

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

代替 HG 5—1505—85

本标准参照采用国际标准 ISO 7393/2—85《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》。

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 0.1~1.5 mg/L(以 Cl 计)循环冷却水中总氯的测定。

2 术语

2.1 游离氯：包括次氯酸、次氯酸根离子和溶解的元素氯。

2.2 总氯：包括游离氯和氯胺。

2.3 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。

3 方法提要

3.1 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，于 510 nm 波长处，用分光光度法测定。

3.2 总氯的测定

当 pH 为 6.2~6.5 时，在过量的碘化钾存在下，试样中总氯与 DPD 反应，生成红色化合物，于 510 nm 波长处，用分光光度法测定。

4 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 4.2 规定的水。

4.1 次氯酸钠溶液：活性氯浓度为 5.2%(m/m)的溶液。

4.2 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(4.5)混合，1 min 后，加入 5.0 mL 缓冲溶液(4.3)和 5.0 mL DPD 溶液(4.4)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(4.6)混合，2 min 后，加入 5.0 mL 缓冲溶液(4.3)和 5.0 mL DPD 溶液(4.4)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(4.2)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(4.1)混匀，盖上玻璃盖，放置至少 20 h，然后去盖用 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，再按上述方法检验，如不合格，仍需重新处理。

4.3 缓冲溶液：pH 为 6.5。

用水(4.2)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($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot$

12H₂O)(GB 1263)和 0.8 g 乙二胺四乙酸二钠(C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ · 2H₂O)(GB 1401)溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水(4.2)稀释至刻度,摇匀。

4.4 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐(以下简称 DPD)[NH₂-C₆H₄-N(C₂H₅)₂ · H₂SO₄]溶液:1.1 g/L 溶液。

在 250 mL 水(4.2)中加入 2.0 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(4.2)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。

4.5 碘化钾(GB 1272)。

4.6 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(4.1)用水(4.2)稀释至 1 000 mL 混匀。

4.7 硫酸(GB 625)溶液:1+17 溶液。

4.8 氢氧化钠(GB 629):80 g/L 溶液。

4.9 碘酸钾(GB 651): $\rho(\text{KIO}_3)=1.006 \text{ g/L}$ 溶液。

称取 1.006 g(精确至 0.000 2 g)碘酸钾(KIO₃)(GB 651),溶于 200 mL 水中,移入 1 000 mL 的容量瓶,并用水(4.2)稀释至刻度,摇匀。

4.10 碘酸钾(GB 651): $\rho(\text{KIO}_3)=10.06 \text{ mg/L}$ 溶液。

移取 10.00 mL 碘酸钾溶液(4.9)置于 1 000 mL 容量瓶中,加 1 g 碘化钾(4.5),用水(4.2)稀释至刻度,摇匀,须当天配制。

1 mL 该溶液相当于 10 μg Cl₂。

4.11 硫代乙酰胺(CH₃CSNH₂)(HG 3—970):2.5 g/L 溶液。

5 仪器、设备

一般实验室用仪器¹⁾和

5.1 分光光度计。

注:1) 玻璃器皿和吸收池的处理,用次氯酸钠溶液(4.6)注满器皿,1 h 后,用大量自来水冲洗,再用水(4.2)洗净。

6 样品

6.1 取样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。

6.2 敞开循环冷却水系统,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;对封闭系统,则在低位取样。

6.3 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。

7 分析步骤

7.1 试样

取样后应立即开始测定,试样须避免光照、搅动和受热。

7.2 工作曲线的绘制

吸取碘酸钾标准溶液(4.10)0.00、0.30、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00、12.00、15.00、20.00 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,在第一个容量瓶内加 1.0 mL 硫酸溶液(4.7)混匀,1 min 后加 1.0 mL 氢氧化钠溶液(4.8)混匀,用水(4.2)稀释至刻度,摇匀。依次将其余容量瓶逐个按同样方法操作。各容量瓶中溶液相应于总氯量分别为 0.00、0.03、0.10、0.30、0.50、0.70、0.90、1.20、1.50、2.00 mg/L(以 Cl₂ 计)。

在 250 mL 锥形瓶内,加 5.0 mL 缓冲溶液(4.3)和 5.0 mL DPD 溶液(4.4)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(4.2)

为参比液测定其吸光度。

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,总氯量(mg/L,以 Cl 计)为横坐标绘制工作曲线。

7.3 游离氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,加 5.0 mL 缓冲溶液(4.3)和 5.0 mL DPD 溶液(4.4)混匀,随后加 100.0 mL 试验溶液²⁾摇匀,立即加一滴硫代乙酰胺溶液(4.11)摇匀。用 3 cm 吸收池,在 510 nm 波长处,以水(4.2)的试剂空白为参比液,测定吸光度,并从工作曲线上查得氯的质量浓度 ρ_1 。

7.4 总氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,加 5.0 mL 缓冲溶液(4.3)和 5.0 mL DPD 溶液(4.4)摇匀,随后加 100.0 mL 试验溶液²⁾摇匀,再加 1 g 碘化钾(4.5)混匀。控制显色时间在 2 min 后,立即加一滴硫代乙酰胺溶液(4.11)摇匀。用 3 cm 吸收池,在 510 nm 波长处,以水(4.2)的试剂空白为参比液,迅速测定吸光度,并从工作曲线上查得氯的质量浓度 ρ_2 。

7.5 锰氧化物干扰的校正

在 250 mL 锥形瓶中,放置 100.0 mL 试验溶液²⁾,加入 1 mL 硫代乙酰胺溶液(4.11),混匀,再加 5.0 mL 缓冲溶液(4.3)和 5.0 mL DPD 溶液(4.4),混匀。用 3 cm 吸收池,在 510 nm 波长处,以水(4.2)的试剂空白为参比液,立即进行测定。并由测得的吸光度,从工作曲线上查得相当于锰氧化物存在的氯的质量浓度 ρ_3 。

注: 2) 若试样中氯量超过 1.50 mg/L(以 Cl 计),则适当减少取样量,但应以水(4.2)稀释至 100.0 mL。

8 分析结果的表述

8.1 游离氯浓度的计算

以 mg/L(以 Cl 计)表示的试样中游离氯的含量 X_1 ,按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_3) \times 100.0}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中: ρ_1 ——按游离氯的测定(7.3)查得的氯的质量浓度,mg/L(以 Cl 计);

ρ_3 ——按锰氧化物干扰的校正(7.5)查得相当的氯的质量浓度,mg/L(以 Cl 计);

V ——移取试验溶液的体积,mL;

100.0——将试样稀释后所得试料的体积,mL。

所得结果应表示至二位小数。

8.2 总氯浓度的计算

以 mg/L(以 Cl 计)表示的试样中总氯的含量 X_2 ,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{(\rho_2 - \rho_3) \times 100.0}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中: ρ_2 ——按总氯的测定(7.4)查得的氯的质量浓度,mg/L(以 Cl 计);

ρ_3 ——按锰氧化物干扰的校正(7.5)查得相当的氯的质量浓度,mg/L(以 Cl 计);

V ——移取试验溶液的体积,mL;

100.0——将试样稀释后所得试料的体积,mL。

所得结果应表示至二位小数。

9 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。

HG 2022—91
HG/T 2023—91

中 华 人 民 共 和 国
化 工 行 业 标 准
工业循环冷却水中游离氯和总氯的测定
HG 2022—91
HG/T 2023—91

编辑 化工行业标准编辑部
(化工部标准化研究所)
邮政编码:100013
版权专有 不得翻印

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 15 500
1991年9月第一版 1991年9月第一次印刷
印数 1—500