

7.11.1.2.1 硫酸盐（SO₄）标准溶液：1 mL 溶液含硫酸盐（以 SO₄ 计）0.01 mg，用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐（SO₄）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

7.11.1.2.2 水：符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

7.11.1.3 仪器设备

离子色谱仪。

7.11.1.4 试验步骤

7.11.1.4.1 试验溶液 B 的制备

称取约 5 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液为试验溶液 B，用于硫酸盐、氯化物、溴酸盐和铵盐含量的测定。

7.11.1.4.2 工作曲线的绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 硫酸盐（SO₄）标准溶液，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将离子色谱仪调至最佳色谱条件（见附录 A）。以硫酸盐（SO₄）质量（mg）为横坐标，对应的峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

7.11.1.4.3 试验

用移液管移取 5 mL 试验溶液 B，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。测量峰面积，从工作曲线上查出相应的硫酸盐（SO₄）的质量。

7.11.1.5 试验数据处理

硫酸盐含量以硫酸盐（以 SO₄ 计）的质量分数 w_9 计，按公式（9）计算：

$$w_9 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times (5/100)} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中硫酸盐（SO₄）的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试样质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

7.11.2 限量比浊法

7.11.2.1 原理

在盐酸介质中，氯化钡与试验溶液中的硫酸根离子生成白色沉淀，与同方法处理的硫酸盐标准比浊溶液进行比较。

7.11.2.2 试剂或材料

7.11.2.2.1 95%乙醇。

7.11.2.2.2 盐酸溶液：1+1。

7.11.2.2.3 氯化亚锡溶液：400 g/L。

7.11.2.2.4 氯化钡溶液：250 g/L。

7.11.2.2.5 硫酸盐（SO₄）标准溶液：1 mL 溶液含硫酸盐（以 SO₄ 计）0.01 mg，用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐（SO₄）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

7.11.2.3 试验步骤

称取 1.00 g ± 0.01 g 试样，置于 50 mL 烧杯中，加 1 mL 盐酸溶液，滴加氯化亚锡溶液至溶液无色（II 类不加氯化亚锡进行处理），转移至 50 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。用移液管移取 10 mL，置于 25 mL 比色管中，加 5 mL 乙醇，1 mL 盐酸溶液。在不断振摇下，滴加 3 mL 氯化钡溶液，用水稀释至刻度，摇匀。放置 10 min，所呈浊度不得大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是取 4.00 mL 硫酸盐（SO₄）标准溶液，置于 25 mL 比色管中，加水至 10 mL，与试验溶液同时同样处理。

7.12 氯化物含量的测定

7.12.1 电位滴定法（仲裁法）

7.12.1.1 原理

用硝酸将溴离子氧化为溴，并加热蒸出。在酸性的乙醇-水溶液中，以银（银-硫化银）电极为测量电极，甘汞电极为参比电极，用硝酸银标准滴定溶液滴定电位突跃确定其反应终点。

7.12.1.2 试剂或材料

7.12.1.2.1 无水乙醇。

7.12.1.2.2 硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

7.12.1.2.3 其他试剂同 GB/T 3050—2000 第 4 章。

7.12.1.3 仪器设备

同 GB/T 3050—2000 第 5 章

7.12.1.4 试验步骤

称取约 10 g 试样，精确至 0.01 g，置于 250 mL 烧杯中。加 50 mL 硝酸溶液，在水浴上加热至溶液黄色消失。用少量水冲洗杯壁，继续加热 15 min 冷却，加水至约 50 mL。加 10 mL 无水乙醇，以下按 GB/T 3050—2000 中 4.6 规定的步骤进行。

7.12.1.5 试验数据处理

氯化物含量以氯化物（以 Cl 计）质量分数 w_{10} 计，按公式（10）计算：

$$w_{10} = \frac{VcM \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (10)$$

式中：

V ——滴定试验溶液消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试料质量的数值，单位为克(g)；

M ——氯(Cl)的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M=35.45$)；

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.005 %。

7.12.2 离子色谱仪法

7.12.2.1 原理

试验溶液进入阴离子交换柱，经淋洗液洗脱，试验溶液中的阴离子在阴离子交换柱上发生交换—洗脱—再交换—再洗脱，被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。一定的浓度范围内组分的峰面积与组分浓度成正比，从而测定氯化物含量。

7.12.2.2 试剂或材料

7.12.2.2.1 氯(Cl)标准溶液：1 mL 溶液含氯(Cl) 0.05 mg，用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯(Cl)标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

