

ICS 71.040.40
G 76



中华人民共和国国家标准

GB/T 15453—2018
代替 GB/T 15453—2008

工业循环冷却水和锅炉用水中 氯离子的测定

Determination of chloride in water for industrial circulating cooling
system and boiler

2018-06-07 发布

2019-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 15453—2008《工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定》，与 GB/T 15453—2008 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

——修改了标准的适用范围(见第 1 章，2008 年版的第 1 章)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会(SAC/TC 63/SC 5)归口。

本标准负责起草单位：南京御水科技有限公司、河南清水源科技股份有限公司、广州特种承压设备检测研究院、宁波市特种设备检验研究院、深圳准诺检测有限公司、梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司、江苏省特种设备安全监督检验研究院常州分院、南京大学宜兴环保研究院、浙江水知音检测有限公司、瑞士万通中国有限公司、上海仪电科学仪器股份有限公司、石家庄给源环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：陈伟、李翠娥、杨麟、王春波、范崇旗、陈建霞、胡月新、任洪强、俞明华、龚雁、许佰功、李永广、李琳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 6905.1—1986；

——GB/T 6905.2—1986；

——GB/T 6905.4—1993；

——GB/T 15453—1995、GB/T 15453—2008。



工业循环冷却水和锅炉用水中 氯离子的测定

1 范围

本标准规定了工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子含量的测定方法。

本标准中摩尔法和电位滴定法适用于天然水、循环冷却水、软化水、锅炉炉水中氯离子含量的测定，摩尔法测定范围为 3 mg/L~150 mg/L，超过 150 mg/L 时，可适当减少取样体积，稀释后测定；电位滴定法测定范围为 5 mg/L~1 000 mg/L；共沉淀富集分光光度法适用于除盐水、锅炉给水中氯离子含量的测定，测定范围为 10 μg/L~100 μg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 通则

警示——本标准所使用的强酸具有腐蚀性，使用时应避免吸入或接触皮肤。溅到身上应立即用大量水冲洗，严重时应立即就医。

本标准所用试剂和水，除非另有规定，应使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 三级水的规定。

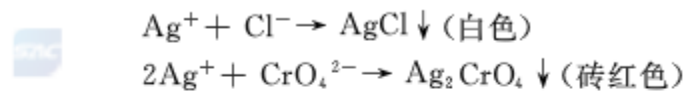
试验中所需标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

4 摩尔法

4.1 原理

以铬酸钾为指示剂，在 pH 为 5.0~9.5 的范围内用硝酸银标准滴定溶液滴定。硝酸银与氯化物反应生成氯化银白色沉淀，当有过量硝酸银存在时，则与铬酸钾指示剂反应，生成砖红色铬酸银沉淀，表示反应达到终点。

反应式为：



4.2 试剂或材料

4.2.1 硝酸溶液：1+300。

4.2.2 硫酸溶液： $c(1/2H_2SO_4)$ 约 0.1 mol/L。

4.2.3 硝酸银标准滴定溶液： $c(AgNO_3)$ 约 0.02 mol/L，按 GB/T 601 的规定进行制备，也可按附录 A 进行制备。

4.2.4 铬酸钾指示液：50 g/L。

4.2.5 酚酞指示液：10 g/L 乙醇溶液。

4.3 试验步骤

用移液管量取 50 mL 或 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中，加入两滴酚酞指示液，若水样变为红色，用硝酸溶液或硫酸溶液调节水样的 pH，使红色刚好变为无色。

加入 1.0 mL 铬酸钾指示液，在白色背景条件下用硝酸银标准滴定溶液滴定，直至刚刚出现砖红色为止。同时做空白试验。

4.4 结果计算

氯离子含量以质量浓度 ρ_1 计，数值以毫克每升(mg/L)表示，按式(1)计算：

$$\rho_1 = \frac{(V_1 - V_0)cM}{V} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- V_1 ——试样消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；
- V_0 ——空白试验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实际浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；
- M ——氯的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M = 35.45$)；
- V ——移取试样体积的数值，单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

