

# 中华人民共和国国家标准

## 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法

GB 11897—89

Water quality—Determination of free chlorine and total chlorine—Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine

### 1. 主题内容与适用范围

本标准等效采用国际标准 ISO 7393/1—1985《水质 游离氯和总氯的测定 第一部分：N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》。

本标准适用于 0.000 4~0.07 mmol/L (0.03~5 mg/L) 游离氯或总氯 (以 Cl<sub>2</sub> 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-氯胺、二氯胺和三氯化氮的测定步骤。

### 2. 定义

表 1 名词及其组成

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 NH<sub>2</sub>Cl, 二氯胺 NHCl<sub>2</sub>, 三氯化氮 NCl<sub>3</sub>)和有机氮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。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至红色消失。

#### 3.2 总氯的测定

存在过量碘化钾时反应,然后按 3.1 滴定。

### 4 试剂

分析中使用的试剂均为分析纯级。

国家环境保护局 1989-12-25 批准

1990-07-01 实施

4.1 水,不含氯和还原性物质的水:去离子水或蒸馏水经氯化至约 0.14 m mol/L(10 mg/L)的水平,储存在密闭的玻璃瓶中约 16 h,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 250 mL 无需氯量的锥形瓶中加入:

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

b. 第二个,100 mL 待测水和 2 滴次氯酸钠溶液(4.8)。2 min 后,加入 5.0 mL 缓冲溶液和 5.0 mL 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 24 g 无水磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ),或 60.5 g 十二水合磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )和 46 g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )。加入 100 mL 浓度为 8 g/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 0.8 g 固体。必要时,加入 0.020 g 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 1 000 mL 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)[ $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ]溶液,1.1 g/L:将 250 mL 水(4.1),2 mL 硫酸( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ )和 25 mL 的 8 g/L 二水合 EDTA 二钠溶液(或 0.2 g 固体)混合,溶解 1.1 g 无水 DPD 硫酸盐(或 1.5 g 五水合物),或 1 g DPD 草酸盐于此混合液中,稀释至 1 000 mL,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 硫酸亚铁铵,储备液, $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 56 \text{ m mol/L}$ 。

4.5.1 溶液的配制:溶解 22 g 六水合硫酸亚铁铵于含有 5 mL 硫酸( $\rho = 1.34 \text{ g/mL}$ )的水(4.1)中,移入 1 000 mL 容量瓶内,加水至标线,混匀。存放在棕色瓶中。经常按 4.5.2 步骤标定此溶液。如需大量测定,应每天标定一次。

4.5.2 溶液的标定:向 250 mL 锥形瓶中,放入 50.0 mL 储备液(4.5),5 mL 正磷酸( $\rho = 1.71 \text{ g/mL}$ )和 4 滴二苯胺磺酸钡指示液(4.9)。用重铬酸钾标准参考溶液(4.10)滴定到出现深紫色,再加入重铬酸钾溶液后颜色保持不变时为终点。此溶液的浓度以每升含氯( $\text{Cl}_2$ )毫摩尔数表示按式(1)计算:

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{2V_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: $C_2$ ——重铬酸钾标准参考溶液(4.10)的浓度,m mol/L;

$V_2$ ——滴定消耗重铬酸钾标准参考溶液(4.10)的体积,mL;

$V_1$ ——硫酸亚铁铵储备溶液(4.5)的体积,mL。

注:如  $V_2$  小于 22 mL,应重配一新鲜的储备液(见 4.5.1)。

4.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液, $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2.8 \text{ m mol/L}$ :取 50.0 mL 新标定的储备液(4.5.1)于 1 000 mL 容量瓶内,加水(4.1)至标线,混匀,存放于棕色瓶内。应每月标定一次。如需大量测定,应每天配制。

