

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

国家技术监督局 1993-04-24 批准

1994-01-01 实施

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 $5\text{mg SiO}_2/\text{L}$ ，对于小于 $5\text{mg SiO}_2/\text{L}$ 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：1200℃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 5mg SiO_2)，按 500mL 水样加 2mL 浓盐酸比例加浓盐酸，混匀后逐次将水样加入到 250mL 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 100mL 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 5mL，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 2h。

6.4 从烘箱中取出烧杯冷却至室温，加浓盐酸 5mL 润湿残留物，加 级试剂水 50mL。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 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 1000 ± 30 下灼烧 2h。

6.6 从高温炉中取出坩埚，放置 3min，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 0.5h，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 ~ 10mL，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 1000 ± 30 下灼烧 0.5h，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(SiO_2)含量 $X(\text{mg/L})$ 按式(1)计算：

$$X = \frac{G_2 - G_1}{V} \times 1000 \quad (1)$$

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(SiO_2)含量 $X(\text{mg/L})$ 按式(2)计算：

$$X = \frac{G_2 - G_3}{V} \times 1000 \quad (2)$$

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。

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

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

式中 S_o ——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 SiO₂/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 SiO₂)：准确称取 0.1000g，经 700~800℃ 灼烧过并研磨细的二氧化硅与 1~1.5g 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 一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 一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 一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 0.05mg SiO₂)：准确吸取一定体积的二氧化硅贮备溶液，用 一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(AlCl₃·H₂O)724g 溶于约 800 mL 一级试剂水中，并稀释至 1 L。

12.6 盐酸溶液(1+1)。

12.7 10%草酸溶液(H₂C₂O₄)或 10%酒石酸溶液。

12.8 10%钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 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 0.75g 1-2-4 酸 [H₂NC₁₀H₅(OH)SO₃H] 和 3.5g，无水亚硫酸钠(Na₂SO₃)，溶于约 100 mL 一级试剂水中。

12.9.2 称取 45g 亚硫酸氢钠(NaHSO₃)溶于约 300mL 一级试剂水中。

将 12.9.1 和 12.9.2 配制的两种溶液混合，过滤后用 一级试剂水稀释至 500mL。

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(1mL 含 0.05mgSiO₂)注入一组聚乙烯瓶(杯)中，用级试剂水稀释至 50mL。

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

14.1.3 加 1mL 盐酸溶液(1+1)，摇匀，试液温度控制在 27±5 下加 10%钼酸铵溶液 2mL，摇匀，放置 5min。加 10%草酸溶液 2mL，摇匀，放置 1min。再加 1-2-4 酸还原剂 2mL。摇匀，放置 8min。在分光光度计上用 660nm 波长，10mm 比色皿，以级试剂水作参比，测定吸光度，并以吸光度为纵坐标，SiO₂ 含量为横坐标绘制工作曲线。

表 1 0.5~5 mg SiO₂/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
加级试剂水体积, mL	50.0	49.0	48.0	47.0	46.0	45.0
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 μm 的醋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，用级试剂水稀释至 50mL，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 15min。

14.2.2 取下聚乙烯瓶(杯)加 3mol/L 三氯化铝溶液 3.0mL，摇匀，并置于冷水中冷却，当水样温度为 27±5 时(用空试验作对比¹⁾)，加 10%钼酸铵溶液 2mL，摇匀，放置 5min。加 10%草酸溶液 2mL，摇匀，放置 1min。再加 1-2-4 酸还原剂 2mL，摇匀，放置 8min。用级试剂水作参比，在 666nm 处，用 10mm 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)所谓空白试验是指量取 50mL 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 15min，然后与水样瓶同时放入冷水中冷却。在冷却过程中，可用温度计监测级试剂水的温度，当降至 27 左右即为水样已经冷却好。

15 分析结果计算

水样全硅(SiO₂)含量 X(mg/L)按式(5)计算。

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

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。