

ICS 71.040.40
G 76



中华人民共和国国家标准

GB/T 14424—2008
代替 GB/T 14424—1993

工业循环冷却水中余氯的测定

Industrial circulating cooling water—Determination of residual chlorine

(ISO 7393-1:1985, Water quality—Determination of free chlorine and total chlorine—Part 1: Titrimetric method using

N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, ISO 7393-2:1985, Water quality—Determination of free chlorine and total chlorine—Part 2: Colorimetric method using *N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes, NEQ)

2008-04-01 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准对应于 ISO 7393-1:1985《水质 游离氯和总氯的测定 第1部分: *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》(英文版)和 ISO 7393-2:1985《水质 游离氯和总氯的测定 第2部分: *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺比色法》(英文版),本标准与 ISO 7393-1:1985 和 ISO 7393-2:1985 的一致性程度为非等效。

本标准代替 GB/T 14424—1993《锅炉用水和冷却水分析方法 余氯的测定》。

本标准与 GB/T 14424—1993 相比,主要变化如下:

——标准名称由原来的“锅炉用水和冷却水分析方法 余氯的测定”改为“工业循环冷却水中余氯的测定”;

——取消了 GB/T 14424—1993 的 DPD 目视比色法和邻联甲苯胺目视比色法;

——范围由 GB/T 14424—1993 规定的 0.10 mg/L~1.50 mg/L 扩大为 0.03 mg/L~2.50 mg/L。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中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、刘艳飞、邵宏谦、李琳。

本标准所代替标准的版本发布情况为:

——GB/T 14424—1993。

工业循环冷却水中余氯的测定

1 范围

本标准规定了工业循环冷却水中余氯、游离氯的测定方法。

本标准适用于原水和工业循环冷却水中余氯、游离氯的分析,测定范围为 0.03 mg/L~2.5 mg/L。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

余氯(总氯) total chlorine

以游离氯、化合氯或两者并存的形式存在的氯。

3.2

游离氯 free chlorine

以次氯酸、次氯酸根或溶解性单质氯形式存在的氯。

3.3

化合氯 combined chlorine

余氯中以氯胺及有机氯胺形式存在的氯。

4 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

4.1 原理

4.1.1 游离氯的测定

当 pH 值为 6.2~6.5 时,试样中的游离氯与 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(以下简称 DPD)直接反应,生成红色化合物,于 510 nm 波长处,用分光光度法测定。干扰的消除见附录 A。

4.1.2 余氯的测定

当 pH 值为 6.2~6.5 时,在过量的碘化钾存在下,试样中余氯与 DPD 反应,生成红色化合物,于 510 nm 波长处,用分光光度法测定。干扰的消除见附录 A。

4.2 试剂和材料

本方法所用试剂,除非另有规定,仅使用分析纯试剂和符合 5.2.1 规定的水。试验中所需的标准滴定溶液,在没有注明其他要求时,按 GB/T 601 的规定制备。

4.2.1 水(不含氧化性和还原性物质):

蒸馏水必须按下述步骤进行检验:取两只 250 mL 锥形瓶,第一个瓶内放置 100 mL 待检验的水及 1 g 碘化钾混合,1 min 后,加入 5.0 mL 缓冲溶液和 5.0 mL DPD 溶液混合。在第二个瓶内放置 100 mL 待检验水样和两滴次氯酸钠溶液 II 混合,2 min 后,加入 5.0 mL 缓冲溶液和 5.0 mL DPD 溶液混合。

若第一个瓶无色,第二个瓶出现淡粉色,则水符合质量要求。

若蒸馏水不符合质量要求,必须进行下述处理:将 3 000 mL 蒸馏水置于烧杯中,加入 0.50 mL 次氯酸钠溶液 I,混匀,盖上玻璃盖,放置至少 20 h 后,去盖用 H 型紫外灯(9 W)插入水中,或在强日光下照射或与活性炭接触 10 h 以上脱氯,并按上述方法检验,如不合格,仍需重新处理。

