

ICS 71.040.40
G 76



中华人民共和国国家标准

GB/T 12149—2007

代替 GB/T 12149—1989, GB/T 12150—1989, GB/T 14417—1993, GB/T 16633—1996

工业循环冷却水和锅炉用水中硅的测定

Water for industrial circulating cooling system and boiler—Determination of silica



2007-08-13 发布

2008-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准同时代替 GB/T 12149—1989《锅炉用水和冷却水分析方法 硅的测定 钼蓝比色法》、GB/T 12150—1989《锅炉用水和冷却水分析方法 硅的测定 硅钼蓝光度法》、GB/T 14417—1993《锅炉用水和冷却水分析方法 全硅的测定》、GB/T 16633—1996《工业循环冷却水中二氧化硅含量的测定 分光光度法》。

本标准将 GB/T 12149—1989、GB/T 12150—1989、GB/T 14417—1993 和 GB/T 16633—1996 进行了合并。

本标准由中华人民共和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(SAC/TC 63/SC 5)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:白莹、朱传俊、李琳、邵宏谦。

本标准所代替标准的版本发布情况为:

——GB/T 12149—1989;

——GB/T 12150—1989;

——GB/T 14417—1993;

——GB/T 16633—1996。

工业循环冷却水和锅炉用水中硅的测定

1 范围

本标准规定了工业循环冷却水、锅炉用水及天然水中硅含量的测定方法。

本标准中分光光度法适用于工业循环冷却水中可溶性硅含量为 0.1 mg/L~5 mg/L 的测定；硅酸根分析仪法适用于化学除盐水、锅炉给水、蒸汽、凝结水等锅炉用水中硅含量为 0~50 μg/L 的测定；重量法适用于工业循环冷却水及天然水中硅含量>5 mg/L 的测定；氢氟酸转化分光光度法适用于天然水中全硅含量为 0.5 mg/L~5 mg/L 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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(GB/T 602—2002,ISO 6353-1:1982,NEQ)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696:1987)

3 分光光度法

3.1 原理

硅酸根与钼酸盐反应生成硅钼黄(硅钼杂多酸)。硅钼黄被 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸还原成硅钼蓝，用分光光度法测定。

3.2 试剂和材料

本方法所用试剂和水，除非另有规定，仅使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 三级水的规定。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 之规定制备。

安全提示：本标准所使用的强酸具有腐蚀性，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。

3.2.1 盐酸溶液：1+1。

3.2.2 草酸溶液($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)：100 g/L。

3.2.3 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液：75 g/L。

3.2.4 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$)溶液：2.5 g/L。

称取 0.5 g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸，用 50 mL 含有 1 g 亚硫酸钠的水溶解。把溶液加到含有 30 g 亚硫酸氢钠的 100 mL 水中，用水稀释至 200 mL，混匀。若有混浊，则需过滤。放入暗色的塑料瓶中，贮存于冰箱中。当溶液颜色变暗或有沉淀生成时失效。

3.2.5 二氧化硅标准贮备液：1 mL 含 0.1 mg SiO_2 。

3.2.6 二氧化硅标准溶液：1 mL 含 0.01 mg SiO_2 。

移取 10.00 mL 二氧化硅标准贮备液，置于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液用时现配。

3.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和下列仪器。

3.3.1 分光光度计：带有 1 cm 的比色皿。

3.3.2 具塞比色管：50 mL。

3.4 分析步骤

3.4.1 校准曲线的绘制

移取二氧化硅标准溶液 0.00 mL(试剂空白)、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,分别置于 50 mL 比色管中,用水稀释至刻度。相应的二氧化硅量分别为 0.00 mg、0.01 mg、0.02 mg、0.04 mg、0.06 mg、0.08 mg、0.10 mg。加入 1 mL 盐酸溶液和 2 mL 钼酸铵溶液,混匀,放置 5 min。加入 1.5 mL 草酸溶液,混匀。1 min 后加入 2 mL 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸溶液,混匀,放置 10 min。使用分光光度计,以试剂空白为参比,在 640 nm 波长处,用 1 cm 比色皿测定吸光度。

