

分光光度法测定水中活性氯的方法研究与改进

王媛媛¹, 王玲玲¹, 李丹², 陈建阁¹

(1. 河南省环境监测中心, 河南 郑州 450004; 2. 安阳环境保护监测站, 河南 安阳 455000)

摘要: 研究了N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法和便携式光度计测定水中活性氯的精密度和准确度, 结果表明: 便携光度测定法同实验室测定方法具有等效的准确度和精密度。对N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法研究表明, 显色剂于4℃下保存应不超过7d; 对于标准曲线测定时碘酸钾的反应时间, 应由1 min更改为30 min。

关键词: 活性氯; 游离氯; 便携式光度计

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2012)-05-0021-03

Study on the Improvement of the Determination Method of Active Chlorine in Water with Spectrophotometric Method

WANG Yuan-yuan¹, WANG Ling-ling¹, LI Dan², CHEN Jian-ge¹

(1. Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China; 2. Anyang Environmental Monitoring Station, Anyang, Henan 455000, China)

ABSTRACT: The precision and accuracy of determining active chlorine in water using N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine spectrophotometric method and portable photometer were compared. Results showed that both methods performed equally in precision and accuracy. The method study showed that the N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine reagent should be stored in 4℃ and no more than 7d; and the reaction time of KIO₃ in preparing calibration standards should be changed from 1min to 30min.

KEY WORDS: active chlorine; free chlorine; portable photometer

活性氯具有杀菌作用, 在地面水中不稳定, 影响水体的生化耗氧过程^[1]。因此, 地面水中不得有活性氯存在。文中所研究的活性氯指的是以次氯酸、次氯酸盐离子和溶解的单质氯形式存在的氯。目前, 以N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)作为显色剂与水中活性氯迅速反应生成红色氯代DPD, 用滴定法或分光光度法进行测定是各国家、地区和国际组织广泛采用的测定水质中游离氯的标准方法^[2,3]。笔者验证研究了《水质游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(HJ 586—2010), 对方法中的测定温度、样品保存期限和显色操作进行了细化和改进, 并与现场便携分析方法进行了比对。

1 仪器与试剂

VIS-723G 分光光度计(北京瑞利分析仪器公司), PC II 便携余氯测定仪(HACH公司), 实验所需药品和试剂按照 HJ 586—2010 中的规定准备和配制, 便携仪器使用 HACH 公司的游离氯粉包。

2 结果与讨论

2.1 对国标方法的验证研究

实验室 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的检出限为 0.02 mg/L (HJ 586—2010 中为 0.004 mg/L)。实验结果见表 1。

表 1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的检出限 mg/L

平行样品编号	1	2	3	4	5	6	7
空白测定结果	0.012	0.007	0.019	0.006	0.011	0.009	0.016
平均值	0.012		标准偏差			0.005	
检出限	0.02		测定下限			0.04	

收稿日期: 2011-06-27; 修订日期: 2011-10-28

基金项目: 国家水体污染与治理科技重大专项项目(2009ZX07527-001)。

作者简介: 王媛媛(1983—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境监测与研究工作。

通讯作者简介: 王玲玲(1967—), 女, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测与研究工作。

2.2 显色剂的保存

国标中没有对显色剂的保存时间提出明确规定。研究发现,显色剂 N,N-二乙基-1,4-苯二胺 (DPD)的使用时间在 4℃ 冷藏条件下也应控制在 7 d之内,若超过有效期,DPD 溶液颜色会加深。而在显色过程中,可以与氯化物发生反应的有效 DPD 的浓度降低,因而生成的红色化合物浓度减小,导致吸光度降低,灵敏度下降。

2.3 碘酸钾反应时间的影响

由于游离氯标准溶液不稳定且不易获得,以碘分子或 $[I_3]^-$ 代替游离氯做校准曲线。以碘酸钾为基准,在酸性条件下与碘化钾发生如下反应:
 $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O, I_2 + I^- = [I_3]^-$, 生成的碘分子或 $[I_3]^-$ 与 DPD 发生显色反应,碘分子与氯分子的物质的量的比例关系为 1:1。