4.2.2 碘化钾。

4.2.3 次氯酸钠溶液 I:活性氯浓度为 5.2%(质量分数)的溶液。

4.2.4 次氯酸钠溶液 II:活性氯浓度约为 0.1 g/L 的溶液。

称取约 2 g 次氯酸钠溶液 I,精确至 1 mg。用水稀释至 1 000 mL 混匀。

4.2.5 缓冲溶液:pH 值为 6.5。

用水分别将 60.5 g 十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)或 24 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4), 46.0 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 0.8 g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.2.6 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐(以下简称 DPD)[$\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$] 溶液:1.1 g/L。

在 250 mL 水中加入 2.0 mL 硫酸并溶解 0.2 g 乙二胺四乙酸二钠和 1.1 g 无水 DPD,用水稀释到 1 000 mL 混匀。置于棕色瓶中,防止受热。一个月后或当溶液变色时,须更新溶液。

4.2.7 硫酸溶液:1+17。

4.2.8 氢氧化钠溶液:80 g/L。

4.2.9 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶液:2.5 g/L 或亚砷酸钠(NaAsO_2)溶液:2 g/L。

4.2.10 碘酸钾溶液 I: $\rho(\text{KIO}_3)=1.006 \text{ g/L}$ 。

称取 1.006 g 碘酸钾(KIO_3),精确至 0.2 mg。溶于 200 mL 水中,移入 1 000 mL 的容量瓶,并用水稀释至刻度,摇匀。

4.2.11 碘酸钾溶液 II: $\rho(\text{KIO}_3)=10.06 \text{ mg/L}$ 。

移取 10 mL 碘酸钾溶液 I 置于 1 000 mL 容量瓶中,加 1 g 碘化钾,用水稀释至刻度,摇匀,须当天配制。

1 mL 该溶液相当于 10 μgCl 。

4.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和分光光度计。

实验中所用的玻璃器皿需用次氯酸钠溶液 II 注满器皿,1 h 后用大量自来水冲洗,再用水洗净。在分析过程中,为避免污染游离氯那一组,应一组玻璃容器用于测定游离氯,另一组用于余氯的测定。

4.4 取样

4.4.1 取样瓶须用带螺纹盖的棕色细口瓶,用市售洗涤剂清洗后,再用蒸馏水冲洗。

4.4.2 敞开式循环冷却水系统,通常在进入冷却塔之前的回水管道中取样;直流水系统,在出水管处取样;对封闭水系统,则在低位取样。

为保证取样具有代表性,管道内各处应保持全部充满水,并且在正式取样之前,先放掉一些,再从有压管道中取出试样来清洗取样瓶,后将试样充满取样瓶,旋紧盖子,存放阴凉处。

4.5 分析步骤

4.5.1 试样

取样后应立即开始测定,试样须避免光照、搅动和受热。

4.5.2 校准曲线的绘制

移取碘酸钾标准溶液 II 0.00 mL、0.30 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL、12.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,在第一个容量瓶内加 1.00 mL 硫酸溶液混匀,1 min 后加 1.0 mL 氢氧化钠溶液混匀,用水稀释至刻度,摇匀。依次将其余容量瓶逐个按同样方

法操作。各容量瓶中溶液相当于余氯量分别为 0、0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、0.70 mg/L、0.90 mg/L、1.20 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L(以 Cl 计)。

在 250 mL 锥形瓶内,加 5.0 mL 缓冲溶液和 5.0 mL DPD 溶液混匀,立即加入第一个容量瓶内的溶液(不冲洗)摇匀,控制显色时间在 2 min 内,用 3 cm 吸收池,在 510 nm 波长处,以水的试剂空白为参比测定其吸光度。

依次将其余容量瓶逐个按同样方法进行显色和测定操作。将测定各吸光度值扣除空白值后,以吸光度为纵坐标,余氯含量(mg/L,以 Cl 计)为横坐标绘制校准曲线。

注:分别制备每个标准显色溶液,以免预先加入的缓冲溶液与试剂的混合物放置时间过长,产生红色干扰。

4.5.3 游离氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,加 5.0 mL 缓冲溶液和 5.0 mL DPD 溶液摇匀,随后加 100.00 mL 试样溶液摇匀。控制显色时间在 2 min 内,用 3 cm 吸收池,510 nm 波长处,以水的试剂空白为参比,迅速测定吸光度,并从校准曲线上查得氯的质量浓度 ρ_1 。

