

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-苯二胺分光光度法

GB 11898—89

Water quality—Determination of free chlorine and total
chlorine—Spectrophotometric 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 7393/2—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》。

本标准适用于 0.000 4~0.07 mmol/L(0.03~5 mg/L)游离氯或总氯(以 Cl₂ 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 名词及其组成

名 词	同 义 词	组 成
游离氯	活性游离氯 游离余氯： 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：按本法测定氮的一、二或三个氢原子被氯原子取代的衍生物(一氯胺 NH₂Cl，二氯胺 NHCl₂，三氯化氮 NCl₃)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。

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 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, $\text{pH}6.5$:在水(4.1)中依次溶解 24 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_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(KH_2PO_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 1000 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) [$\text{NH}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$] 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 1000 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,约 1 mol/L :于 200 mL 水(4.1)中,在不断搅拌下小心地加入 54 mL 硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$),冷至室温后,稀释到 1000 mL ,混匀。

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

4.7 次氯酸钠,溶液(商品名,安替福民),含 Cl_2 约 0.1 g/L :由浓溶液稀释而成。

4.8 碘酸钾标准储备溶液, 1.006 g/L :称取 1.006 g 碘酸钾(KIO_3 ,经 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 烘干 2 h),溶解于水(4.1),转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线,混匀。

4.9 碘酸钾标准使用溶液, 10.06 mg/L :取 10.0 mL 储备液(4.8)于 1000 mL 容量瓶中,加入约 1 g 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。 1.00 mL 此标准使用溶液含 $10.06 \mu\text{g KIO}_3$ (相当于 $0.141 \mu\text{mol Cl}_2$)。

4.10 亚砷酸钠(NaAsO_2),溶液, 2 g/L ,或硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶液, 2.5 g/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 5 mL ,分度至 0.02 mL 。

5.3 100 mL 容量瓶。

5.4 分光光度计(使用 510 nm 波长),具 10 mm 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 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),如总氯浓度超过 $70 \mu\text{mol/L}$ (5 mg/L),取较小体积试样(V_1),

用水(4.1)稀释至 100 mL。

6.3 标准曲线的绘制

向一系列 100 mL 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 50.0 mL 碘酸钾标准使用溶液(4.9),各瓶中加入 1.0 mL 硫酸(4.5)。1 min 后,各加 1.0 mL 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 5.00 mg/L)。

准备相当数量的 250 mL 锥形瓶,各加入 5.0 mL 缓冲溶液(4.2)和 5.0 mL DPD 试液(4.3),并在不超过 1 min 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 510 nm 处,用 10 mm 比色皿,测量各标准比色液的吸光度(比色时间勿超过 2 min)。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 $C(\text{Cl}_2)$ 0.000 7~0.021 mmol/L (0.05~1.5 mg/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 5.0 mL 缓冲液(4.2)和 5.0 mL DPD 试液(4.3)的 250 mL 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 pH 6.2~6.5。为取得准确结果,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 5.0 mL 缓冲液(4.2)和 5.0 mL DPD 试液(4.3)的 250 mL 锥形瓶中,加入约 1 g 碘化钾(4.4),混匀(见 6.3 注)。将显色液倒入比色皿内;2 min 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 校正氯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 100 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入 1 mL 亚砷酸钠(或硫代乙酰胺)溶液(4.10),混匀。再加入 5.0 mL 缓冲液(4.2)和 5.0 mL 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(1)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_1 - C_3)V_0}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中: C_1 —— 在测定(6.4)中所得游离氯浓度, mmol/L ;

C_3 —— 在测定(7)中所得氯化锰和六价铬相当于氯的浓度, mmol/L ;

注:如不存在氧化锰和六价铬时, $C_3 = 0 \text{ mL}$ 。

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 $C(\text{Cl}_2)$ 按式(2)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_2 - C_3)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(2)$$

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,游离氯室内精密度如下表:

表 2 实验室内游离氯测定结果¹⁾

水样名称	水样数 份	游离氯浓度范围 $\text{Cl}_2, \text{mg/L}$	平均值 $\text{Cl}_2, \text{mg/L}$	标准偏差 $\text{Cl}_2, \text{mg/L}$	相对标准偏差 %
含游离氯蒸馏水	10	0.14 ~ 0.16	0.15	0.003 8	2.5
	9	0.74 ~ 0.80	0.77	0.004 6	0.6
	10	1.33 ~ 1.39	1.35	0.005 4	0.4
饮用水	9	0.36 ~ 0.70	0.51	0.005 4	1.1
医院污水	4	0.52 ~ 0.64	0.57	0.006 9	1.2
造纸废水	6	0.52 ~ 0.87	0.70	0.005 9	0.8
印染废水	4	0.17 ~ 0.28	0.23	0.006 7	2.9
	7	0.38 ~ 0.60	0.50	0.005 7	1.1
	9	0.72 ~ 1.17	0.94	0.014	1.5

注: 1) 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。

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。

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。本法适用浓度范围与游离氯和总氯相同(见第1章)。

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章中给出的试剂和以下试剂。

A3.1 碘化钾溶液,5 g/L。临用的当天配制,贮于棕色瓶中。

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 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5.0 mL缓冲液(4.2),5.0 mL DPD 试液(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),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250 mL烧杯中,加入第四个试料,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;将烧杯内溶液倒入在1 min内刚加入5.0 mL缓冲液(4.2)和5.0 mL DPD 试液的250 mL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 $X_1(\text{Cl}_2)$, 由式(A1)计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_4 - C_1)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(\text{A1})$$

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 $X_2(\text{Cl}_2)$, 由式(A2)计算:

$$X_2(\text{Cl}_2) = \frac{(C_2 - C_5)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(\text{A2})$$

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 $X_3(\text{Cl}_2)$, 由式(A3)计算:

$$X_3(\text{Cl}_2) = \frac{2(C_5 - C_4)V_0}{V_1} \dots\dots\dots(\text{A3})$$

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。

附加说明:

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由“游离氯和总氯的测定”编制组起草。

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。