****

中国工程建设标准化协会团体标准

**T/****CECS** ×××—201X

|  |
| --- |
|  |

循环冷却水 总溴的测定

Determination of Total Bromine in circulating cooling water

|  |  |
| --- | --- |
| （**征求意见稿**） | |
| （提交反馈意见时，请将有关专利连同支持性文件一并附上） |

201X-XX-XX发布

201X-XX-XX实施

中国工程建设标准化协会 发布

目 次

前言..........................................................................I

引言..........................................................................1

1 范围........................................................................1

2 规范性引用文件..............................................................1

3 术语、定义和缩略语..........................................................1

4 测定方法....................................................................1

前　　言

本文件按照GB/T 1.1-2020和GB/T 20001.10-2014给出的规则起草。

本文件按中国工程建设标准化协会《关于印发〈中国工程建设标准化协会2022年第一批产品标准试点项目计划〉的通知》（建标协字〔2022〕13号）的要求制定。

本文件的某些内容可能直接或间接涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国工程建设标准化协会建筑与市政工程产品应用分会归口管理。

本文件负责起草单位：浙江恒动环境科技有限公司、中国建筑设计研究院有限公司。

本文件参加起草单位：

本文件主要起草人：

本文件审查人：

# **1 范围**

本标准适用于循环冷却水、工业用水、游泳池水、公共浴池水、建筑中水、景观用水和医疗污废水等中总溴的测定，其它用水参考执行。

# **2 规范性引用文件**

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T6682](https://www.baidu.com/s?sa=re_dqa_generate&wd=GB%2FT%206682%E3%80%8A%E5%88%86%E6%9E%90%E5%AE%9E%E9%AA%8C%E5%AE%A4%E7%94%A8%E6%B0%B4%E8%A7%84%E6%A0%BC%E5%92%8C%E8%AF%95%E9%AA%8C%E6%96%B9%E6%B3%95%E3%80%8B&rsv_pq=8a7c207900127dd0&oq=%E5%AE%9E%E9%AA%8C%E7%94%A8%E6%B0%B4%E5%BA%94%E7%AC%A6%E5%90%88%E4%BB%80%E4%B9%88%E6%A0%87%E5%87%86&rsv_t=81b2oDECLZSCT7k4wzjch8ZJQq3T7vUQB6cda0QWjxoPHBvmbZmi40BPaLtRc8y63ufg&tn=baiduhome_pg&ie=utf-8" \t "_blank)-2008 分析实验室用水规格和试验方法

HJ585-2010 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法

HJ493-2009 水质 样品的保存和管理技术规定

# **3 术语、定义和缩略语**

总溴 total bromine

指以次溴酸、次溴酸盐离子、溶解态的单质溴和溴胺形式存在的溴，以Br2计。

**DPD N,N-二乙基对苯二胺滴定法**

# **4 测定方法**

**4.1** **N,N-二乙基对苯二胺(DPD)滴定法**

**4.1.1 范围**

本标准检出限为0.05mg/L，测定范围为0.2mg/L ~11.0mg/L计。

游离氯和氯胺对总溴的测定产生干扰，可通过加甘氨酸控制反应以去除干扰；氧化态锰的干扰可通过亚砷酸钠去除；铜离子和铁离子的干扰可通过EDTA去除；铬酸盐的干扰可通过氯化钡去除。

**4.1.2** **原理**

在pH为6.2~6.5条件下，DPD与水中总溴迅速反应产生的化合物使溶液变红，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至红色消失。

**4.1.3** **试剂**

警示：4.1.3.4中氯化汞及4.1.6.4中亚砷酸钠为剧毒化学品；4.1.3.3中二水合乙二胺四乙酸二钠（DPD）对某些敏感个体可能会引起皮肤反应。

4.1.3.1 实验用水：应为符合现行国家标准GB/T 6882规定的三级水，煮沸后冷却。

4.1.3.2 硫酸（10% v/v）：将10.0±0.1mL的浓硫酸（ρ=1.84g/mL）加入约80mL的水（4.3.1.1）中。待溶液冷却后，再加水定容至100mL。该硫酸溶液可在室温条件下储存一年。