以每升含氯( $\text{Cl}_2$ )毫摩尔/升表示此溶液的浓度  $C_3$  按式(2)计算:

$$C_3 = \frac{C_1}{20} \quad \dots\dots\dots (2)$$

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

- 4.8 次氯酸钠,溶液(商品名,安替福民),含  $\text{Cl}_2$  约 0.1 g/L;由浓溶液稀释而成。
- 4.9 二苯胺磺酸钡,指示液,3 g/L;溶解 0.3 g 二苯胺磺酸钡  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{SO}_3]_2\text{Ba}$  于 100 mL 水。
- 4.10 重铬酸钾标准参考溶液,  $C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 100 \text{ m mol/L}$ ;准确称取(在 105℃ 烘干 2 h 以上) 4.904 g 研细的重铬酸钾,于 1 000 mL 容量瓶中,加水至标线,混匀。

## 5 仪器

- 1 常用的实验室器皿,及微量滴定管(含量 5 mL,分度至 0.02 mL),100 mL 无分度吸管。  
 无需氯量玻璃器皿的准备:将玻璃器皿在次氯酸钠溶液(4.8)中浸泡 1 h,然后用水(4.1)充分漂洗。

## 6 测定步骤

### 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 100 mL 两个作为试料( $V_0$ ),如总氯( $\text{Cl}_2$ )超过  $70 \mu\text{ mol/L}$  (5 mg/L)需取较小体积试样,用水(4.1)稀释至 100 mL。

### 6.3 游离氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,迅速依次加入 5.0 mL 缓冲液(4.2),5.0 mL DPD 试剂(4.3)和第一个试料(6.2),混匀。立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点。记录滴定消耗溶液体积  $V_3$  的毫升数。

对于酸性或碱性很强,或者高盐类水样,应增加缓冲液(4.2)用量,使水样达到 pH 6.2~6.5。为准确取得结果,控制 pH 十分重要。在 pH 6.2~6.5,产生的红色可准确地表现游离氯的浓度。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。

### 6.4 总氯的测定

在 250 mL 锥形瓶中,迅速加入 5.0 mL 缓冲液(4.2),5.0 mL DPD 试液(4.3),第二个试料(6.2)和约 1 g 碘化钾(4.4),混匀。2 min 后;用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点,如在 2 min 内观察到粉红色再现,继续滴定到无色作为终点。记录滴定消耗溶液体积  $V_4$  的毫升数。

对于酸性或碱性很强,或者高盐类水样,应增加缓冲液(4.2)用量,使水样 pH 达到 6.2~6.5。

## 7 校正氧化锰及六价铬的干扰

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(4.7),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 100 mL 试料(6.2)于 250 mL 锥形瓶中,加入 1 mL 亚砷酸钠或硫代乙酰胺溶液(4.7),混匀。再加入 5.0 mL 缓冲液(4.2)和 5.0 mL DPD 溶液(4.3)在氧化锰干扰的情况下,立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点。30 min 后,滴定六价铬的干扰。记录滴定消耗溶液体积  $V_5$  的毫升数,相当于氧化锰和六价铬的干扰。

## 8 结果的表示

### 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  $C(\text{Cl}_2)$  按式(3)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{C_3(V_3 - V_5)}{V_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中:  $C_3$  —— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的浓度以  $\text{Cl}_2$  表示,  $\text{m mol/L}$ ;

$V_0$  —— 试料(6.2)中试样体积( $\text{mL}$ );

$V_3$  —— 在测定(6.3)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积( $\text{mL}$ );

$V_5$  —— 在测定(7)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积( $\text{mL}$ ),如不存在氧化锰和六价铬时,  $V_5 = 0 \text{ mL}$ 。

### 8.1.2 总氯的计算

以毫摩尔/升表示的总氯浓度  $C(\text{Cl}_2)$  按式(4)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{C_3(V_4 - V_5)}{V_0} \dots\dots\dots(4)$$

式中:  $V_4$  —— 在测定(6.4)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积( $\text{mL}$ )。

