12.70 g 碘,迅速移入盛有 25 g 碘化钾及 50 mL I 级试剂水的烧杯中,溶解后转入 1 L 棕色容量瓶中,然后用试剂水稀释到刻度。

3.2.3 0.01 mol/L 碘溶液:吸取 10.00 mL 0.1 mol/L 碘溶液,注入 100 mL 容量瓶中,加 I 级试剂水至刻度。

3.2.4 10% (m/V) 碘化钾溶液。

3.2.5 硫酸溶液(1+4)。

3.2.6 1% 淀粉溶液:取 1 g 可溶性淀粉于约 10 mL I 级试剂水中,搅匀,一面搅拌,一面加入 90 mL 沸水,煮沸 1 min。使用时配制。

3.2.7 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制及标定。

3.2.7.1 称取 24.89 g 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)溶于 1 L 新煮沸而冷却的 I 级试剂水中,加入 0.1 g 碳酸钠摇匀。移至棕色试剂瓶中,静止数日后标定。

3.2.7.2 称取在 200℃ 下烘干 2 h,冷却的重铬酸钾 0.1~0.15 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。

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

3.2.7.4 用试剂水淋洗玻璃塞及碘量瓶内壁,并稀释至 200 mL 左右,立即用硫代硫酸钠滴定游离出的碘,至溶液为淡黄绿色。加入 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至溶液呈现清晰的淡绿色为止,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:

$$M = \frac{W \times 1\,000}{\frac{1}{6} \times 294.18 \times a} \dots\dots\dots(1)$$

式中: M ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

W ——称取重铬酸钾的质量, g;

$\frac{1}{6} \times 294.18$ ——1 mol $\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$ 的质量;

a ——所消耗的硫代硫酸钠体积, mL。

3.2.8 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液:吸取 20.00 mL 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液,注入 200 mL 容量瓶中,加 I 级试剂水至刻度。此溶液不稳定,宜使用时配制。

3.2.9 氨基磺酸铵(固体)。

3.2.10 硫酸铵(固体)。

3.2.11 硫酸(1+360)。

3.2.12 氨水(1+150)。

3.2.13 冰乙酸。

3.3 仪器

3.3.1 取样器。

3.3.2 碘量瓶 400~500 mL。

3.4 分析步骤

3.4.1 按尽量减少和空气接触的原则,在取天然水时用具塞的玻璃瓶或塑料瓶在水面下 50 cm 深处取满水样,立即以塞塞紧。如取循环水或锅炉水,则用专用的取样器,当溢流约 10 倍体积之水样后关闭进出水样口的活塞或压紧夹。

3.4.2 将所取的 500 mL 水样,注入一干燥的棕色试剂瓶中,立即加 5.5 g 氨基磺酸铵和 3.5 g 硫酸铵,并用硫酸(1+360)或氨水(1+150)调节 pH 值为 5.4 备用¹⁾。

注:1) 要求取样后立即测定,如需存放,则水样应密封,并在低于 10℃ 的冰箱中保存。

3.4.3 吸取 0.1 或 0.01 mol/L 碘溶液 15 mL 注入碘量瓶中,注入上述水样 100 mL。用新煮沸并冷却了的 I 级试剂水稀释到 120 mL 左右,加入冰乙酸 5 mL,摇匀。置暗处静置 5 min。

3.4.4 用 0.1 或 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的碘,滴定至溶液呈淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液继续滴定至蓝色刚刚褪去。记录所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积 b (mL)。

3.4.5 按测定步骤同时做空白实验,记录消耗的体积为 a (mL)。

3.5 分析结果的计算

3.5.1 亚硫酸盐(SO_3^{2-})的浓度 X (mg/L)按式(2)计算:

$$X = \frac{(a - b)M \times 80 \times \frac{1}{2}}{V} \times 1\,000 \dots\dots\dots(2)$$

式中： a ——空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

b ——滴定水样所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

M ——硫代硫酸钠的浓度，mol/L；

V ——所取水样的体积，mL；

$80 \times \frac{1}{2}$ —— $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{SO}_3^{2-}$ 的质量。

