

化学工业 标准汇编

水处理剂与工业用水水质分析方法 (下)

■ 全国化学标准化技术委员会水处理剂分会
■ 中国标准出版社第二编辑室 编



 中国标准出版社

化学工业标准汇编

水处理剂与工业用水水质分析方法

(下)

全国化学标准化技术委员会水处理剂分会 编
中国标准出版社第二编辑室

中国标准出版社

北 京

化学工业出版社

中国标准出版社第二编辑室编，—北京：中国标准出版社，2010

图书在版编目 (CIP) 数据

化学工业标准汇编. 水处理剂与工业用水水质分析方法. 下/全国化学标准化技术委员会水处理剂分会，中国标准出版社第二编辑室编. —北京：中国标准出版社，2010

ISBN 978-7-5066-5680-1

I. 化… II. ①全…②中… III. ①化学工业-标准-汇编-中国②水处理剂-化学分析-标准-汇编-中国③工业用水-水质分析-标准-汇编-中国 IV. TQ-65 TU991.2-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 004069 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

开本 880×1230 1/16 印张 27.25 字数 765 千字
2010 年 2 月第一版 2010 年 2 月第一次印刷

定价 142.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533

出版说明

《化学工业标准汇编 水处理剂与工业用水水质分析方法》自1996年首次出版以来,一直深受广大企业、读者欢迎。为了满足读者及相关行业的生产、使用和科研的迫切需要,我们重新组织编写了本汇编。本版除保留了2007版中的现行有效标准外,又增收了截至2009年11月底批准发布的有关水处理剂与工业用水分析方法的国家标准和相关的行业标准。为方便读者查找、使用,将标准归类分为水处理剂基础标准与通用方法、水处理剂性能评价方法、水处理剂产品、工业循环冷却水水质分析方法、锅炉用水和冷却水水质分析方法、工业循环冷却水污垢和腐蚀产物测定方法等六个部分,并分上、下册出版。

本汇编汇集了截至2009年11月底批准发布的现行标准共128项,其中国家标准72项,行业标准56项。下册收录的是工业循环冷却水水质分析方法、锅炉用水和冷却水水质分析方法、工业循环冷却水污垢和腐蚀产物测定方法三部分的相关标准共69项,其中国家标准46项,行业标准23项。

本汇编收录的国家标准的属性已在目录上标明(GB或GB/T),年号用四位数表示。鉴于部分国家标准是在国家标准清理整顿前出版的,现尚未修订,故正文部分仍保留原样;读者在使用这些国家标准时,其属性以目录上标明的为准(标准正文“引用标准”中标准的属性请读者注意查对)。

本汇编包括的标准,由于出版年代的不同,其格式、计量单位乃至技术术语不尽相同。这次汇编时只对原标准中技术内容上的错误以及其他明显不妥之处做了更正。

本套汇编目录中,凡标准名称后用括号注明原国家标准号“(原GB××××—××)”的行业标准,均由国家标准转化而来。这些标准因未另出版行业标准文本(即仅给出行业标准号,正文内容完全不变),故本汇编中正文部分仍为原国家标准。与此类似的专业标准、部标准转化为行业标准的情况也照此处理。

中国标准出版社

2009年12月

目 录

工业循环冷却水水质分析方法

GB/T 14424—2008	工业循环冷却水中余氯的测定	3
GB/T 14636—2007	工业循环冷却水中钙、镁含量的测定 原子吸收光谱法	11
GB/T 14637—2007	工业循环冷却水及水垢中铜、锌的测定 原子吸收光谱法	19
GB/T 14643.1—2009	工业循环冷却水中菌藻的测定方法 第1部分:黏液形成菌的测定 平皿计数法	27
GB/T 14643.2—2009	工业循环冷却水中菌藻的测定方法 第2部分:土壤菌群的测定 平皿计数法	35
GB/T 14643.3—2009	工业循环冷却水中菌藻的测定方法 第3部分:黏泥真菌的测定 平皿计数法	43
GB/T 14643.4—2009	工业循环冷却水中菌藻的测定方法 第4部分:土壤真菌的测定 平皿计数法	51
GB/T 14643.5—2009	工业循环冷却水中菌藻的测定方法 第5部分:硫酸盐还原菌的测定 MPN法	57
GB/T 14643.6—2009	工业循环冷却水中菌藻的测定方法 第6部分:铁细菌的测定 MPN法	67
GB/T 15451—2006	工业循环冷却水 总碱及酚酞碱度的测定	77
GB/T 15452—2009	工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA滴定法	85
GB/T 15454—2009	工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法	89
GB/T 15456—2008	工业循环冷却水中化学需氧量(COD)的测定 高锰酸钾法	99
GB/T 15893.1—1995	工业循环冷却水中浊度的测定 散射光法	103
GB/T 20780—2006	工业循环冷却水 碳酸盐碱度的测定	105
GB/T 22597—2008	再生水中化学需氧量的测定 重铬酸钾法	111
GB/T 23836—2009	工业循环冷却水中钼酸盐含量的测定 硫氰酸盐分光光度法	117
GB/T 23837—2009	工业循环冷却水中铝离子的测定 原子吸收光谱法	121
GB/T 23838—2009	工业循环冷却水中悬浮固体的测定	129
HG/T 2022—1991(2004)	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	136
HG/T 2023—1991(2004)	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	140
HG/T 2156—1991	工业循环冷却水中阴离子表面活性剂的测定——亚甲蓝分光光度法	144
HG/T 2157—1991(2004)	工业循环冷却水中铵的测定 电位法	147
HG/T 2158—1991(2004)	工业循环冷却水中铵的测定 蒸馏和滴定法	151
HG/T 3516—2003	工业循环冷却水中亚硝酸盐的测定 分光光度法	155
HG/T 3518—2003	工业循环冷却水中巯基苯并噻唑测定方法	161
HG/T 3519—2003	工业循环冷却水中苯并三氮唑测定方法	165
HG/T 3520—2000(2007)	工业循环冷却水中磷锌预膜液中钙离子测定方法	169