### 8.2 由物质的量浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氯( $\text{Cl}_2$ )浓度,乘以 70.91 换算为毫克/升。

### 8.3 重复性和再现性

游离氯测定的验证结果见表 2。

表 2 实验室内游离氯测定结果<sup>1)</sup>

水样名称	水样数 份	游离氯浓度范围 $\text{Cl}_2, \mu \text{ mol/L}$	平均值 $\mu \text{ mol/L}$	标准偏差 $\mu \text{ mol/L}$	相对标准偏差 %
含游离氯蒸馏水	10	4.64 ~ 5.07	4.91	0.12	2.4
	10	9.6 ~ 10.6	9.96	0.16	1.6
	9	48.4 ~ 54.2	50.5	0.15	0.3
饮用水	5	5.11 ~ 6.94	6.06	0.09	1.5
	5	9.10 ~ 19.2	13.9	0.13	0.9
医院污水	4	1.60 ~ 7.55	4.80	0.15	3.1
造纸废水	5	11.4 ~ 19.4	14.9	0.16	1.1
印染废水	5	5.96 ~ 9.73	7.69	0.18	2.3
	7	10.5 ~ 17.8	14.1	0.24	1.7
	7	23.6 ~ 52.2	33.1	0.27	0.8

注: 1) 38 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。

## 9 干扰

需注意两种类型的干扰。

### 9.1 其他氯化物的干扰

一些二氧化氯可做为游离氯测定出。这种干扰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 的氧化并非专由氯化物造成。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  $< 8 \text{ mg/L}$  和铁离子  $< 20 \text{ mg/L}$  的干扰可被试剂 4.2 和 4.3 中的 EDTA 二钠掩蔽。

## 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 适用范围

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。本法适用范围与游离氯和总氯浓度相同(参见第1章)。

## A2 原理

在测定游离氯和总氯后,滴定另外两个试料:

- a. 在第三个试料中,加少量碘化钾,反应局限于游离氯和化合氯中的一氯胺;
- b. 在第四个试料中,加入缓冲液和 DPD 试液前,先加少量碘化钾。此时,游离氯,化合氯中的一氯胺及三氯化氮的一半发生反应。

化合氯中的二氯胺在上述两种情况下都不反应。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章给出的试剂和以下试剂。

碘化钾溶液,5 g/L。临用的当天配制,装在棕色瓶中。

## A4 仪器

见第5章。

## A5 测定步骤

## 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 游离氯和化合氯中一氯胺的测定

向250 mL锥形瓶中,迅速依次加入5.0 mL缓冲液(4.2),5.0 mL DPD溶液(4.3),第三个试料和2滴(约0.1 mL)碘化钾溶液(A3)或很小一粒碘化钾晶体(约0.5 mg),混匀,立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点。记录消耗溶液体积 $V_0$ 的毫升数。

## A5.4 游离氯、化合氯中一氯胺和三氯化氮一半的测定

向250 mL烧杯中,依次加入第四个试份,2滴(约0.1 mL)碘化钾溶液(A3)或很小一粒碘化钾晶体(约0.5 mg),混匀。在1 min内,把烧杯中溶液倒入含5.0 mL缓冲液(4.2)和5.0 mL DPD试液(4.3)的250 mL锥形瓶中。立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点。记录消耗溶液体积 $V_1$ 的毫升数。

## A6 结果的表示

## 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 $C(\text{Cl}_2)$ 按式(A1)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{C_3(V_6 - V_3)}{V_0} \dots\dots\dots(\text{A1})$$

式中:  $V_6$  ——在测定(A5.3)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积(mL)。

#### 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  $C(\text{Cl}_2)$  按式(A2)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{C_3(V_4 - V_7)}{V_0} \dots\dots\dots(\text{A2})$$

式中:  $V_7$  ——在测定(A5.4)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积(mL)。

#### 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  $C(\text{Cl}_2)$  按式(A3)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{2C_3(V_7 - V_6)}{V_0} \dots\dots\dots(\text{A3})$$

#### A6.2 由物质的量浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氯( $\text{Cl}_2$ )浓度乘以 70.91 换算为毫克/升:

#### 附加说明:

本标准由国家环境保护局标准处提出。  
 本标准由“游离氯和总氯”编制组负责起草。  
 本标准主要起草人 郑宋、黄承武、胡姗姗。  
 本标准委托中国环境监测总站负责解释。