4.5.4 余氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,加 5.0 mL 缓冲溶液和 5.0 mL DPD 溶液摇匀,随后加 100.00 mL 试样溶液摇匀。再加 1 g 碘化钾混匀。控制显色时间在 2 min 后,用 3 cm 吸收池,在 510 nm 波长处,以水的试剂空白为参比,迅速测定吸光度,并从校准曲线上查得氯的质量浓度 ρ_2 。

注:当试样溶液为强酸性、强碱性或高浓度盐时,调整加入缓冲溶液的体积,使水样 pH 值为 6.2~6.5。

4.5.5 锰氧化物干扰的校正

在 250 mL 锥形瓶中,放置 100.00 mL 试样溶液,加入 1 mL 硫代乙酰胺溶液或亚砷酸钠溶液,混匀,再加 5.0 mL 缓冲溶液和 5.0 mL DPD 溶液,混匀。用 3 cm 吸收池,在 510 nm 波长处,以水的试剂空白为参比液,立即测定吸光度。并由测得的吸光度,从校准曲线上查得相当于锰氧化物存在的氯的质量浓度 ρ_3 。

若试样溶液中氯量超过 1.50 mg/L(以 Cl 计),则适当减少取样量,但应以水稀释至 100.00 mL。

4.6 分析结果的表述

4.6.1 游离氯含量的计算

试样中游离氯的含量(以 Cl 计)以质量浓度 ρ_{FCI} 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(1)计算:

$$\rho_{\text{FCI}} = \frac{(\rho_1 - \rho_3) \times 100.00}{V} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_1 ——按游离氯的测定查得的氯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)(以 Cl 计);

ρ_3 ——按锰氧化物干扰的校正查得相当的氯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)(以 Cl 计);

V ——移取试样溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

100.00——将试样稀释后所得试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

4.6.2 余氯含量的计算

试样中余氯的含量(以 Cl 计)以质量浓度 ρ_{TCl} 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按式(2)计算:

$$\rho_{\text{TCl}} = \frac{(\rho_2 - \rho_3) \times 100.00}{V} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_2 ——按余氯的测定查得的氯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)(以 Cl 计);

ρ_3 ——按锰氧化物干扰的校正查得相当的氯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)(以 Cl 计);

V ——移取试样溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

100.00——将试样稀释后所得试料的体积的数值,单位为毫升(mL)。

4.7 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超过 0.03 mg/L。

5 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法

5.1 原理

5.1.1 游离氯的测定

当 pH 值为 6.2~6.5 时,试样中的游离氯与 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(以下简称 DPD)直接反应生成红色化合物。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定到红色消失为终点。干扰的消除参见附录 A。

5.1.2 余氯的测定

当 pH 值为 6.2~6.5 时,在过量的碘化钾存在下,试样中余氯与 DPD 反应,生成红色化合物。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定到红色消失为终点。干扰的消除参见附录 A。

5.2 试剂和材料

本方法所用试剂,除非另有规定,仅使用分析纯试剂和符合 4.2.1 规定的水。试验中所需的标准滴定溶液,在没有注明其他要求时,按 GB/T 601 的规定制备。

5.2.1 水(不含氧化性和还原性物质):

同 4.2.1。

5.2.2 碘化钾。

5.2.3 次氯酸钠溶液 I:同 4.2.3。

5.2.4 次氯酸钠溶液 II:同 4.2.4。

5.2.5 缓冲溶液:pH 值为 6.5。

同 4.2.5。

5.2.6 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐(以下简称 DPD) $[\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液:1.1 g/L。

同 4.2.6。

5.2.7 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶液:2.5 g/L 或亚砷酸钠(NaAsO_2)溶液:2 g/L。5.2.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 I: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 约 0.056 mol/L。

配制:称取约 22 g 六水硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (精确至 0.001 g)溶于含 5.0 mL 硫酸的 250 mL 水中,移入 1 000 mL 容量瓶内,用水稀释至刻度,摇匀,贮存于棕色瓶内。使用当天,按下述给定的操作方法标定该溶液。

标定:在 250 mL 锥形瓶内,移取 50 mL 硫酸亚铁铵溶液 I,加入 50 mL 水,5.0 mL 正磷酸和四滴二苯胺磺酸钡指示液,用重铬酸钾标准溶液滴定到紫色不褪,即为终点。硫酸亚铁铵溶液 I 浓度 c_A 按式(3)计算:

$$c_A = \frac{V_B c_B}{V_A} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c_B ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_B ——消耗重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_A ——吸取被标定的硫酸亚铁铵溶液 I 的体积,单位为毫升(mL)。

