

**HZ-HJ-SZ-0044**

水质—游离氯和总氯的测定—N，N—二乙基—1，4—苯二胺分光光度法

1 范围

本方法等效采用国际标准 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，常规控制用》。

本方法适用于 0.0004~0.07mmol/L(0.03~5mg/L)游离氯或总氯(以  $\text{Cl}_2$  计)的测定。样品浓度较高时，需进行稀释。

附件 A 中叙述区别化合氯中一氯胺、二氯胺和三氯化氮的测定步骤。

2 定义

表 1 概念

名 词	同 义 词	组 成
游离氯	游离余氯：活性游离氯 潜在游离氯	单质氯、次氯酸、次氯酸盐
总氯	总余氯	单质氯、次氯酸、次氯酸盐、氯胺

- 2.1 游离氯：以次氯酸、次氯酸盐离子和溶解的单质氯形式存在的氯。
- 2.2 化合氯：以氯胺和有机氯胺形式存在的总氯的一部分。
- 2.3 总氯，以“游离氯”或“化合氯”或两者形式存在的氯。
- 2.4 氯胺：按本法测定氨的一、二或三个氢原子被氯原子取代的衍生物(一氯胺  $\text{NH}_2\text{Cl}$  二氯胺  $\text{NHCl}_2$ )，三氯化氮  $\text{NCl}_3$ 和有机氯化化合物的氯化衍生物。

3 原理

3.1 游离氯的测定

在 pH6.2~6.5 条件下，游离氯直接与 N，N—二乙基—1，4—苯二胺(DPD)反应生成红色化合物，用分光光度法测量其吸光度。

3.2 总氯的测定

存在过量碘化钾时反应，然后按 3.1 测量其吸光度。

4 试剂

分析中使用的试剂均为分析纯级。

4.1 水，不含氯和还原性物质：去离子水或蒸馏水经氯化至约 0.14mmol/L(10mg/L)的水平，储存在密闭的玻璃瓶中约 16h，再暴露于紫外线或阳光下数小时，或用活性炭处理使之脱氯。按下述步骤检验其质量。

向两个 250mL 无需氯量的锥形瓶中加入：

a. 第一个，100mL 待测水和约 1g 碘化钾(4.4)，混匀。1min 后，加入 5.0mL 缓冲溶液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3)；

b. 第二个，100mL 待测水和 2 滴次氯酸钠溶液(4.8)。2min 后，加入 5.0mL 缓冲溶液和 5.0mL DPD 试液(4.3)。

第一个瓶中不应显色，第二个瓶中应显粉红色。

4.2 缓冲溶液，pH6.5：在水(4.1)中依次溶解 24g 无水磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )，或 60.5g 十二水合磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )和 46g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )。加入 100mL 浓度为 8g/L 的二水合 EDTA 二钠( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，或 0.8g 固体。必要时，加入 0.020g 氯化汞防霉菌繁殖及试剂内痕量碘化物对游离氯检验的干扰。稀释至 1000mL，混匀。

注意：汞盐剧毒，应安全处理。

4.3 N，N—二乙基—1，4—苯二胺硫酸盐(DPD)( $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ )，溶液，1.1g/L：

将 250mL 水(4.1), 2mL 硫酸( $\rho = 1.84\text{g/mL}$ )和 25mL 的 8g/L 二水合 EDTA 二钠溶液(或 0.2g 固体)混合。溶解 1.1g 无水 DPD 硫酸盐(或 1.5g 五水合物), 或 1g DPD 草酸盐于此混合液中, 稀释至 1000mL, 混匀。试液装在棕色瓶内, 于冰箱内保存。一个月后, 如溶液变色, 应重配。

4.4 碘化钾, 晶体。

4.5 硫酸, 约 1mol/L: 于 800mL 水(4.1)中, 在不断搅拌下小心地加入 54mL 硫酸( $\rho = 1.84\text{g/mL}$ ), 冷至室温后, 稀释到 1000mL, 混匀。