4.1.3.3 二水合乙二胺四乙酸二钠溶液（EDTA二钠）（40g/L）：将40.0±0.1g的二水合乙二胺四乙酸二钠加入约200mL的水（4.3.1.1）中，充分混合，再定容至1000mL。该溶液可在室温条件下储存三个月。

4.1.3.4 氯化汞溶液（20g/L）：将2.0±0.1g氯化汞加入100±10mL水（4.1.3.1）中并混合均匀。该溶液可在室温条件下储存三个月。

4.1.3.5 磷酸盐缓冲溶液（pH=6.5）：将2.40±0.05g的磷酸氢二钠和4.6±0.5g的磷酸二氢钾加入约50mL的水（4.1.3.1）中.再加入2±1mL的EDTA二钠溶液（4.1.3.3）和100.0±0.5mL的水（4.1.3.1）。加入2滴（0.1mL）的氯化汞溶液（4.1.3.4）。该溶液可在室温条件下储存一个月。

4.1.3.6 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐溶液（DPD）：将0.300±0.005g的五水合硫酸DPD加入约50mL含有2.0±0.1mL硫酸（4.1.3.2）和0.5±0.1mL EDTA二钠溶液（4.1.3.3）的水（4.1.3.1）中，充分混合，再定容至100mL。该溶液需置于棕色玻璃瓶中保存，室温条件下可储存一周。如果溶液变色，需丢弃后重新配制。

4.1.3.7 亚砷酸钠溶液（0.5% v/v）：将0.50±0.05g亚砷酸钠溶解于100.0±0.5mL的水（4.1.3.1）中。该溶液可在室温条件下储存一个月。

4.1.3.8 二苯胺磺酸钡溶液（0.1% m/V）：将0.10±0.02g的二苯胺磺酸钡溶解于100mL水（4.1.3.1）中，可适当将水加热以加速溶解。该溶液需置于具塞玻璃瓶中储存，室温条件下可储存一周。

4.1.3.9 重铬酸钾溶液（*c*(1/6 K2Cr2O7) = 100mmol/L）：称取约0.5g重铬酸钾晶体并在105 – 120℃条件下烘干至恒重。量取0.4903±0.0005g干燥后的重铬酸钾并置于1000mL容量瓶中，加入约800mL水（4.1.3.1），混合均匀后定容至1000mL，再次混合。该溶液可在室温条件下储存一个月。

4.1.3.10 硫酸亚铁铵溶液（2.82mmol/L，合1106mg/L）：取约200mL的水（4.1.3.1），加入2.5±0.1mL的硫酸（4.1.3.2），再加入1.106±0.005g的硫酸亚铁铵，充分混合。将该溶液转移到1000mL的容量瓶中，并加水（4.1.3.1）定容至1000mL。该溶液需置于具塞棕色瓶中保存。该溶液保质期会随保存条件以及瓶内溶液上方存留空气量的不同而变化，室温条件下可能储存一周，使用前需要用标准重铬酸钾溶液进行标定。

标定方法：向250mL锥形瓶中加入100.0mL硫酸亚铁铵溶液（4.1.3.8）、20.0±0.5mL硫酸（4.1.3.2）、5mL的磷酸（ρ= 1.83g/mL）以及2mL的二苯胺磺酸钡溶液（4.1.3.8）。用重铬酸钾溶液（4.1.3.9）滴定到出现蓝紫色且30s不变色时为终点。重复滴定三次并计算滴定溶液消耗量的平均值，记为VT mL。每1mL此溶液等量于225μg的总溴。如此溶液配制准确，则100.0mL此溶液等量于28.2mL的重铬酸钾溶液（4.1.3.9）。如滴定时消耗的重铬酸钾溶液明显少于28.2mL，则应将硫酸亚铁铵溶液丢弃并重新配制。如果硫酸亚铁铵溶液浓度略微低于所需浓度，可引入修正系数C = VT/28.2。

4.1.3.11 甘氨酸溶液（10% v/v）：将10.0±0.5g甘氨酸溶解于100±1mL的水（4.1.3.1）中。该溶液可在室温条件下储存一个月。

4.1.3.12 氢氧化钠溶液（c(NaOH) = 2.0mol/L）：将80g氢氧化钠溶解于约500mL水（4.1.3.1）中，冷却后定容至1000mL。

**4.1.4 仪器设备**

4.1.4.1 一般实验室常用玻璃器皿及设备

4.1.4.2 微量滴定管：5mL，0.02mL分度。

**4.1.5 样品**

4.1.5.1 样品采集

总溴不稳定应对样品加入固定剂保存。预先加入采样体积1%的氢氧化钠溶液（4.1.3.13）溶液到棕色玻璃瓶中，采集水样使其充满采样瓶，随后立即加盖塞紧并密封，避免水样接触空气。如样品呈酸性，应加大氢氧化钠溶液加入量，确保水样pH>12。