当 c_A 小于 0.044 mol/L 时,则应重新配制。

5.2.9 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 II: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 约 0.002 8 mol/L。

移取 50 mL 当天标定的硫酸亚铁铵溶液 I,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,移入棕色瓶中备用。

该溶液现用现配。

5.2.10 重铬酸钾标准溶液： $c[(1/6K_2Cr_2O_7)]$ 约0.1 mol/L。

5.2.11 二苯胺磺酸钡 $[(C_6H_5-NH-C_6H_4-SO_3)_2Ba]$ 指示液：3 g/L。

5.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和微量滴定管。

微量滴定管：容积为5.00 mL，最小分度为0.02 mL。

实验中所用的玻璃器皿需用次氯酸钠溶液Ⅱ注满器皿，1 h后用大量自来水冲洗，再用水洗净。在分析过程中，为避免污染游离氯那一组，应一组玻璃容器用于测定游离氯，另一组用于余氯的测定。

5.4 样品

同4.4。

5.5 分析步骤

5.5.1 试样：取样后立即开始测定，试样须避免光照、搅动和受热。

5.5.2 游离氯的测定：在250 mL锥形瓶中，加入5.0 mL缓冲溶液和5.0 mL DPD溶液混匀（见4.5.4注），随后加100.00 mL试样溶液混匀，立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ滴定到无色为终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积 V_1 。

5.5.3 余氯的测定：在250 mL锥形瓶中，加入5.0 mL缓冲溶液和5.0 mL DPD溶液混匀（见4.5.4注），随后加100.00 mL试样溶液混匀，再加入1 g碘化钾混匀，显色2 min后，立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ滴定到无色为终点。若2 min内返色，继续滴定至无色为终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积 V_2 。

5.5.4 锰氧化物干扰的测定：在250 mL锥形瓶中，加入100.00 mL试样溶液和1.0 mL硫代乙酰胺溶液或亚砷酸钠溶液混匀，随后加5.0 mL缓冲溶液和5.0 mL DPD溶液混匀，立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ滴定到无色为终点。记录试样溶液中锰氧化物消耗标准滴定溶液的体积 V_3 。

5.6 结果计算

5.6.1 游离氯含量的计算

试样中游离氯含量（以Cl计）以质量浓度 ρ_{FCI} 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按式（4）计算：

$$\rho_{\text{FCI}} = \frac{(V_1 - V_3)cM}{1\,000\,V} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——测定游离氯所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_3 ——测定锰氧化物所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——移取试样溶液的体积的数值，单位为毫升 mL；

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

5.6.2 余氯含量的计算

试样中余氯含量（以Cl计）以质量浓度 ρ_{TCl} 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按式（5）计算：

$$\rho_{\text{TCl}} = \frac{(V_2 - V_3)cM}{1\,000\,V} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_2 ——测定余氯所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_3 ——测定锰氧化物所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液Ⅱ的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V ——移取试样溶液的体积的数值，mL；

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

5.7 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超过0.03 mg/L。

附 录 A
(资料性附录)
干 扰 试 验

下面给出两种类型的干扰。

A.1 其他氯化物引起的干扰

可能存在的任何二氧化氯的一小部分都会作为游离氯被测定。这些干扰可以通过测定水中的二氧化氯进行校正。

A.2 氯化物以外的物质引起的干扰

DPD 的氧化不仅是由氯化物引起的,由于浓度和潜在的化学氧化物,反应可被其他氧化剂影响。下列物质被特别提出:溴化物,碘化物,溴胺,碘胺,臭氧,过氧化氢,铬酸盐,锰酸盐,亚硝酸盐,铁离子(Ⅲ)以及铜离子。当铜离子的质量浓度 $<8\text{ mg/L}$,铁离子(Ⅲ)的质量浓度 $<20\text{ mg/L}$ 时,该干扰可由 pH 值为 6.5 的缓冲溶液和 DPD 中的 EDTA 的加入来消除。

铬酸盐的干扰可通过氯化钡的加入来消除。
