

中华人民共和国国家标准

工业循环冷却水中钙含量的测定 原子吸收光谱法

GB/T 14636—93

Industrial circulating cooling water—Determination of
calcium—Atomic absorption spectrometric method

本标准参照采用国际标准 ISO 7980—1986《水质——钙镁的测定——原子吸收光谱法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业循环冷却水中钙的测定方法。

本标准适用于工业循环冷却水中钙含量范围为 0.5~75mg/L 的测定,也适用各种工业用水、原水和生活用水中钙含量的测定。

2 引用标准

GB/T 4470 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语。

GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 6819 溶解乙炔

3 术语

本标准中涉及到的火焰原子吸收光谱分析术语见 GB/T 4470。

4 方法原理

工业循环水样品,经雾化喷入火焰,钙离子被热解为基态原子,以钙共振线 422.7nm 为分析线,以空气-乙炔火焰测定钙原子的吸光度,加入氯化铯或氧化镧可抑制水中各种共存元素及水处理药剂的干扰(见附录 A)。

用一氧化二氮-乙炔火焰测定钙时,加入氯化铯,可抑制钙离子的电离干扰。

5 试剂和材料

本试验所用水应符合 GB/T 6682 中二级或三级用水规格,所用试剂在没有注明其他要求时 均指分析纯试剂。

试验中所用乙炔气应符合 GB 6819 之规定。

5.1 盐酸(GB 622);

5.2 盐酸(GB 622)溶液:1+1;

5.3 盐酸(GB 622)溶液:1+99;

5.4 碳酸钙(高纯);

5.4.1 钙标准溶液 I:称取 105~110℃烘至恒重的高纯碳酸钙(5.4)2.4970g 精确至 0.000 2g,放置 100mL 烧杯中,加入 50mL 水,10mL 盐酸溶液(5.2),溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,

摇匀,此溶液 1.00mL 含钙 1.00mg。

5.4.2 钙标准溶液Ⅱ:移取钙标准溶液Ⅰ(5.4.1)5.0mL,置于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1.00mL 含钙 0.050mg。

5.5 氯化镧溶液(含镧 20g/L):称取 24.0g 氧化镧(La_2O_3),放入 200mL 烧杯中,加入 20mL 水,慢慢加入盐酸(5.1)50mL 溶解,转移至 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

5.6 氯化锶溶液(含锶 50g/L):称取 152.0g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),置于 200mL 烧杯中,加入 20mL 水,加入盐酸(5.1)20mL 溶解,移入 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

5.7 氯化铯溶液(含铯 20g/L):称取 25.0g 氯化铯(CsCl),置于 100mL 烧杯中,加入盐酸(5.3)50mL 溶解,转移至 1 000mL 容量瓶中,并用盐酸(5.3)稀释至刻度。

6 仪器

原子吸收光谱仪和一般实验室用仪器。

6.1 原子吸收光谱仪,应配有钙空心阴极灯,空气-乙炔预混合燃烧器与氧化亚氮预混合燃烧器、打印机或记录仪。

所用原子吸收光谱仪均应达到下列指标:

6.1.1 检出限:在测定循环冷却水样品中,钙的检出限应小于 0.1mg/L。

6.1.2 工作曲线线性:工作曲线上部 20%浓度范围内斜率与下部 20%浓度范围内斜率之比值,应不小于 0.7。

6.1.3 最低精密度要求:工作曲线中最高标准溶液的 10 次吸光度的标准偏差,应不超过平均吸光度的 0.5%。

7 工作条件的选择

按照仪器说明书所提供的最佳条件调节波长 422.7nm,调试灯电流、通带、积分时间、火焰条件,仪器开机点火后需稳定约 5~10min,方能进行测定。

8 测定步骤

8.1 试样的制备

取现场循环冷却水水样约 500mL,加入盐酸(5.1)将水样酸化至 pH 值为 1 左右(每瓶水样加入盐酸溶液(5.2)8.0mL),当水样中悬浮物较多时,可用中速定量滤纸过滤,滤液贮于聚乙烯塑料瓶内(试样可放置 2 周)。