以测得的吸光度为纵坐标,二氧化硅的量(mg)为横坐标,绘制校准曲线。

3.4.2 测定

用慢速滤纸过滤水样。移取一定量过滤后的水样,置于 50 mL 比色管中,用水稀释至刻度。以下按 3.4.1 中“加入 1 mL 盐酸溶液……”操作。

3.5 结果计算

二氧化硅的含量以质量浓度 ρ_1 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(1)计算:

$$\rho_1 = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——根据测得的吸光度从校准曲线上查出的二氧化硅的量的数值,单位为毫克(mg);

V ——所取水样的体积的数值,单位为毫升(mL)。

3.6 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不大于 0.3 mg/L。

4 硅酸根分析法

4.1 原理

在 pH 值为 1.1~1.3 条件下,水中的可溶硅与钼酸铵生成黄色硅钼络合物,用 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸还原剂把硅钼络合物还原成硅钼蓝,用硅酸根分析仪测定其硅含量。

加入掩蔽剂——酒石酸或草酸可以防止水样中磷酸盐和少量铁离子的干扰。

4.2 试剂和材料

本方法所用试剂和水,除非另有规定,仅使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 一级水的规定。

安全提示:本标准所使用的强酸具有腐蚀性,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。

4.2.1 钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]。

4.2.2 酒石酸溶液:100 g/L。

4.2.3 钼酸铵溶液

4.2.3.1 称取 50 g 钼酸铵溶于约 500 mL 水中。

4.2.3.2 量取 42 mL 硫酸在不断搅拌下加入到 300 mL 水中,并冷却到室温。

4.2.3.3 将 4.2.3.1 配制的溶液加入到 4.2.3.2 配制的溶液中然后用水稀释至 1 L。

4.2.4 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸溶液:1.5 g/L。

称取 1.5 g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸,用 200 mL 含有 7 g 亚硫酸钠的水溶解。把溶液加到含有 90 g 亚硫酸氢钠的 600 mL 水中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。若有混浊,则需过滤。放入暗色的塑料瓶中,贮存于冰箱中。当溶液颜色变暗或有沉淀生成时失效。

4.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和下列仪器。

4.3.1 硅酸根分析仪

硅酸根分析仪是为测定硅而专门设计的光电比色计。为提高仪器的灵敏度和准确度,采用特制长

比色皿(光程长为 150 mm);利用示差比色法原理进行测量。

示差比色法是用已知浓度的标准溶液代替空白溶液,并调节透光率为 100%或 0%,然后再用一般方法测定样品透过率的一种比色方法。对于过稀的溶液,可用浓度最高的标准溶液代替挡光板并调节透光率为 0%,然后再测定其他标准溶液或水样的透光率;对于过浓的溶液,可用浓度最小的一个标准溶液代替空白溶液并调节透光率为 100%,然后再测定其他标准溶液或水样的透光率。对于浓度过大或过小的有色溶液,采用示差比色法,可以提高分析的准确度。

4.4 测定方法

移取 100 mL 水样注入塑料杯中,加入 3 mL 钼酸铵溶液,混匀后放置 5 min;加 3 mL 酒石酸溶液,混匀后放置 1 min;加 2 mL 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸溶液,混匀后放置 8 min。按仪器说明书要求,调整好仪器的上、下标,将显色液注满比色皿,开启读数开关,仪表指示值即为水样的含硅量。同时做空白试验。

4.5 结果计算

硅含量(SiO_2)以质量浓度 ρ_2 计,数值以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示,按式(2)计算:

$$\rho_2 = (C_2 - C_1)100/V \text{ 或 } 100(C_2 - C_1)/V \quad \text{.....(2)}$$

式中:

C_2 ——水样测定时仪表读数的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

C_1 ——空白试验时仪表读数的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

100——水样稀释后的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——被测水样的体积的数值,单位为毫升(mL)。