4.5 允许差

同一操作者使用相同仪器，按相同测试方法，在短时间内对同一被测对象平行测定结果的绝对差值应满足表 1 要求。

表 1 摩尔法测定氯离子的允许差

测量范围/(mg/L)	允许差/(mg/L)
<100	≤0.5
100~200	≤1.0
>200	≤0.01 \bar{X}

注： \bar{X} 为两次平行测定结果的平均值。

5 电位滴定法

5.1 方法提要

以复合银电极为测量电极或以银/氯化银电极为参比电极、以银电极为指示电极，将复合银电极或指示电极和参比电极浸入被测溶液中，用硝酸银标准滴定溶液滴定至出现电位突跃点，即可通过突跃点所消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积算出氯离子含量。



5.2 试剂或材料

- 5.2.1 硝酸溶液:1+300。
- 5.2.2 硫酸溶液: $c(1/2H_2SO_4)$ 约 0.1 mol/L。
- 5.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(AgNO_3)$ 约 0.05 mol/L。
- 5.2.4 甲基橙指示液:1 g/L。

5.3 仪器设备

- 5.3.1 自动电位滴定仪:配有银/氯化银参比电极、银电极或复合银电极。
- 5.3.2 搅拌器。

5.4 试验步骤

用移液管量取适量体积的水样于测量杯中, $pH > 7$ 的水样或含有阻垢剂的水样, 宜调节水样至 pH 为 3~4(可加入两滴甲基橙指示液, 用硝酸溶液或硫酸溶液调节水样的 pH , 使溶液由黄色转为橙红色)。将测量杯置于滴定台上, 插入电极, 开启电位滴定仪和搅拌器, 用硝酸银标准滴定溶液滴定, 当滴定至出现完整的突跃曲线后停止滴定。

5.5 结果计算

氯离子含量以质量浓度 ρ_2 计, 数值以毫克每升(mg/L)表示, 按式(2)计算:

$$\rho_2 = \frac{V_1 c M}{V} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V_1 ——试样滴定至电位突跃点时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实际浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);
- M ——氯的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M = 35.45$);
- V ——移取试样体积的数值, 单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

5.6 允许差

同一操作者使用相同仪器, 按相同测试方法, 在短时间内对同一被测对象平行测定结果的绝对差值应满足表 2 要求。

表 2 电位滴定法测定氯离子的允许差

测量范围/(mg/L)	允许差/(mg/L)
<100	≤0.5
100~200	≤1.0
>200	≤0.01 \bar{X}

注: \bar{X} 为两次平行测定结果的平均值。

6 共沉淀富集分光光度法

警示——本方法所用硫氰酸汞为毒害品, 操作时应注意避免接触与吸入。

6.1 原理

以磷酸铅沉淀做载体,共沉淀富集痕量氯化物,经高速离心机分离后,以硝酸铁-高氯酸溶液完全溶解沉淀,加硫氰酸汞-甲醇溶液显色,用分光光度法间接测定水中痕量氯化物。

6.2 试剂或材料

6.2.1 水:GB/T 6682,一级水。

6.2.2 硝酸溶液:10%。

6.2.3 硝酸铅溶液:20 g/L。

6.2.4 磷酸氢二钠-磷酸二氢钾混合溶液:称取 10.7 g 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)和 8.2 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4),溶解于水中并稀释至 500 mL。

6.2.5 硫氰酸汞-甲醇溶液:2 g/L。称取 0.2 g 硫氰酸汞溶解于 100 mL 甲醇中,贮存于棕色试剂瓶中。放置 24 h 澄清后使用。

6.2.6 硝酸铁-高氯酸溶液:称取 12.0g 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,用 43 mL 高氯酸及适量水溶解,再以水稀释至 1 000 mL。

6.2.7 氯化物标准贮备溶液:0.1 mg/mL。

6.2.8 氯化物标准溶液:10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。移取 10 mL 氯化物标准贮备溶液至 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度。