4.1.5.2 样品储备

水样需按国家现行行业标准HJ493水质 样品的保存和管理技术规定冷藏运输，实验室内4℃避光保存，在5d内完成测定。

**4.1.6 试验步骤**

4.1.6.1 样品准备：总溴浓度如超过11mg/L应将样品进行稀释。

4.1.6.2 向250mL锥形瓶中加入2.0±0.5mL的甘氨酸溶液(4.1.3.12)，再缓慢加入100.0±0.5mL样品并混合。

4.1.6.3 另取一个250mL锥形瓶，加入5.0±0.5mL的DPD溶液（4.1.3.6）以及5.0±0.5mL的磷酸盐缓冲溶液(4.1.3.5)并混合。

4.1.6.4 将第一个锥形瓶中的液体倒入第二个锥形瓶中并混合，立即使用经过标定的硫酸亚铁铵溶液(4.1.3.10)进行滴定，溶液由红色滴至无色为终点。记录滴定溶液消耗体积为VBr mL。

4.1.6.5 如水中有氧化锰干扰的可能性，应按以下方法进行修正：另取一个250mL锥形瓶，加入5.0±0.5mL的磷酸盐缓冲溶液（4.1.3.5）。继续加入0.5±0.05mL的亚砷酸钠溶液（4.1.3.7）。继续加入100.0±0.5mL的样品并混匀。再加入5.0±0.5mL的DPD溶液(4.1.3.6)并再次混匀。立即使用经过标定的硫酸亚铁铵溶液(4.1.3.10)进行滴定，溶液由红色滴至无色为终点。记录滴定溶液消耗体积为VMn mL。

**4.1.7 试验数据处理**

对于100mL的样品，每1.0mL的硫酸亚铁铵标准滴定液等量于2.25mg/L的总溴。样品中总溴含量ρ(Br)按公式（1）计算：

ρ(Br) = （1）

式中：

VBr —— 滴定4.1.6.3中消耗的硫酸亚铁铵标准滴定液的体积，mL。

VMn —— 滴定4.1.6.4中消耗的硫酸亚铁铵标准滴定液的体积，mL，若样品不存在氧化锰干扰，则VMn = 0mL。

1 —— 1.0mL的硫酸亚铁铵标准滴定液体积。

C —— 硫酸盐亚铁铵标准滴定液浓度修正系数，当硫酸亚铁铵标准滴定液浓度配制准确时，该修正系数为1。

**4.1.8 精密度和准确度**

4.1.8.1 精密度

5个实验室用本方法测定1.68mg/L及6.75mg/L总溴样品，相对标准偏差范围分别为2.8% ~ 18.5%及1.8% ~ 9%。

4.1.8.2 准确度

以0.10mg/L做加标回收试验，平均回收率为96.5% ~ 107.5%；加标质量浓度为0.6mg/L ~ 1.1mg/L时，平均回收率为95% ~ 105%；加标质量浓度为2.2mg/L ~ 6.5mg/L时，平均回收率为96% ~ 106%。

**4.2 N,N-二乙基对苯二胺（DPD）分光光度法**

**4.2.1 范围**

本标准检出限（以Br2计）为0.01mg/L，测定范围（以Br2计）为0.03mg/L ~11.00mg/L（以Br2）计。

游离氯和氯胺对总溴的测定产生干扰，可通过加甘氨酸控制反应以去除干扰；氧化态锰的干扰可通过亚砷酸钠去除；铜离子和铁离子的干扰可通过EDTA去除；铬酸盐的干扰可通过加入过量氯化钡去除。水样中的浊度可通过过滤处理。

