

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 2022—91
HG/T 2023—91

工业循环冷却水中游离氯和总氯的测定

1991-06-27 发布

1992-01-01 实施

中华人民共和国化学工业部 发布

目次

HG 2022—91	工业循环冷却水中游离氯和总氯的测定	
	N,N-二乙基-1,4 苯二胺滴定法	(1)
HG/T 2023—91	工业循环冷却水中游离氯和总氯的测定	
	N,N-二乙基-1,4 苯二胺分光光度法	(5)

工业循环冷却水中游离氯和总氯的测定
N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法

代替 HG 5—1505—85

本标准参照采用国际标准 ISO 7393/1—85《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》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了循环冷却水中游离氯和总氯的测定方法与测定范围。

本标准适用于含量为 0.1~2.5 mg/L(以 Cl 计)循环冷却水中总氯的测定。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

3 术语

3.1 游离氯：包括次氯酸、次氯酸根离子和溶解的元素氯。

3.2 总氯：包括游离氯和氯胺。

3.3 氯胺：包括一氯胺、二氯胺、三氯化氮和有机氮化物的所有氯化衍生物。

4 方法提要

4.1 游离氯的测定

当 pH 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。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定到红色消失为终点。

4.2 总氯的测定

当 pH 为 6.2~6.5 时，在过量碘化钾存在下，试样中总氯与 DPD 反应，生成红色化合物。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定到红色消失为终点。

5 试剂和材料

分析方法中，除特殊规定外，只应使用分析纯试剂和符合 5.2 规定的水。

5.1 次氯酸钠溶液：活性氯浓度为 5.2%(m/m)的溶液。

5.2 水(不应含有氧化性和还原性物质的水)：蒸馏水必须按下述方法检验：取两只 250 mL 锥形瓶，在第一个瓶内放置 100 mL 被检验的水和 1 g 碘化钾(5.5)混合，1 min 后，加入 5.0 mL 缓冲溶液(5.3)和 5.0 mL DPD 溶液(5.4)混合。在第二个瓶内，放置 100 mL 被检验的水和两滴次氯酸钠溶液(5.6)混合，2 min 后，加入 5.0 mL 缓冲溶液(5.3)和 5.0 mL DPD 溶液(5.4)混合。

若在第一个瓶中无色，而在第二个瓶中出现淡粉红色，则水(5.2)符合质量要求。

若蒸馏水不符合质量要求，必须按下述方法处理：将 3 000 mL 蒸馏水置于烧杯中，加入 0.50 mL 次氯酸钠溶液(5.1)，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 10 h 以上,脱氯,并按上述方法检验,如不合格,仍需重新处理。

5.3 缓冲溶液:pH 为 6.5。

用水(5.2)分别将 46.0 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)(GB 1274),60.5 g 十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)(GB 1263)和 0.8 g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(GB 1401)溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水(5.2)稀释至刻度,摇匀。

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

在 250 mL 水(5.2)中加入 20 mL 硫酸(GB 625)并溶解 0.2 g 乙二胺四乙酸二钠(GB 1401)和 1.1 g 无水 DPD,用水(5.2)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。

5.5 碘化钾(GB 1272)。

5.6 次氯酸钠溶液:活性氯浓度约为 0.1 g/L 的溶液。

称取约 2 g(精确至 0.001 g)次氯酸钠溶液(5.1),用水(5.2)稀释至 1 000 mL 混匀。

5.7 硫酸亚铁铵(GB 661)标准溶液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.056 \text{ mol/L}$ 溶液。

配制:称取约 22 g(精确至 0.001 g)六水硫酸亚铁铵[(NH_4)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O](GB 661)溶于含 5.0 mL 硫酸(GB 625)的 250 mL 水(5.2)中,移入 1 000 mL 容量瓶内,用水(5.2)稀释至刻度,摇匀,贮存在棕色瓶内。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 50.00 mL 硫酸亚铁铵溶液(5.7),加入 50 mL 水(5.2),5.0 mL 正磷酸(GB 1282)和四滴二苯胺磺酸钡指示液(5.10),用重铬酸钾标准溶液(5.9)滴定到紫色不褪,即为终点。硫酸亚铁铵溶液(5.7)浓度 c_A 按式(1)计算:

$$c_A = \frac{c_B \cdot V_B}{V_A} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c_B ——重铬酸钾标准溶液(5.9)的浓度, mol/L;