7.12.2.2.2 水：符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

7.12.2.3 仪器设备

离子色谱仪。

7.12.2.4 试验步骤

7.12.2.4.1 工作曲线的绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 氯(Cl)标准溶液，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将离子色谱仪调至最佳色谱条件（见附录 A）。以氯(Cl)质量(mg)为横坐标，对应的峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

7.12.2.4.2 试验

用移液管移取 5 mL 试验溶液 B（见 7.11.1.4.1），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。测量峰面积，从工作曲线上查出相应的氯(Cl)的质量。

7.12.2.5 试验数据处理

氯化物含量以氯化物（以 Cl 计）的质量分数 w_{10} 按公式（11）计算：

$$w_{10} = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times (5/100)} \times 100\% \quad (11)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中氯（Cl⁻）的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试料（见 7.11.1.4.1）质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

7.13 溴酸盐含量的测定

7.13.1 离子色谱仪法（仲裁法）

7.13.1.1 原理

试验溶液进入阴离子交换柱，经淋洗液洗脱，试验溶液中的阴离子在阴离子交换柱上发生交换—洗脱—再交换—再洗脱，被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。一定的浓度范围内组分的峰面积与组分浓度成正比，从而测定溴酸盐含量。

7.13.1.2 试剂或材料

7.13.1.2.1 溴酸盐（BrO₃）标准溶液：1 mL 溶液含溴酸盐（以 BrO₃ 计）0.01 mg，用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的溴酸盐（BrO₃）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

7.13.1.2.2 水：符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

7.13.1.3 仪器设备

离子色谱仪。

7.13.1.4 试验步骤

7.13.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 溴酸盐（BrO₃）标准溶液，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将离子色谱仪调至最佳色谱条件（见附录 A）。以溴酸盐（BrO₃）质量（mg）为横坐标，对应的峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

7.13.1.4.2 试验

用移液管移取 5 mL 试验溶液 B（见 7.11.1.4.1），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。测量峰面积，从工作曲线上查出相应的溴酸盐（BrO₃）的质量。

7.13.1.5 试验数据处理

溴酸盐含量以溴酸盐（以 BrO₃ 计）的质量分数 w_{11} 计，按公式（12）计算：

$$w_{11} = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times (5/100)} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中溴酸盐（BrO₃）的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试料（见 7.11.1.4.1）质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

7.13.2 限量比色法

7.13.2.1 原理

在酸性介质中，试验溶液中的溴酸盐使溶液中的溴离子氧化而析出游离的溴，用四氯化碳萃取游离的溴，溴使四氯化碳层呈黄色，与同方法处理的溴酸盐标准比色溶液比较。

7.13.2.2 试剂或材料

7.13.2.2.1 四氯化碳。

7.13.2.2.2 硫酸溶液：1+9。

7.13.2.2.3 溴酸盐（ BrO_3 ）标准溶液：1 mL 溶液含溴酸盐（以 BrO_3 计）0.1 mg，用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的溴酸盐（ BrO_3 ）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

7.13.2.3 试验步骤

称取 $20.00 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样，置于 150 mL 分液漏斗中，加水至 50 mL，加 10 滴硫酸溶液，摇匀，放置 10 min。加 5 mL 四氯化碳，振摇 1 min，静置 5 min，反复振摇、静置，操作三次，将四氯化碳放入 25 mL 比色管中；再向分液漏斗中加 5 mL 四氯化碳，振摇 1 min，静置 5 min，反复振摇、静置，操作三次，将四氯化碳放入同一比色管中。四氯化碳层所呈黄色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液是称取 $10.00 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样，加 3.00 mL 溴酸盐（ BrO_3 ）标准溶液，与试样同时同样处理。