5 重量法

5.1 原理

本方法是将一定量的酸化水样蒸发至干,用盐酸使硅化合物转变为胶体沉淀,脱水后经过滤、洗涤、灼烧、恒重等操作,进行水样测定。

5.2 试剂和材料

本方法所用试剂和水,除非另有规定,仅使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 二级水的规定。

安全提示:本标准所使用的酸具有强腐蚀性,使用时应注意。避免吸入或接触皮肤,溅到身上时,应立即就医。

5.2.1 盐酸。

5.2.2 硫酸。

5.2.3 氢氟酸。

5.2.4 盐酸溶液:1+49。

5.2.5 硝酸银溶液:50 g/L。

5.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和下列仪器。

5.3.1 水浴锅(控温范围:40℃~100℃,精度:±1℃)。

5.3.2 电热板或远红外加热板(电压可调)。

5.3.3 马弗炉。

5.4 分析步骤

5.4.1 取一定体积的过滤后水样(全硅含量应大于 5 mg),按 500 mL 水样加 2 mL 盐酸比例加盐酸,混匀后逐次将水样加入到 250 mL 硬质玻璃烧杯中,在电热板或远红外加热板上缓慢地蒸发(以不沸腾为宜)。当水样浓缩,体积明显减少时应及时添加酸化水样,这样多次反复操作直至全部水样浓缩至 100 mL 左右。

5.4.2 将烧杯移入沸腾水浴锅内,继续蒸发至干。然后每次加盐酸 5 mL,重复蒸干三次。把烧杯连同蒸发残留物一同移入 150℃~155℃的烘箱中烘 2 h。

5.4.3 从烘箱中取出烧杯冷却至室温,加盐酸 5 mL 润湿残留物,加 50 mL 水,加热至 70℃~80℃,用橡皮擦棒搅拌并擦洗烧杯内壁,把粘附在壁上的沉淀擦洗下来。用中速定量滤纸趁热过滤,用热盐酸溶液洗涤沉淀物和滤纸 3~5 次,滤纸呈白色后改用 70℃~80℃的水继续洗至滤液无氯离子为止(用硝酸银溶液检验)。

5.4.4 将滤纸连同沉淀物置于已恒量的坩埚中,在电炉上灰化后移入高温炉中,在 950℃±50℃下灼烧至恒量。

5.4.5 对于重金属离子含量较高的水样,灼烧后沉淀物颜色不是白色时,可用氢氟酸处理,从失去质量计算全硅含量。

用铂坩埚代替瓷坩埚进行测定,向已恒量的灼烧残留物中加入硫酸 5~6 滴、氢氟酸 5 mL~10 mL,于通风橱内在低温电炉或电热板上加热处理,当白色浓烟冒完时,将铂坩埚移入高温炉,在 950℃±50℃下灼烧至恒量。

5.5 结果计算

5.5.1 灼烧残留物未经氢氟酸处理,水样中全硅含量(SiO_2)以质量浓度 ρ_3 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(3)计算:

$$\rho_3 = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_2 ——灼烧后沉淀与坩埚的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_1 ——坩埚的质量的数值,单位为毫克(mg);

V ——水样体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.5.2 灼烧残留物经氢氟酸处理,水样中全硅含量(SiO_2)以质量浓度 ρ_4 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(4)计算:

$$\rho_4 = \frac{m_2 - m_3}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_2 ——灼烧后沉淀与坩埚的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_3 ——氢氟酸处理后残留物和坩埚的质量的数值,单位为毫克(mg);

V ——水样体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.6 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不大于 0.5 mg/L。

6 氢氟酸转化分光光度法

6.1 原理

水样中的非活性硅经氢氟酸转化为活性硅,过量的氢氟酸用三氯化铝掩蔽后,在 27℃±5℃下,与钼酸铵作用生成硅钼黄,用还原剂将硅钼黄还原成硅钼蓝进行全硅含量测定。

6.2 试剂和材料

本方法所用试剂和水,除非另有规定,仅使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 二级水的规定。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 之规定制备。