**4.2.2 原理**

在pH为6.2~6.5条件下，DPD与水中总溴迅速反应产生的化合物使溶液变红， 用分光光度法进行检测。

**4.2.3 试剂**

警示：4.2.3.4中氯化汞及4.1.6.4中亚砷酸钠为剧毒化学品；4.2.3.3中二水合乙二胺四乙酸二钠（DPD）对某些敏感个体可能会引起皮肤反应。

分析所用所有试剂均应为分析纯试剂，实验用水应满足4.2.3.1要求。

4.2.3.1 实验用水：见4.1.3.1。

4.2.3.2 硫酸（ρ=1.84g/mL）

4.2.3.3二水合乙二胺四乙酸二钠溶液（EDTA二钠）（40g/l）：见4.1.3.3。

4.2.3.4氯化汞溶液（2% m/v）：见4.1.3.4。

4.2.3.5 缓冲溶液（pH=6.5）：见4.1.3.5。

4.2.3.6 氢氧化钠溶液（c (NaOH) ≈2mol/L）：见4.3.1.13。

4.2.3.7 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐溶液（DPD）：见4.1.3.6

4.2.3.8 碘酸钾储备液（ρ(KIO3) = 1006mg/L）：称量1006g碘酸钾并溶解于约250mL水（4.2.3.1）中，将溶液转移至1000mL容量瓶中并定容至刻度线，混合均匀。

4.2.3.9 碘酸钾使用液（ρ(KIO3) = 10.06mg/L）：移取10mL碘酸钾储备液（4.2.3.8）并置于1000mL容量瓶中，加入约1g碘化钾，并定容至刻度线。该使用液应在使用当天配制。每1mL该使用液含10.06μg碘酸钾，等量于0.141μmol Br2（22.56μg）

4.2.3.10 亚砷酸钠（ρ= 2g/L）：将0.20g亚砷酸钠溶解于100.0±0.5mL的水（4.2.3.1）中。

4.2.3.11 甘氨酸溶液（10% v/v）：将10.0±0.5g甘氨酸溶解于100±1mL的水（4.2.3.1）中。该溶液可在室温条件下储存一个月。

**4.2.4 仪器设备**

4.2.4.1分光光度计及10mm比色皿

4.2.4.2实验室器皿：10mL具塞比色管及容量瓶、锥形瓶等常用器皿。

**4.2.5 样品**

见4.1.5

**4.2.6 试验步骤**

4.2.6.1 样品处理

应在样品采集后立即执行检测。如果样品浊度超过1.0NTU，可使用扣除样品本底的方式处理，或对样品进行过滤。过滤时应确保过滤设备不含溴或其它氧化剂。建议在采样现场采用压力过滤技术，如使用注射器加一次性过滤头。

4.2.6.2 标准曲线绘制

分别吸取0mL、0.5mL、2.5mL、10mL、20mL、50mL碘酸钾标准使用液（4.2.3.8）至6个100mL容量瓶中。分别加入1.0mL硫酸（4.2.3.2）并等待1min，再继续加入1.0mL的氢氧化钠溶液（4.2.3.6），加水（4.2.3.1）至刻度。另取6个250mL锥形瓶并分别加入5.0mL的缓冲溶液（4.2.3.5）和5.0mL的DPD溶液（4.2.3.7），随后立即将碘酸钾标准溶液系列分别转移到锥形瓶中并混合。于515nm波长，10mm比色皿，纯水为参比测定吸光度，绘制标准曲线。

4.2.6.3 向250mL锥形瓶中加入2.0±0.5mL的甘氨酸溶液(4.2.3.11)，再缓慢加入100.0±0.5mL样品并混合。

4.2.6.4 在10mL具塞比色管中依次加入0.5mL的缓冲溶液（4.2.3.5）、0.5mL的DPD溶液（4.2.3.7）和10mL经过4.2.6.3处理后的水样，混匀，随后立即于515nm波长，1cm比色皿，纯水为参比测量吸光度值，记录读数为A。

4.2.6.5 如水中有氧化锰干扰的可能性，应按以下方法进行修正：

取100mL样品放入250mL锥形瓶中，加入1mL亚砷酸钠溶液（4.2.3.10）并混匀。再继续加入5.0mL的缓冲溶液（4.2.3.5）和5.0mL的DPD溶液（4.2.3.7）并混匀。取10mL该水样到10mL具塞比色管中，立即于515nm波长，1cm比色皿，纯水为参比测量吸光度值，记录读数为B。