4.6 氢氧化钠, 溶液, 约 2mol/L 氯: 称取 80g 粒状氢氧化钠, 放入盛有 800mL 水(4.1)的烧杯中, 搅拌至完全溶解, 冷至室温后, 稀释至 1000mL, 混匀。

4.7 次氯酸钠, 溶液(商品名, 安替福民), 含  $\text{Cl}_2$  约 0.1g/L, 由浓溶液稀释而成。

4.8 碘酸钾标准储备溶液, 1.006g/L: 称取 1.006g 碘酸钾( $\text{KIO}_3$ , 经 120~140℃烘干 2h), 溶解于水(4.1), 转入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线, 混匀。

4.9 碘酸钾标准使用溶液, 10.06mg/L: 取 10.0mL 储备液(4.8)于 1000mL 容量瓶中, 加入约 1g 碘化钾(4.4), 加水(4.1)稀释至标线, 混匀。在使用的当天配制, 装在棕色瓶中。1.00mL 此标准使用溶液含 10.0 $\mu\text{g}$   $\text{KIO}_3$ (相当于 0.141 $\mu\text{mol}$   $\text{Cl}_2$ )。

4.10 亚砷酸钠( $\text{NaAsO}_2$ ), 溶液, 2g/L, 或硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )溶液, 2.5g/L。

## 5 仪器

5.1 常用实验室仪器和下列仪器。

5.2 微量滴定管, 全量 5mL, 分度至 0.02mL。

5.3 100mL 容量瓶。

5.4 分光光度计(使用 510nm 波长), 具 10mm 方形比色皿。无需氯量玻璃器皿的准备: 将玻璃器皿在次氯酸钠溶液(4.7)中浸泡 1h, 然后用水(4.1)充分漂洗。

## 6 操作步骤

### 6.1 试样

采样后, 立即测定, 自始至终避免强光、振摇和温热。

### 6.2 试料

取试样 100mL 两个作为试料( $V_0$ ), 如总氯浓度超过 70 $\mu\text{mol/L}$ (5mg/L), 取较小体积试样( $V_1$ ), 用水(4.1)稀释至 100mL。

### 6.3 标准曲线的绘制

向一系列 100mL 容量瓶中, 分别加入 0.0, 0.30, 0.50, 1.00, 5.00, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 和 50.0mL 碘酸钾标准使用溶液(4.9), 各瓶中加入 1.0mL 硫酸(4.5)。1min 后, 各加 1.0mL 氢氧化钠溶液(4.6), 稀释至标线。各瓶中氯浓度  $C(\text{Cl}_2)$  分别为 0.00, 0.423, 0.705, 1.41, 7.05, 14.1, 28.2, 42.3, 56.4 和 70.5 $\mu\text{mol/L}$ (即 0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00mg/L)。

准备相当数量的 250mL 锥形瓶, 各加入 5.0mL 缓冲溶液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3), 并在不超过 1min 将上述各容量瓶中刚稀释到标线的标准溶液分别倒入锥形瓶中(不要淋洗), 摇匀, 在 510nm 处, 用 10mm 比色皿, 测量各标准比色液的吸光度(比色时间勿超过 2min)。绘制标准曲线, 或求出回归方程  $x = by + a$ 。每天核对标准曲线中的一个点。

注: ①分开配制的各标准比色液, 应避免缓冲溶液与 DPD 试液混合后放置过久, 呈现假红色。

②如所用的分光光度计的单色性较差, 将使标准比色液测量时, 浓度范围变窄, 只能适用  $C(\text{Cl}_2) 0.0007 \sim 0.021\text{mmol/L}$  (0.05~1.5mg/L)。因此, 配制的标准比色液浓度范围应与分光光度计的性能相适应。