HG/T 3525—2003	工业循环冷却水中铝离子的测定 邻苯二酚紫分光光度法	173
HG/T 3527—2008	工业循环冷却水中油含量测定方法	179
HG/T 3539—2003	工业循环冷却水中铁含量的测定 邻菲罗啉分光光度法	183
HG/T 3540—1990	工业循环冷却水中磷含量的测定 钼酸铵分光光度法 (原 ZB G76 002—1990)	189
HG/T 3609—2000(2007)	工业循环冷却水水质分析方法规则	195
HG/T 3923—2007	循环冷却水用再生水水质标准	199

锅炉用水和冷却水水质分析方法

GB/T 6903—2005	锅炉用水和冷却水分析方法 通则	205
GB/T 6904—2008	工业循环冷却水及锅炉用水中 pH 的测定	211
GB/T 6906—2006	锅炉用水和冷却水分析方法 联氨的测定	215
GB/T 6907—2005	锅炉用水和冷却水分析方法 水样的采集方法	221
GB/T 6908—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 电导率的测定	227
GB/T 6909—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 硬度的测定	233
GB/T 6910—2006	锅炉用水和冷却水分析方法 钙的测定 络合滴定法	239
GB/T 6911—2007	工业循环冷却水和锅炉用水中硫酸盐的测定	245
GB/T 6912.1—2006	锅炉用水和冷却水分析方法 硝酸盐和亚硝酸盐的测定 第 1 部分:硝酸 盐紫外光度法	253
GB/T 6912—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 亚硝酸盐的测定	259
GB/T 6913—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定	265
GB/T 10656—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 锌离子的测定 锌试剂分光光度法	275
GB/T 12146—2005	锅炉用水和冷却水分析方法 氨的测定 苯酚法	279
GB/T 12148—2006	锅炉用水和冷却水分析方法 全硅的测定 低含量硅氢氟酸转化法	285
GB/T 12149—2007	工业循环冷却水和锅炉用水中硅的测定	291
GB/T 12151—2005	锅炉用水和冷却水分析方法 浊度的测定(福马胨浊度)	299
GB/T 12152—2007	锅炉用水和冷却水中油含量的测定	303
GB/T 12154—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 全铝的测定	309
GB/T 12157—2007	工业循环冷却水和锅炉用水中溶解氧的测定	315
GB/T 13689—2007	工业循环冷却水和锅炉用水中铜的测定	323
GB/T 14415—2007	工业循环冷却水和锅炉用水中固体物质的测定	331
GB/T 14420—1993	锅炉用水和冷却水分析方法 化学耗氧量的测定 重铬酸钾快速法	335
GB/T 14422—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 苯胺三氯唑的测定	339
GB/T 14427—2008	锅炉用水和冷却水分析方法 铁的测定	345
GB/T 14640—2008	工业循环冷却水及锅炉用水中钾、钠含量的测定	351
GB/T 14642—2009	工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法	361
GB/T 15453—2008	工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定	373

工业循环冷却水污垢和腐蚀产物测定方法

HG/T 3530—2003	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物试样的调查、采取和制备	381
HG/T 3531—2003	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中水分含量的测定	387
HG/T 3532—2003	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中硫化亚铁含量的测定	391

HG/T 3533—2003	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中灼烧失重测定方法	397
HG/T 3534—2003	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中酸不溶物、磷、铁、铝、钙、镁、锌、铜含量 测定方法	401
HG/T 3535—2003	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中硫酸盐含量测定方法	415
HG/T 3536—2003	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物中二氧化碳含量的测定方法	419
HG/T 3610—2000(2007)	工业循环冷却水污垢和腐蚀产物分析方法规则	424

工业循环冷却水
水质分析方法



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($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)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: $\rho(\text{KIO}_3)=1.006$ 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: $\rho(\text{KIO}_3)=10.06$ 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_2 。

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 取样瓶须用带螺旋纹的棕色细口瓶,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;对封闭式水系统,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 锥形瓶中,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 二甲胺磺酸钡 $[(C_4H_9-NH-C_6H_4-SO_3)_2Ba]$ 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_{TCI} 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按式（5）计算：

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

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。