3.5.2 换算成亚硫酸钠(Na_2SO_3)含量 Y (mg/L)按式(3)计算：

$$Y = 1.57 X \quad \dots\dots\dots(3)$$

3.6 精密度

亚硫酸盐含量在 3~60 mg/L 范围内一定浓度的水样，重复测定八次所得结果，其相对标准偏差小于 5%。

4 分光光度法测定亚硫酸盐

本方法测定范围为小于 $3 \text{ mgSO}_3^{2-}/\text{L}$ 。

4.1 方法概要

水样中亚硫酸根离子与四氯化汞钾反应生成极为稳定的配合物，再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用生成玫瑰紫色化合物。然后进行分光光度法测定。

4.2 试剂

4.2.1 0.04 mol/L 四氯化汞钾溶液：称取 1.086 g 氯化汞(HgCl_2)、0.066 g EDTA 和 6 g 氯化钾溶于 I 级试剂水中，并稀释到 1 L。此溶液一般可稳定 6 个月。如产生沉淀，不宜再用。

4.2.2 0.6% (m/V) 氨基磺酸铵溶液。

4.2.3 0.2% 甲醛溶液，吸取 0.5 mL 甲醛溶液(36%~38%)。用水稀释到 100 mL。

4.2.4 0.1 mol/L 碘溶液：同 3.2.2。

4.2.5 1% 淀粉溶液：同 3.2.6。

4.2.6 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液：同 3.2.7。

4.2.7 亚硫酸盐标准溶液的配制及标定。

4.2.7.1 称取 0.2 g 无水亚硫酸钠溶于 200 mL 0.04 mol/L 四氯化汞钾溶液中，隔夜、过滤。此溶液 1 mL 约含 $1 \text{ mgNa}_2\text{SO}_3$ ，使用时吸取该溶液，稀释成约 10 mg/L 工作液。

4.2.7.2 吸取 10.00 mL 亚硫酸钠工作液，溶于碘量瓶中，加 I 级试剂水 90 mL。加入 0.1 mol/L 碘溶液 10 mL，冰乙酸 5 mL，摇匀。

4.2.7.3 用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定边滴边振荡，使红色碘化汞完全溶解至溶液呈淡黄色，加 1 mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚刚褪去，记录所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积 b (mL)。

4.2.7.4 按以上步骤作空白试验，记录所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积 a (mL)。

4.2.7.5 亚硫酸盐(SO_3^{2-})标准溶液浓度 G (mg/L)按式(4)计算：

$$G = \frac{(a - b)M \times 80 \times \frac{1}{2}}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中： M ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度；mol/L；

a ——空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

b ——滴定亚硫酸钠溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

$80 \times \frac{1}{2}$ —— $1 \text{ mol } \frac{1}{2} \text{SO}_3^{2-}$ 的质量；

V ——所取亚硫酸钠溶液的体积, mL。

4.2.8 亚硫酸盐工作溶液(1 mL 含 $5 \mu\text{gSO}_3^{2-}$):根据 3.7.5 的标定计算浓度,准确地吸取贮备溶液稀释成 1 mL 含 $5 \mu\text{gSO}_3^{2-}$ 的工作溶液。

4.2.9 0.2%盐酸副玫瑰苯胺(以下简称品红)贮备液。

4.2.9.1 将正丁醇和 1 mol/L 盐酸溶液各 500 mL 放在 2 L 分液漏斗中,摇匀,使其达到相互平衡,分别得到平衡后的盐酸溶液和正丁醇溶液,用于以下的萃取操作。

4.2.9.2 称取 0.100 g 品红于小烧杯中,加 1 mol/L 盐酸溶液 50 mL 搅拌,待其完全溶解后,转入 250 mL 分液漏斗中。

4.2.9.3 加入 100 mL 正丁醇溶液,摇振数分钟,静置 5 min,并分层后,将下层含有品红的盐酸溶液转入另一分液漏斗中。

4.2.9.4 加入 100 mL 正丁醇溶液再萃取,按此操作,每次用 500 mL 正丁醇溶液重复萃取 5 次,弃去溶有不纯物质的有机相。

4.2.9.5 最后将水相滤入 50 mL 容量瓶中,用 1 mol/L 盐酸溶液稀释到刻度,贮备液应是淡棕黄色的。

4.2.10 0.016%品红溶液:吸取 0.2%品红贮备液 20 mL 溶于 250 mL 容量瓶中,加 3 mol/L 磷酸溶液 200 mL,用 II 级试剂水稀释到刻度,放置 24 h 后使用,此溶液可稳定 9 个月。