7.14 碳酸盐含量的测定

7.14.1 原理

盐酸与碳酸盐反应生成的二氧化碳，与氢氧化钡生成白色沉淀，与同时同样处理碳酸盐标准溶液进行比浊。

7.14.2 试剂或材料

7.14.2.1 95%乙醇。

7.14.2.2 盐酸溶液：1+3。

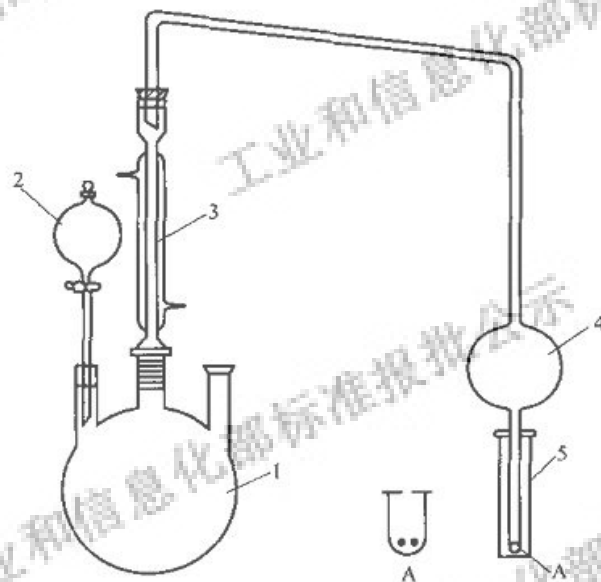
7.14.2.3 氢氧化钡溶液：10 g/L。

7.14.2.4 碳酸盐（ CO_3 ）标准溶液：1 mL 溶液含 0.1 mg 碳酸盐（以 CO_3 计），用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的碳酸盐（ CO_3 ）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液使用前制备。

7.14.2.5 无二氧化碳的水。

7.14.3 仪器设备

碳酸盐含量测定装置见图1。



标引序号说明：

1——三口蒸馏瓶（250 mL）；

2——滴液漏斗（50 mL）；

3——冷凝管；

4——带有缓冲球的吸收管（插入比色管底部的管端处有直径1 mm的小孔，孔的分布如图中所示）；

5——比色管（25 mL）。

图1 碳酸盐含量测定装置

7.14.4 试验步骤

称取 $2.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样，置于三口蒸馏瓶中。加50 mL无二氧化碳的水，加热煮沸1 min，充分除尽系统内空气。向滴液漏斗中加5 mL盐酸溶液，打开旋塞，放尽盐酸溶液后立即关闭。用盛有10 mL清亮氢氧化钡溶液和2 mL 95%乙醇的比色管接收馏出液近刻度为止。用水稀释至刻度，摇匀。所呈浊度不应大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是称取 $1.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样，加2 mL碳酸盐（ CO_3 ）标准溶液，与试样同时同样处理。

7.15 铵盐含量的测定

7.15.1 离子色谱仪法（仲裁法）

7.15.1.1 原理

试验溶液进入阳离子交换柱，经淋洗液洗脱，试验溶液中的铵离子在阳离子交换柱上发生交换—洗脱—再交换—再洗脱，被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。一定的浓度范围内组分的峰面积与组分浓度成正比，从而测定铵盐含量。

7.15.1.2 试剂或材料

7.15.1.2.1 铵(NH₄)标准溶液 I：1 mL 溶液含铵(NH₄) 0.1 mg，用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铵(NH₄)标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

7.15.1.2.2 铵(NH₄)标准溶液 II：1 mL 溶液含铵(NH₄) 0.001 mg，用移液管移取 1 mL 铵(NH₄)标准溶液 I，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

7.15.1.2.3 水：符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

7.15.1.3 仪器设备

离子色谱仪。

7.15.1.4 试验步骤

7.15.1.4.1 工作曲线的绘制

用移液管分别移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL 铵(NH₄)标准溶液 II，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将离子色谱仪调至最佳色谱条件（见附录 A）。测量峰面积，以铵(NH₄)质量（mg）为横坐标，对应的峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

7.15.1.4.2 试验

用移液管移取 5 mL 试验溶液 B（见 7.11.1.4.1），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。测量峰面积，从工作曲线上查出相应的铵(NH₄)的质量。

7.15.1.5 试验数据处理

铵盐含量以铵盐（以 NH₄ 计）的质量分数 w_{12} 计，按公式（13）计算：

$$w_{12} = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times (5/100)} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铵(NH₄)的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试料（见 7.11.1.4.1）质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

