

# 中华人民共和国国家标准

## 锅炉用水和冷却水分析方法 全 硅 的 测 定

GB/T 14417—93

Analysis of water used in boiler and cooling system—  
Determination of total silica

### 第一篇 重量法测定全硅含量

#### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了天然水、冷却水全硅含量的测定方法。

本标准适用于天然水、冷却水测定全硅含量。测定最低含量约为 5 mg SiO<sub>2</sub>/L, 对于小于 5 mg SiO<sub>2</sub>/L 的水样可改用分光光度法测定。

#### 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

本标准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。通常天然水和冷却水中存在的离子, 均不干扰测定。

#### 4 试剂

- 4.1 浓盐酸(G. R. 级)。
- 4.2 盐酸溶液(1+49)。
- 4.3 5% *m/V* 硝酸银溶液。
- 4.4 浓氢氟酸(G. R. 级)。
- 4.5 浓硫酸(G. R. 级)。

#### 5 仪器

- 5.1 水浴锅(控温范围: 40~100℃, 精度: ±1℃)。
- 5.2 电热板或远红外加热板(电压可调)。
- 5.3 高温炉(最高工作温度: 1 200℃以上)。

#### 6 分析步骤

- 6.1 取足够水样, 用中速定量滤纸过滤, 弃去最初流出的约 50 mL 滤液, 然后再收集水样。
- 6.2 取一定体积水样(全硅含量应大于 5 mg SiO<sub>2</sub>), 按 500 mL 水样加 2 mL 浓盐酸比例加浓盐酸, 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。

6.3 将烧杯移入沸腾水浴锅内,继续蒸发至干。然后每次加浓盐酸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。

6.4 从烘箱中取出烧杯冷却至室温,加浓盐酸5 mL润湿残留物,加Ⅱ级试剂水50 mL。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(1+49)洗涤沉淀物和滤纸3~5次,滤纸呈白色后改用70~80℃的Ⅱ级试剂水继续洗至滤液无氯离子为止(用5%硝酸银溶液检验)。

6.5 将滤纸连同沉淀物置于质量已恒定的坩埚中,在电炉上彻底炭化后移入高温炉中,在 $1\,000\pm30^{\circ}\text{C}$ 下灼烧2 h。

6.6 从高温炉中取出坩埚,放置3 min,移入干燥器中,放置15~20 min后迅速称量。

6.7 在相同的温度下再灼烧0.5 h,冷却后迅速称量。如此反复操作直至残留物质量恒定。水样全硅含量按式(1)计算。

6.8 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。具体操作如下:用铂坩埚代替瓷坩埚进行测定,向已称量至质量恒定的灼烧残留物加入浓硫酸5~6滴,浓氢氟酸5~10 mL,于通风橱内在低温电炉或电热板上加热处理,当白色浓烟冒完为止时,将铂坩埚移入高温炉,在 $1\,000\pm30^{\circ}\text{C}$ 下灼烧0.5 h,冷却后迅速称量。如此反复操作直至残留物的质量恒定。水样全硅含量按式(2)计算。

## 7 分析结果计算

7.1 灼烧残留物未经氢氟酸处理,水样全硅( $\text{SiO}_2$ )含量 $X(\text{mg/L})$ 按式(1)计算:

$$X = \frac{G_2 - G_1}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $G_1$ ——坩埚的质量,mg;

$G_2$ ——灼烧后沉淀与坩埚的质量,mg;

$V$ ——水样体积,mL。

7.2 灼烧残留物经氢氟酸处理,水样全硅( $\text{SiO}_2$ )含量 $X(\text{mg/L})$ 按式(2)计算:

$$X = \frac{G_2 - G_3}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $G_2$ ——灼烧后沉淀与坩埚的质量,mg;

$G_3$ ——氢氟酸处理后残留物和坩埚的质量,mg;

$V$ ——水样体积,mL。

## 8 精密度

测定水样全硅时,对于同一操作者,不同操作者测定结果的精密度按式(3)、式(4)计算。

$$S_o = \frac{0.005X + 0.4}{V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$S_t = \frac{0.0085X + 0.55}{V} \dots\dots\dots(4)$$

式中:  $S_0$ ——同一操作者的精密度,mg/L;  
 $S_t$ ——不同操作者的总精密度,mg/L;  
 $X$ ——水样全硅含量,mg/L;  
 $V$ ——水样体积,L。

## 第二篇 氢氟酸转化分光光度法测定全硅含量

### 9 主题内容与适用范围

本标准规定了天然水全硅的测定方法。

本标准适用于天然水测定全硅含量。测定范围为:0.5~5 mg SiO<sub>2</sub>/L。

### 10 引用标准

GB 6903 锅炉用水和冷却水分析方法 通则

### 11 方法概要

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,在水样温度为 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。

### 12 试剂

12.1 二氧化硅(优级纯)。

12.2 碳酸钠(优级纯)。

12.3 二氧化硅标准溶液。

12.3.1 贮备溶液(1 mL 含 0.1 mg SiO<sub>2</sub>):准确称取 0.100 0 g,经 700~800℃灼烧过并研磨细的二氧化硅与 1~1.5 g 已于 270~300℃焙烧过的粉状无水碳酸钠于铂坩埚内混匀,在上面加一层碳酸钠,在冷炉状态放入高温炉升温至 900~950℃下熔融 30 min。冷却后,将铂坩埚放入烧杯中,用热的Ⅱ级试剂水溶解熔融物,待熔融物全部溶解后取出坩埚,用热的Ⅱ级试剂水仔细冲洗坩埚的外、内壁,待溶液冷却至室温后,移入 1 L 容量瓶中,用Ⅱ级试剂水稀释到刻度,混匀后移入塑料瓶中贮存。此溶液应完全透明,如有浑浊须重新配制。