4.2.11 1 mol/L 盐酸溶液。

4.2.12 3 mol/L 磷酸溶液。

4.2.13 乙酸-乙酸钠缓冲液:称取 13.61 g 乙酸钠($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)于小烧杯中加水溶解,转入 100 mL 容量瓶,加冰乙酸 5.7 mL 用水稀释至刻度,此溶液 pH 值为 4.69。

4.3 仪器

4.3.1 取样器。

4.3.2 分光光度计。

4.4 分析步骤

4.4.1 同 3.4.1。

4.4.2 在尽可能短的时间内使水样与 0.04 mol/L 的四氯汞钾溶液精确按 1:1 比例混合。如要保存水样,可使之密闭保存于冰箱中,此溶液浓度至少可稳定三天。

4.4.3 工作曲线的绘制。

4.4.3.1 按表 1 分别把亚硫酸盐工作溶液(1 mL 含 $5 \mu\text{gSO}_3^{2-}$)注入一组 25 mL 比色管中,用试剂水稀释到 10 mL 刻度。

表 1

比色管编号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
工作溶液体积, mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
水样中 SO_3^{2-} 含量, mg/L	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5

4.4.3.2 在分别加入 0.6%氨基磺酸铵溶液 1 mL、0.2%甲醛溶液 1 mL,混匀。再加入 0.016%品红溶液 2 mL,混匀。

4.4.3.3 在 25℃恒温水浴中显色 20 min,用 1 cm 比色皿在波长 575 nm,以空白为参比测定吸光度绘制工作曲线。

注:绘制工作曲线的温度与测定水样时温度差不能大于 3℃。

4.4.4 水样的测定。

4.4.4.1 根据水样中 SO_3^{2-} 的含量多少,可取一定体积水样于 25 mL 比色管中,用试剂水稀释到 10 mL 刻度。按 4.4.3.2 和 4.4.3.3 的操作步骤测定吸光度值。

4.5 分析结果的计算

水样中亚硫酸盐(SO_3^{2-})的含量 $X(\text{mg/L})$ 按式(5)计算:

$$X = 2C \times \frac{10}{V} \dots\dots\dots(5)$$

式中: V ——水样体积,mL;

C ——工作曲线上查得水样的含量, $\text{mgSO}_3^{2-}/\text{L}$ 。

4.6 允许差

水样中亚硫酸盐(SO_3^{2-})含量在下列范围内的允许差如表 2。

表 2 测定结果的允许差 mg/L

亚硫酸盐(SO_3^{2-})含量	室内允许差	室间允许差
<1	0.040	0.060
1~3	0.056	0.20

附录 A

品红提纯和四氯汞钾废液的处理方法

(补充件)

A1 品红提纯

市售的品红质量不纯,但经多次抽提可以提纯,提纯后的品红贮备液应符合以下条件:

a. 品红在乙酸-乙酸钠缓冲液中,在波长 540 nm 处有最大吸收峰。溶液的配制:吸取 1 mL 提纯后品红贮备液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。吸取此稀释液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,加乙酸-乙酸钠缓冲液 5 mL,用水稀至刻度,1 h 后测其吸收峰。

b. 品红的空白值对温度敏感,在 15℃ 时,空白值 < 0.04 , 22℃ 时 < 0.050 , 28℃ 时 < 0.07 。

c. 所绘制标准曲线(1 cm 皿, 575 nm 波长)。其斜率为 0.078 ± 0.005 吸光度/ μgSO_3^{2-} 。即计算因子为:

$$12.84 \pm 0.77 \mu\text{gSO}_3^{2-}/\text{吸光度}$$

A2 四氯汞钾废液的处理方法

四氯汞钾为剧毒试剂,使用时应小心,如溅到皮肤上,应立即用水冲洗。废液应按下述方法处理后才可排放。

按 1 L 废液需加 10 g 碳酸钠的比例加碳酸钠中和再加 10 g 锌粒,于黑布罩下搅拌 24 h 后,将上层清液倒入玻璃缸,滴加饱和硫化钠溶液,至不再产生沉淀为止。弃去溶液,将沉淀物转入适当的容器里,此方法可以除去废液中 99% 的汞。

附加说明:

本标准由中华人民共和国能源部提出。

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。

本标准主要起草人潘宏泽、曾筱兰、岳慧灵。

本标准参照了美国 ASTM D 1339—78《水中亚硫酸根离子的标准测试方法》。