7.15.2 限量比色法

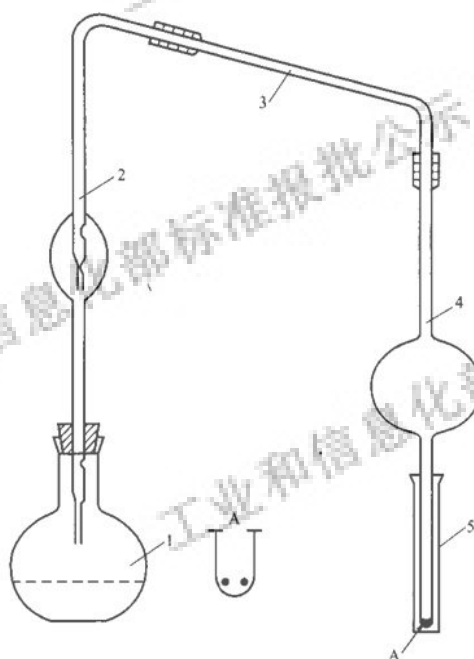
7.15.2.1 原理

在碱性介质中，铵盐经反应生成氨气，经吸收后与纳氏试剂反应呈黄色，与同方法处理的铵标准比色溶液比较。

7.15.2.2 试剂或材料

- 7.15.2.2.1 盐酸。
- 7.15.2.2.2 无氨的氢氧化钠溶液：100 g/L。
- 7.15.2.2.3 纳氏试剂。
- 7.15.2.2.4 铵（ NH_4 ）标准溶液：1 mL 溶液含铵（ NH_4 ）0.01 mg，用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铵标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。
- 7.15.2.2.5 无氨的水。
- 7.15.2.3 仪器设备

铵盐含量测定装置见图2。



标引序号说明：

- 1——蒸馏瓶（250 mL）；
- 2——气液分离球；
- 3——导管；
- 4——带有缓冲球的吸收管（插入比色管底部的管端处有直径 1 mm 的小孔，孔的分布如图中所示）；
- 5——比色管（100 mL）。

图 2 铵盐含量测定装置

7.15.2.4 试验步骤

称取 $2.00 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样，加 50 mL 无氨的水和 20 mL 无氨的氢氧化钠溶液，立即接好装置，加热蒸馏。用装有 1 滴盐酸和 50 mL 水的 100 mL 比色管接收馏出液约 50 mL。向接收液中加 2 mL 无氨氢氧化钠溶液和 2 mL 纳氏试剂，摇匀。所呈黄色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液是取 1.00 mL 铵（ NH_4 ）标准溶液，与试样同时同样处理。

8 检验规则

- 8.1 本文件规定的所有指标项目为出厂检验项目，应逐批检验。
- 8.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一类别的制冷机用溴化锂溶液为一批。每批产品不超过 50 t。
- 8.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时，将采样玻璃管插入至桶深 3/4 处采样，将采得的样品混匀，总量不少于 500 mL，分装于两个清洁干燥的塑料瓶中，密封。并粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、类别、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间根据生产企业需求确定。
- 8.4 采用 GB/T 8170 规定修约值比较法判断检验结果是否符合本文件。
- 8.5 检验结果如有指标不符合本文件要求，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时，则整批产品为不合格。

9 标志、标签

- 9.1 制冷机用溴化锂溶液包装桶上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、净含量、批号或生产日期、本文件编号及 GB/T 191—2008 中规定的“怕晒”标志。
- 9.2 每批出厂的制冷机用溴化锂溶液产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、净含量、批号或生产日期、本文件编号。

10 包装、运输、贮存

- 10.1 制冷机用溴化锂溶液采用深色塑料桶包装，包装桶内盖盖严，外盖旋紧。每桶净含量 30 kg 或 300 kg，也可根据用户要求的规格进行包装。
- 10.2 制冷机用溴化锂溶液在运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受热、受潮，避免阳光直晒。
- 10.3 制冷机用溴化锂溶液应贮存在通风、阴凉、干燥的库房内，防止雨淋、受潮。

附录 A

(资料性)

推荐的离子色谱操作条件及色谱图

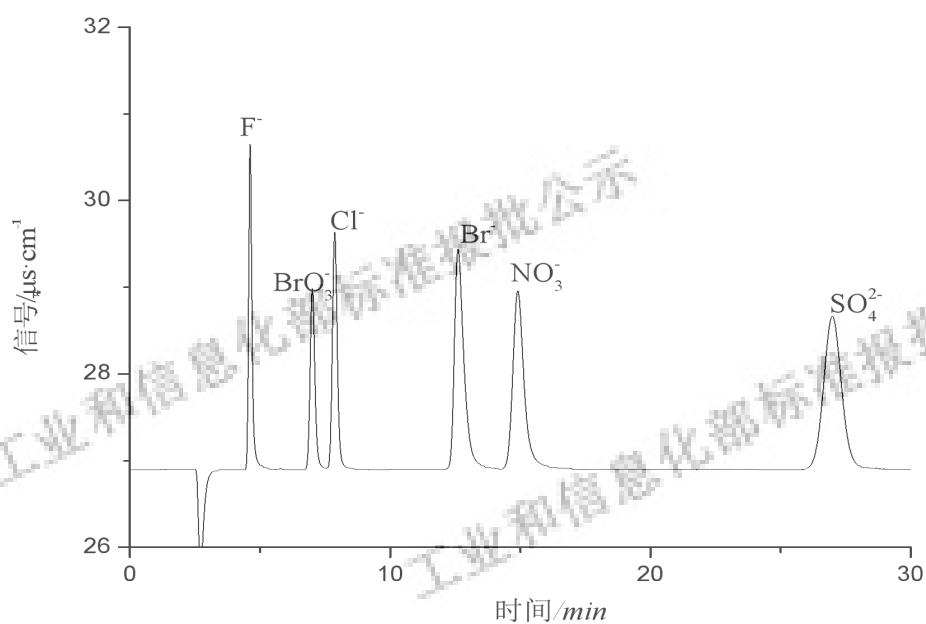
A.1 离子色谱仪测定硫酸盐(以 SO_4 计)、氯化物(以 Cl 计)及溴酸盐(以 BrO_3 计)推荐的仪器操作条件及色谱图