### 6.4 游离氯的测定

转移试料(不要淋洗)于盛有 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3)的 250mL 锥形瓶中, 混匀(见 6.3 注), 测量吸光度, 得到浓度为  $c_1$ 。

遇偏酸性、偏碱性, 或高盐类水样, 应增加缓冲液(4.2)用量, 使水样达到 pH6.2~6.5。为取得准确结果, 控制 pH 十分重要。在 pH6.2~6.5, 产生的红色可准确地表现游离氯浓度。如

pH 太低, 往往使总氯中一氯胺在游离氯测定时出现颜色, 又如 pH 太高, 会由于溶解氧产生颜色。

## 6.5 总氯的测定

转移第二份试料(不要淋洗)于盛有 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3)的 250mL 锥形瓶中, 加入约 1g 碘化钾(4.4), 混匀(见 6.3 注)。将显色液倒入比色皿内; 2min 后, 测量吸光度, 得到浓度  $c_2$ 。

遇偏酸性、偏碱性, 或高盐类水样, 应增加缓冲液(4.2)用量, 使水样 pH 达到 6.2~6.5。

## 7 校正氧化锰和六价铬的干扰

进行补充测定, 向试料中预先加入亚砷酸钠或硫代乙酰胺溶液(4.10), 消除不包括氧化锰和六价铬的所有氧化物, 以便确定氧化锰和六价铬的影响。

取试料 100mL 于 250mL 锥形瓶中, 加入 1mL 亚砷酸钠(或硫代乙酰胺)溶液(4.10), 混匀。再加入 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3)。然后, 测量吸光度, 记录浓度  $c_3$ , 相当于氧化锰和六价铬的干扰。

## 8 结果计算

### 8.1 计算方法

#### 8.1.1 游离氯的计算

以毫摩尔/升表示的游离氯浓度  $c(Cl_2)$  按式(1)计算:

$$c(Cl_2) = \frac{(c_1 - c_3)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $c_1$ ——在测定(6.4)中所得游离氯浓度, m mol/L;

$c_3$ ——在测定(7)中所得氯化锰和六价铬相当于氯的浓度, m mol/L;

注: 如不存在氧化锰和六价铬时,  $c_3=0$  mL。

$V_0$ ——试料(6.2)最大体积( $V_0=100$  mL);

$V_1$ ——试样在试料(6.2)中的体积(mL)。

#### 8.1.2 总氯的计算

以毫摩尔/升表示的总氯浓度  $c(Cl_2)$  按式(2)计算:

$$c(Cl_2) = \frac{(c_2 - c_3)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $c_2$ ——在测定(6.5)中所得总氯浓度, m mol/L。

## 8.2 由物质的量的浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氯( $Cl_2$ )浓度, 乘以 70.91 换算为毫克/升。

## 8.3 重复性

安徽省环境监测中心站组织八个实验室验证了本方法, 游离氯室内精密度见表 2。

## 9 干扰

下述两种类型的干扰值得注意。

### 9.1 其他氯化物的干扰

可能存在的一些二氧化氯或亚氯酸盐作为总氯测定出来。这种干扰可由测定水中二氧化氯加以校正。

### 9.2 氯化物以外的化合物干扰

DPD 的氧化并不是专由氯化物造成。根据浓度和化学氧化电位, 该反应可由其他氧化剂引起。因此, 本法在以下氧化剂不存在的情况下适用: 溴、碘、溴胺、碘胺、臭氧、过氧化氢、铬酸盐、氧化锰、亚硝酸盐、铜离子和铁离子。铜离子  $<8$  mg/L 和铁离子  $<20$  mg/L 的干扰可被试剂 4.2 和 4.3 中的 EDTA 二钠掩蔽。