12.3.2 工作溶液(1 mL 含 0.05 mg SiO<sub>2</sub>):准确吸取一定体积的二氧化硅贮备溶液,用Ⅱ级试剂水准确稀释至 2 倍。

12.4 氢氟酸溶液(1+7)。

12.5 3 mol/L 三氯化铝溶液

称取三氯化铝(AlCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)724 g 溶于约 800 mL Ⅱ级试剂水中,并稀释至 1 L。

12.6 盐酸溶液(1+1)。

12.7 10%草酸溶液(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)或 10%酒石酸溶液。

12.8 10%钼酸铵(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)溶液。

12.9 1-氨基-2 萘酚-4 磺酸(简称 1-2-4 酸)还原剂。

12.9.1 称取 0.75 g 1-2-4 酸[H<sub>2</sub>NC<sub>10</sub>H<sub>5</sub>(OH)SO<sub>3</sub>H]和 3.5 g,无水亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>),溶于约 100 mL Ⅱ级试剂水中。

12.9.2 称取 45 g 亚硫酸氢钠(NaHSO<sub>3</sub>)溶于约 300 mL Ⅱ级试剂水中。

将 12.9.1 和 12.9.2 配制的两种溶液混合,过滤后用Ⅱ级试剂水稀释至 500 mL。

以上所有试剂均应贮存于塑料瓶中。

### 13 仪器

13.1 紫外-可见分光光度计。

13.2 比色皿:10 mm。

13.3 多孔水浴锅(恒温控制)。

13.4 0~5 mL 有机玻璃刻度移液管。

13.5 150~200 mL 聚乙烯瓶或密封塑料杯。

### 14 分析步骤

14.1 工作曲线的绘制

14.1.1 按表 1 规定取二氧化硅工作溶液(1 mL 含 0.05 mg  $\text{SiO}_2$ )注入一组聚乙烯瓶(杯)中,用Ⅱ级试剂水稀释至 50 mL。

14.1.2 分别加 3 mol/L 三氯化铝溶液 3.0 mL,摇匀,用有机玻璃移液管准确加氢氟酸溶液(1+7) 1 mL,摇匀,放置 5 min。

14.1.3 加 1 mL 盐酸溶液(1+1),摇匀,试液温度控制在  $27 \pm 5^\circ\text{C}$  下加 10% 钼酸铵溶液 2 mL,摇匀,放置 5 min。加 10% 草酸溶液 2 mL,摇匀,放置 1 min。再加 1-2-4 酸还原剂 2 mL,摇匀,放置 8 min。在分光光度计上用 660 nm 波长,10 mm 比色皿,以Ⅱ级试剂水作参比,测定吸光度,并以吸光度为纵坐标, $\text{SiO}_2$  含量为横坐标绘制工作曲线。

表 1 0.5~5 mg  $\text{SiO}_2$ /L 硅标准液的配制

工作溶液体积, mL	0	1.00	2.00	8.00	4.00	5.00
加Ⅱ级试剂水体积, mL	50.0	49.0	48.0	47.0	46.0	45.0
$\text{SiO}_2$ 浓度, mg/L	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

14.2 水样的测定

14.2.1 用 0.45~1  $\mu$  的乙酸纤维薄膜过滤水样于聚乙烯瓶中。根据水样含硅量的大小,准确地吸取一定体积水样,注入聚乙烯瓶(杯)中,用Ⅱ级试剂水稀释至 50 mL,摇匀。加 1 mL 盐酸溶液(1+1),摇匀,用有机玻璃移液管准确加入 1 mL 氢氟酸溶液(1+7),摇匀,盖好瓶盖(不要过紧)置于沸腾水浴锅中,加热 15 min。

14.2.2 取下聚乙烯瓶(杯)加 3 mol/L 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  $27 \pm 5^\circ\text{C}$  时(用空试验作对比<sup>1)</sup>),加 10% 钼酸铵溶液 2 mL,摇匀,放置 5 min。加 10% 草酸溶液 2 mL,摇匀,放置 1 min。再加 1-2-4 酸还原剂 2 mL,摇匀,放置 8 min。用Ⅱ级试剂水作参比,在 666 nm 处,用 10 mm 比色皿测定水样的吸光度,从工作曲线上查出相应的二氧化硅含量  $a$ 。

注: 1) 所谓空试验是指量取 50 mL Ⅱ级试剂水,注入聚乙烯瓶中,盖好盖(不要过紧)后,与水样一起置于沸腾水浴锅中加热 15 min,然后与水样瓶同时放入冷水中冷却。在冷却过程中,可用温度计监测Ⅱ级试剂水的温度,当降至  $27^\circ\text{C}$  左右即为水样已经冷却好。

### 15 分析结果计算

水样全硅( $\text{SiO}_2$ )含量  $X$  (mg/L) 按式(5)计算。

$$X = \frac{50}{V} \times a \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:  $a$ ——从工作曲线上查出的二氧化硅含量,mg/L;

$V$ ——水样体积,mL。

## 16 允许差

水样全硅含量测定结果的允许差表示于表 2 中。

表 2 全硅测定的允许差 mg/L

范 围	室内允许差	室间允许差
0.5~1.0	0.1	0.10
1.0~3.0	0.16	0.18
3.0~5.0	0.31	0.36

### 附加说明:

本标准由中华人民共和国能源部提出。由能源部西安热工研究所技术归口。

本标准由能源部西安热工研究所负责起草。

本标准主要起草人高玉清、张渡。