8.2 标准曲线的制作

准确移取钙标准溶液(5.4.2)0.00(空白)、0.50、1.00、2.00、3.00mL,分别置于 50mL 容量瓶中,加入 5.0mL 氯化锶溶液(5.6)或 2.0mL 氯化镧溶液(5.5),用盐酸(5.3)稀释至刻度,摇匀,此标准系列钙的浓度为 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00mg/L,在仪器的最佳条件下,于波长 422.7nm 处,以试剂空白调零测定其吸光度。以测定的吸光度为纵坐标,相对应的钙含量 mg/L 为横坐标,绘制出标准曲线。

如选用一氧化二氮-乙炔火焰时,则采用适当的浓度绘制标准曲线;加入 5.0mL 氯化铯溶液(5.7)抑制钙离子的电离干扰。

8.3 试样的测定

用移液管移取 2.0~3.0mL 试样溶液(8.1),放置在 50.0mL 容量瓶中,加入 5.0mL 氯化锶溶液(5.6)或 2.0mL 氯化镧溶液(5.5),用盐酸溶液(5.3)稀释至刻度,摇匀。按标准曲线的制作(8.2)中同等仪器条件,以空白调零,测定其吸光度,从标准曲线中求得相应的钙含量(mg/L)。

如用一氧化二氮-乙炔火焰时,加入(5.7)氯化铯溶液 5.0mL,用盐酸(5.3)稀释至刻度摇匀,用空白调零,测其吸光度。

8.4 分析结果的表述

以钙离子质量浓度表示的钙含量 $X(\text{mg/L})$ 按式(1)计算:

$$X = \rho \frac{f \cdot 50}{V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中: ρ ——从标准曲线中查得钙的浓度, mg/L ;

f ——酸化后试样体积(mL)与所取水样体积(mL)之比(见 8.1);

V_0 ——所取试样溶液的体积, mL ;

50——测定时试液稀释后的溶液总体积, mL 。

9 允许差

实验室之间分析结果差值不应大于表 1 所列允许值。

表 1

mg/L

钙 含 量	允 许 差
<50	≤ 1.0
50~100	≤ 2.0
100~200	≤ 3.0

10 安全事项

10.1 仪器的燃烧器上方要安装排风装置;

10.2 两种气源离仪器适当距离;

10.3 经常检查管道,防止气体泄漏,严格遵守有关操作规程;

10.4 使用乙炔为燃料时,乙炔钢瓶内含有丙酮和硅藻土等填料,当压力低于 0.5MPa 时应更换钢瓶,防止瓶内丙酮会沿管道流进火焰,造成火焰燃烧不稳定,噪音增大。

附录 A

水中共存元素及水处理药剂干扰的消除

(参考件)

钙是原子吸收分析中易被干扰元素之一。在工业循环冷却水中,通常存在着一些共存的无机离子和加入的水处理药剂,当水中含有 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子使测定灵敏度降低,加入氯化镉或氯化镧后,以下离子和药剂在给定的浓度范围内不干扰测定。

a. 水中无机离子

Fe^{2+} 50mg/L; Al^{3+} 50mg/L; Mg^{2+} 80mg/L; Si 60mg/L; Na^+ 500mg/L; K^+ 50mg/L; Cl^- 500mg/L; SO_4^{2-} 100mg/L; Ca^{2+} 20mg/L; PO_4^{3-} 60mg/L; Zn^{2+} 50mg/L。

b. 水处理药剂

多元醇膦酸酯 10mg/L; 六偏磷酸钠 10mg/L; 聚丙烯酸钠 10mg/L; 聚丙烯酸 10mg/L; 丙烯酸-丙烯酸酯共聚物 10mg/L; 三聚磷酸钠 10mg/L; HEDP 20mg/L; EDTMPS 10mg/L; ATMP 10mg/L; 聚季胺盐小于等于 100mg/L; 巯基苯骈噻唑小于等于 3mg/L; 苯骈三氮唑小于等于 3mg/L。

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准由化学工业部天津化工研究院负责起草。

本标准主要起草人邵维红、单琪、蓝成君、何晓琴。