**4.2.7 实验数据处理**

样品中总溴含量ρ(Br)按公式（2）计算：

（2）

式中：

A —— 未经氧化锰修正的样品总溴测定值，mg/L

B —— 样品中氧化锰的修正值，mg/L。如果样品中不存在氧化锰干扰，则该值为0。

**4.2.8 精密度和准确度**

4.2.8.1 精密度

5个实验室用本方法测定1.68mg/L及6.75mg/L总溴样品，相对标准偏差范围分别为2.8% ~ 17%及1.2% ~ 8.5%。

4.2.8.2 准确度

以0.10mg/L做加标回收试验，平均回收率为96.8% ~ 107%；加标质量浓度为0.6mg/L ~ 1.1mg/L时，平均回收率为92% ~ 105%；加标质量浓度为2.2mg/L ~ 6.5mg/L时，平均回收率为94% ~ 107%。

**4.3 N,N-二乙基对苯二胺（DPD）现场测定法**

**4.3.1 范围**

本标准检出限（以Br2计）为0.02mg/L，测定范围（以Br2计）为0.04mg/L ~10.00mg/L（以Br2）计。

游离氯和氯胺对总溴的测定产生干扰，可通过加甘氨酸控制反应以去除干扰；氧化态锰的干扰可通过亚砷酸钠去除；铜离子和铁离子的干扰可通过EDTA去除；铬酸盐的干扰可通过加入过量氯化钡去除。水样中的浊度可通过过滤处理。

**4.3.2 原理**

见4.2.2。

**4.3.3 试剂**

警示：4.3.3.2中二水合乙二胺四乙酸二钠（DPD）对某些敏感个体可能会引起皮肤反应。

分析所用所有商品化试剂应与所采用的便携式光度计为同品牌产品，实验用水应满足4.3.3.1要求。

4.3.3.1 实验用水：见4.1.3.1。

4.3.3.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐溶液（DPD）：见4.1.3.6，也可使用商品化的产品。

4.3.3.3缓冲溶液（pH=6.5）：见4.1.3.5，也可使用与DPD试剂合并在一起的商品化的产品，同步投加使用。

4.3.3.4 甘氨酸溶液（10% v/v）：见4.2.3.11，也可使用商品化的产品。

**4.3.4 仪器设备**

4.2.4.1便携式光度计，具备520nm工作波长且带宽应<10nm

4.2.4.2 25mm光程比色管

4.2.4.3一般实验室常用器皿。

**4.3.5 样品**

见4.1.5

**4.3.6 试验步骤**

4.3.6.1 样品处理：见4.2.6.1。

4.3.6.2 校准曲线：使用仪器内置的校准曲线进行测定。

4.3.6.3 向比色管中依次加入0.5mL的缓冲溶液（4.3.3.3）、0.5mL的DPD溶液（4.3.3.2）和10mL水样，混匀，随后立即于520nm波长，25mm光程比色管，待测样品为参比测量。或依据仪器推荐的样品体积配商品化试剂进行检测。记录读数为A。

4.2.6.5 如水中有氧化锰干扰的可能性，应按以下方法进行修正：

向比色管中依次加入0.5mL的缓冲溶液（4.3.3.3）、0.5mL的DPD溶液（4.3.3.2）和10mL水样，混匀取100mL样品放入250mL锥形瓶中，加入1mL亚砷酸钠溶液（4.2.3.10）并混匀。再继续加入5.0mL的缓冲溶液（4.2.3.5）和5.0mL的DPD溶液（4.2.3.7）并混匀。取10mL该水样到10mL具塞比色管中，立即于515nm波长，2.5cm比色皿，纯水为参比测量吸光度值，记录读数为B。

**4.2.7 实验数据处理**

根据仪器示值记录总溴的测定数值。

**4.2.8 精密度和准确度**

4.2.8.1 精密度

5个实验室用本方法测定1.68mg/L及6.75mg/L总溴样品，相对标准偏差范围分别为9% ~ 12%及2.5% ~ 5.5%。

4.2.8.2 准确度

以0.10mg/L做加标回收试验，平均回收率为% ~ %；加标质量浓度为0.6mg/L ~ 1.1mg/L时，平均回收率为96% ~ 105%；加标质量浓度为2.2mg/L ~ 6.5mg/L时，平均回收率为97% ~ 104%。