表A.1给出了离子色谱仪测定制冷机用溴化锂溶液中硫酸盐(以 SO_4 计)、氯化物(以 Cl 计)及溴酸盐(以 BrO_3 计)含量推荐的仪器操作条件。

表 A.1 离子色谱测定硫酸盐、氯化物及溴酸盐操作条件

项目	操作条件
离子色谱柱	大容量阴离子交换分析柱, 如 SH-AC-4(4.6*250mm)等功能相当的色谱柱
淋洗液	3.6 mmol/L 碳酸钠 (Na_2CO_3) / 3.6 mmol/L 碳酸氢钠 (NaHCO_3) 水溶液
淋洗液流速	1.1 mL/min
柱温	35 °C
抑制器电流	50 mA
进样体积	25 μL

离子色谱测定氟化物(以 F 计)、氯化物(以 Cl 计)、溴化物(以 Br 计)、硝酸盐(以 NO_3 计)、硫酸盐(以 SO_4 计)及溴酸盐(以 BrO_3 计)色谱图见图A.1



图A.1 6种阴离子色谱顺序

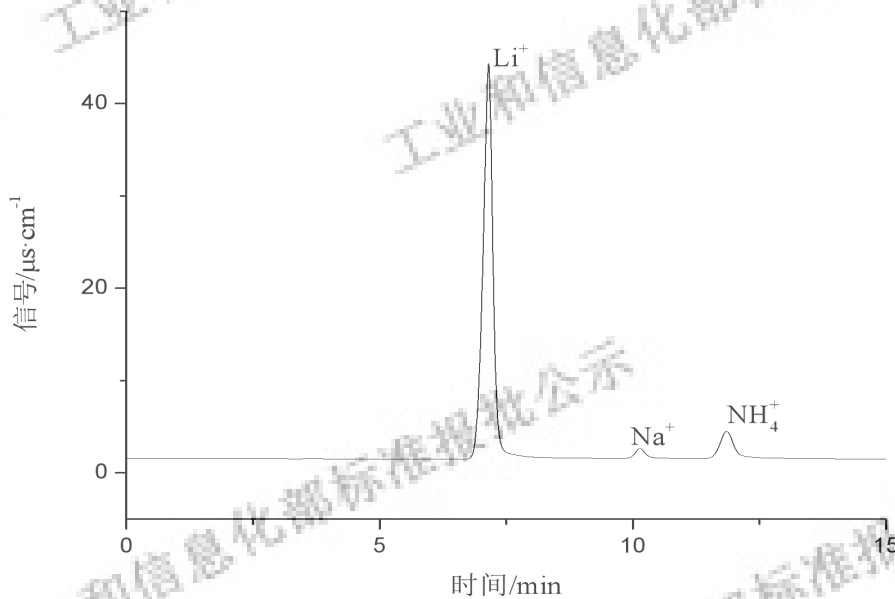
A.2 离子色谱仪测定铵盐（以 NH_4 计）推荐的仪器操作条件及色谱图

表A.2给出了离子色谱仪测定制冷机用溴化锂溶液中铵（以 NH_4 计）含量推荐的仪器操作条件。

表 A.2 离子色谱测定铵盐操作条件

项目	操作条件
离子色谱柱	大容量阳离子交换分析柱，如 SH-CC-9/SH-CG-9 (4.0*250mm)/(4.0*50mm) 等其他功能相当的色谱柱
淋洗液	甲基磺酸（4.5 mmol/L）水溶液
淋洗液流速	0.8 mL/min
柱温	35 °C
抑制器电流	25 mA
进样体积	25 μL

离子色谱测定锂离子（ Li^+ ）、钠离子（ Na^+ ）及铵盐（以 NH_4 计）色谱图见图A.2



图A.2 3种阳离子色谱顺序图