6.3 仪器设备

6.3.1 分光光度计:配有 30 mm 吸收池。

6.3.2 离心机:转速可达 5 000 r/min,并配有 250 mL 聚乙烯离心管。

6.3.3 所有玻璃器皿、聚乙烯离心管、取样瓶等均应浸泡在硝酸溶液中,使用前再用水冲洗干净。

6.4 试验步骤

6.4.1 校准曲线的绘制

6.4.1.1 用移液管分别量取 0.00 mL(空白)、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 氯化物标准溶液注入 250 mL 聚乙烯离心管中,用水稀释至约 200 mL,对应的氯离子质量分别为 0.0 μg 、2.0 μg 、4.0 μg 、6.0 μg 、10.0 μg 、15.0 μg 和 20.0 μg 。

6.4.1.2 在离心管中加入 4 mL 硝酸铅溶液,摇匀。加入 4 mL 磷酸氢二钠-磷酸二氢钾混合溶液,充分摇匀,静置 5 min。

6.4.1.3 把离心管置于离心机管座内,以 5 000 r/min 的转速离心 5 min,倾尽离心清液,让沉淀物留在离心管内。往离心管内加 10.00 mL 硝酸铁-高氯酸溶液,使沉淀物完全溶解。

6.4.1.4 加入 1.00 mL 硫氰酸汞-甲醇溶液。显色 5 min 后,在 460 nm 波长下,用 30 mm 吸收池,以空白为参比,测量其吸光度。

6.4.1.5 以测得的吸光度为纵坐标,相对应的氯离子质量为横坐标,绘制校准曲线或计算回归方程。

6.4.2 水样的测定

用移液管量取 200 mL 水样置于 250 mL 聚乙烯离心管中,然后按 6.4.1.2~6.4.1.4 步骤操作。从校准曲线或回归方程得出对应的氯化物质量(以 Cl^- 计)。

6.5 结果计算

氯化物含量(以 Cl^- 计)以质量浓度 ρ_3 计,数值以微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$)表示,按式(3)计算:

$$\rho_3 = \frac{m}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m ——从校准曲线或回归方程得出的氯化物质量(以 Cl^- 计)的数值,单位为微克(μg)；

V ——水样的体积的数值,单位为毫升(mL)。

6.6 允许差

同一操作者使用相同仪器,按相同测试方法,在短时间内对同一被测对象平行测定结果的绝对差值应满足表 3 要求。

表 3 氯化物含量范围与允许差

氯化物含量(ρ_3)/($\mu\text{g/L}$)	允许差/($\mu\text{g/L}$)
$10.0 \leq \rho_3 \leq 20.0$	<6.4
$20.0 < \rho_3 \leq 30.0$	<6.6
$30.0 < \rho_3 \leq 50.0$	<7.2
$50.0 < \rho_3 \leq 100.0$	<8.4

附 录 A
(资料性附录)
硝酸银标准滴定溶液的制备

A.1 配制

称取 3.5 g 硝酸银,用水溶解后稀释至 1 000 mL,摇匀,贮存于密闭的棕色瓶中。

A.2 标定

称取 0.5 g~0.6 g(精确至 0.1 mg)预先于 500 °C~600 °C 灼烧至恒量的基准试剂氯化钠,加水溶解后移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此为氯化钠标准溶液。

用移液管量取 10 mL 氯化钠标准溶液于 250 mL 锥形瓶中,加 90 mL 水及 1.0 mL 铬酸钾指示液(50 g/L),在不断摇动情况下,在白色背景条件下用硝酸银标准滴定溶液滴定,直至刚刚出现砖红色为止。同时做空白试验。

硝酸银标准滴定溶液的浓度 $[c(\text{AgNO}_3)]$,按式(A.1)计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m \times 10/500}{(V - V_0)M} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

m ——氯化钠的质量,单位为克(g);

V ——氯化钠标准溶液消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

M ——氯化钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{NaCl}) = 58.442$]。