V_B ——消耗重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

V_A ——吸取被标定的硫酸亚铁铵溶液(5.7)的体积, mL。

所得结果应表示至二位小数。

当 c_A 小于 0.044 mol/L 时,则应重新配制。

5.8 硫酸亚铁铵(GB 661)标准溶液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.0028 \text{ mol/L}$ 标准溶液。

移取 50.00 mL 当天标定的硫酸亚铁铵溶液(5.7),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水(5.2)稀释至刻度,摇匀,移入棕色瓶中备用。硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)浓度 c 按式(2)计算:

$$c = \frac{c_A}{20} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c_A ——硫酸亚铁铵溶液(5.7)浓度, mol/L;

20——稀释倍数。

所得结果应表示至二位小数。

5.9 重铬酸钾(GB 642)标准溶液: $c[(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)] = 0.1 \text{ mol/L}$ 标准溶液;

5.10 二苯胺磺酸钡[($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3$)₂Ba]指示液, 3 g/L 溶液;

5.11 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)(HG 3—970)溶液, 2.5 g/L 溶液。

6 仪器、设备

一般实验室用仪器¹⁾和

6.1 微量滴定管, 5.00 mL。

注: 1) 玻璃器皿的处理:用次氯酸钠溶液(5.6)注满器皿,1 h 后用大量自来水冲洗,再用水(5.2)洗净。

7 样品

7.1 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。

7.2 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。

7.3 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。

8 分析步骤

8.1 试样

取样后立即开始测定,试样须避免光照、搅动和受热。

8.2 游离氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,加 5.0 mL 缓冲溶液(5.3)和 5.0 mL DPD 溶液(5.4)混匀,随后加 100.0 mL 试验溶液(7.3)混匀,立即用硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)滴定到无色为终点。记录所消耗滴定液(5.8)的体积 V_1 。

8.3 总氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,加 5.0 mL 缓冲溶液(5.3)和 5.0 mL DPD 溶液(5.4)混匀,随后加入 100.0 mL 试验溶液(7.3)混匀,再加入 1 g 碘化钾(5.5)混匀,显色 2 min 后,立即用硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)滴定到无色为终点。若 2 min 内返色,继续滴定至无色为终点。记录所消耗滴定液(5.8)的体积 V_2 。

8.4 锰氧化物干扰的校正

在 250 mL 锥形瓶中,加入 100.0 mL 试验溶液和 1.0 mL 硫代乙酰胺溶液(5.11)混匀,随后加 5.0 mL 缓冲溶液(5.3)和 5.0 mL DPD 溶液(5.4)混匀,立即用硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)滴定到无色为终点。记录试验溶液中锰氧化物消耗滴定液(5.8)的体积 V_3 。

9 分析结果的表述

9.1 游离氯浓度的计算

以 mg/L(以 Cl 计)表示的试样中游离氯含量 X_1 按式(3)计算:

$$X_1 = \frac{c \cdot (V_1 - V_3) \times 0.03545}{V} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)的浓度, mol/L;

V_1 ——测定游离氯(8.2)所消耗硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)的体积, mL;

V_3 ——测定锰氧化物(8.4)所消耗硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)的体积, mL;

V ——移取试验溶液的体积, mL;

0.03545 ——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的氯的质量。

所得结果应表示至二位小数。

9.2 总氯浓度的计算

以 mg/L(以 Cl 计)表示的试样中总氯含量 X_2 按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{c \cdot (V_2 - V_3) \times 0.03545}{V} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: c ——硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)的浓度, mol/L;

V_2 ——测定总氯(8.3)所消耗硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)的体积, mL;

V_3 ——测定锰氧化物(8.4)所消耗硫酸亚铁铵标准溶液(5.8)的体积, mL;

V —— 移取试验溶液的体积, mL;

0.035 45 —— 与1.00 mL 硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的, 以克表示的氯的质量。

所得结果应表示至二位小数。

10 允许差

取两次测定结果的算术平均值为测定结果。

两次测定结果之差值不超过 0.03 mg/L。

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部科技司提出。

本标准由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准由南京化工学院负责起草。

本标准主要起草人赵任辉、张恩隆。