安全提示:本标准所使用的酸具有腐蚀性,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。

6.2.1 二氧化硅(优级纯)。

- 6.2.2 碳酸钠(优级纯)。
 6.2.3 盐酸溶液:1+1。
 6.2.4 氢氟酸溶液:1+7。
 6.2.5 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液:100 g/L。
 6.2.6 三氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶液:724 g/L。
 6.2.7 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶液:75 g/L。
 6.2.8 1-氨基-2 萘酚-4 磺酸溶液:1.5 g/L。

同 4.2.4。

- 6.2.9 二氧化硅标准储备溶液:1 mL 含 1 mg SiO_2 。
 6.2.10 二氧化硅标准溶液:1 mL 含 0.05 mg SiO_2 。

移取 5 mL 的二氧化硅储备溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和下列仪器。

- 6.3.1 可见分光光度计。
 6.3.2 比色皿:10 mm。
 6.3.3 多孔水浴锅(恒温控制)。
 6.3.4 乙酸纤维薄膜:0.45 μm ~1 μm 。
 6.3.5 有机玻璃刻度移液管:0 mL~5 mL。
 6.3.6 聚乙烯瓶或密封塑料杯:150 mL~200 mL。

6.4 分析步骤

6.4.1 校准曲线的绘制

6.4.1.1 分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 二氧化硅标准溶液注入一组聚乙烯瓶(杯)中,用水稀释至 50 mL。此系列溶液的 SiO_2 质量浓度分别为 0.0 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L。

6.4.1.2 在上述溶液中分别加三氯化铝溶液 3.0 mL,摇匀后用有机玻璃移液管准确加氢氟酸溶液 1 mL,摇匀,放置 5 min。

6.4.1.3 再加入 1 mL 盐酸溶液,摇匀,试液温度控制在 $27^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下加钼酸铵溶液 2 mL,摇匀,放置 5 min。加草酸溶液 2 mL,摇匀,放置 1 min。再加 1-氨基-2 萘酚-4 磺酸溶液 2 mL,摇匀,放置 8 min。于 660 nm 波长下,用 10 mm 比色皿,以水作参比,测定溶液的吸光度。并以吸光度为纵坐标, SiO_2 浓度为横坐标绘制校准曲线。

6.4.2 水样的测定

6.4.2.1 用乙酸纤维薄膜过滤水样并收集于聚乙烯瓶中。根据水样含硅量的大小,移取一定体积过滤后水样,注入聚乙烯瓶(杯)中,用水稀释至 50 mL,摇匀。加 1 mL 盐酸溶液,摇匀,用有机玻璃移液管准确加入 1 mL 氢氟酸溶液,摇匀,盖好瓶盖(不要过紧)置于沸腾水浴锅中,加热 15 min。

6.4.2.2 取下聚乙烯瓶(杯)加三氯化铝溶液 3.0 mL,摇匀,并置于冷水中冷却,当水样温度为 $27^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 时,加钼酸铵溶液 2 mL,摇匀,放置 5 min。加草酸溶液 2 mL,摇匀,放置 1 min。再加 1-氨基-2 萘酚-4 磺酸溶液 2 mL,摇匀,放置 8 min。在 660 nm 处,用 10 mm 比色皿以水为参比测定水样的吸光度,从校准曲线上查出相应的二氧化硅含量。同时做空白试验。

6.5 结果计算

全硅含量(SiO_2)以质量浓度 ρ_5 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(5)计算:

$$\rho_5 = \frac{m_1 - m_0}{V} \times 50 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

m_1 ——从校准曲线上查出的水样中二氧化硅含量的数值，单位为毫克每升(mg/L)；

m_0 ——从校准曲线上查出的空白试验中二氧化硅含量的数值，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——水样体积的数值，单位为毫升(mL)。

6.6 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不大于 0.1 mg/L。