表 2 实验室内游离氯测定结果

水样名称	水样数 (份)	游离氯浓度范围 Cl <sub>2</sub> , mg/L	平均值 Cl <sub>2</sub> , mg/L	标准偏差 Cl <sub>2</sub> , mg/L	相对标准偏差 %
含游离氯蒸馏水	10	0.14~0.16	0.15	0.0038	2.5
	9	0.74~0.80	0.77	0.0046	0.6
	10	1.33~1.39	1.35	0.0054	0.4
饮用水	9	0.36~0.70	0.51	0.0054	1.1
医院污水	4	0.52~0.64	0.57	0.0069	1.2
造纸废水	6	0.52~0.87	0.70	0.0059	0.8
印染废水	4	0.17~0.28	0.23	0.0067	2.9
	7	0.38~0.60	0.50	0.0057	1.1
	9	0.72~1.17	0.94	0.014	1.5

注：8 个实验室的测定结果(每一份样品测定 6 个平行样)，提供本法的重复性。

## 10 参考文献

GB11898-89。

## 附录 A

### 一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的分别测定 (补充件)

#### A1 范围

本附件规定区分一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的方法。本法适用浓度范围与游离氯和总氯相同(见第 1 条)。

#### A2 原理

在测定游离氯和总氯后，测定另外两个试料；

a. 当第三个试料加入盛有缓冲液和 DPD 试液的锥形瓶后，加入小量碘化钾，反应局限于游离氯和化合氯中的一氯胺。

b. 第四个试料是在加缓冲液和 DPD 之前，先加小量碘化钾。此时，游离氯，化合氯中一氯胺和三氯化氮的一半发生反应。

化合氯中二氯胺在以上两种情况下都不反应。分别计算化合氯中一氯胺、二氯胺和三氯化氮的浓度。

#### A3 试剂

第 4 条中给出的试剂和以下试剂。

A3.1 碘化钾溶液，5g/L。临用的当天配制，贮于棕色瓶中。

#### A4 仪器

见第 5 条；

#### A5 操作步骤

##### A5.1 试样

见 6.1。

##### A5.2 试料

测定与 6.2 相同的两个试料。

##### A5.3 标准曲线的绘制

见 6.3。

##### A5.4 游离氯和化合氯中一氯胺的测定

向 250 毫升锥形瓶中，依次迅速加入 5.0mL 缓冲液(4.2)，5.0mL DPD 试液(4.3)，第三个试料和 2 滴(约 0.1mL)碘化钾溶液(A3)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5mg)，立即用上述相同的条件(A5.3)测量溶液的吸光度，记录浓度  $c_4$ 。

##### A5.5 游离氯、化合氯中一氯胺和三氯化氮一半的测定

向 250mL 烧杯中，加入第四个试料，2 滴(约 0.1mL)碘化钾溶液(A3)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5mg)，混匀；将烧杯内溶液倒入在 1min 内刚加入 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 试液的 250mL 锥形瓶中。迅速把溶液倒入比色皿内，测量吸光度，记录浓度  $c_5$ 。

## A6 结果计算

### A6.1 计算方法

#### A6.1.1 一氯胺的计算

以毫摩尔/升表示的化合氯中一氯胺浓度  $X_1(Cl_2)$ 由式(A1)计算：

$$X_1(Cl_2) = \frac{(c_4 - c_1)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(A1)$$

式中：  $c_4$ ——在测定(A5.4)中所得氯浓度， m mol/L。

#### A6.1.2 二氯胺的计算

以毫摩尔/升表示的化合氯中二氯胺浓度  $X_2(Cl_2)$ 按式(A2)计算：

$$X_2(Cl_2) = \frac{(c_2 - c_5)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(A2)$$

式中：  $c_5$ ——在测定(A5.5)中所得氯浓度， m mol/L。

#### A6.1.3 三氯化氮的计算

以毫摩尔/升表示的化合氯中三氯化氮浓度  $X_3(Cl_2)$ 由式(A3)计算：

$$X_3(Cl_2) = \frac{2(c_5 - c_4)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(A3)$$

### A6.2 由物质的量的浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氯( $Cl_2$ )浓度乘以 70.91 换算为毫克/升。