HJ 586—2010 方法中,碘酸钾中加酸反应生成碘这一步操作停留时间为 1 min,这样操作的结果是,低浓度点不显色,高浓度吸光度偏低,线性较差。在标准曲线测定时,发现低浓度曲线的最低点,和高浓度曲线的最高点容易偏离,是造成曲线线性不好的主要原因。将低浓度反应时间调整为 45 min,高浓度反应时间改为 30 min 后验证效果良好(见表 2)。如果反应时间不足,就会造成反应不完全,影响曲线相关性,反应时间对于低浓度标线的测定的影响尤为显著。

2.4 样品储藏

样品和缓冲溶液都储藏于 4℃ 冷藏箱中,在测定前需要放置或者 20℃ 水浴至室温,如果温度太低就急于测定,会造成测定值偏低。说明显色反应低温下会不彻底,应在室温条件下进行。

表 2 反应时间对标准曲线绘制的影响

氯质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	吸光度(高浓度曲线)		氯质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	吸光度(低浓度曲线)	
	1 min (国标规定)	30 min (改进时间)		1 min (国标规定)	45 min (改进时间)
0.00	0.016	0.015	0.00	0.006	0.005
0.10	0.019	0.030	0.02	0.006	0.019
0.20	0.029	0.056	0.04	0.006	0.043
0.30	0.077	0.081	0.08	0.007	0.092
0.50	0.127	0.128	0.12	0.009	0.134
1.00	0.244	0.243	0.16	0.015	0.186
1.50	0.347	0.344	0.20	0.019	0.226
曲线相关系数	0.996	0.999	曲线相关系数	0.931	0.999

2.5 实验室测定方法与便携测定方法的比对研究

采用哈希 (HACH) 公司的便携余氯测定仪 (PC II) 以及《水质游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(HJ 586—2010) 进行准确度和精密度的比对实验。

准确度的测定采用自来水添加 0.11 和 1.0 mg/L 两个浓度并测定回收率的方法进行,具体结果见表 3。对自来水进行高低两个浓度的加标测试,实验室光度法的平均加标回收率分别为 81.8% 和 106%,便携光度法的平均加标回收率分别为 81.8% 和 100%。

表 3 实际样品自来水加标测试数据

平行样品	自来水				
	加标样品 1		加标样品 2		
	实验室 光度法	便携 光度法	实验室 光度法	便携 光度法	
1	0.09	0.08	1.07	1.02	
2	0.09	0.08	1.08	0.99	
测定结果/ (mg · L ⁻¹)	3	0.10	0.08	1.06	1.02
	4	0.09	0.11	1.06	0.99
	5	0.10	0.09	1.05	0.99
	6	0.09	0.09	1.05	1.00
平均值/(mg · L ⁻¹)	0.09	0.09	1.06	1.00	
加标量/(mg · L ⁻¹)	0.11	0.11	1.0	1.0	
平均加标回收率	81.8%	81.8%	106%	100%	

(下转第 26 页)

决的一个问题。

(4) 对协同处置的3种工况(不同加入类别)的监测结果表明:各危废焚烧污染控制(包括二噁英类)指标排放浓度相差不太明显,基本在同一范围内。废弃农药及包装物的加入方式,处置单位可根据实际需要进行生产,但必须控制在设计焚烧种类及设计投加能力的工况条件下。

对于利用回转窑生产水泥熟料的企业而言,在不改变回转窑的主体设计的情况下,通过建立规范的废弃物接收、分类、储存、焚烧等管理措施,建设专业废弃物预处理设施,增加相应的喂料系统、自

控系统和计量系统等,可实现对固体废弃物的协同处置。通过监测结果可反映出固体废弃物处置的技术有效性、环境可行性以及服务社会的必要性。

[参考文献]

[1] 张国平,周恭明. 利用回转窑焚烧废物简述[J]. 环境技术, 2003(5):18-23.
 [2] 朱天乐,唐萍,等. 水泥回转窑处理固体废弃物的环境效应分析[J]. 环境科学与技术, 2007,30(4):100-102.
 [3] 朱桂珍. 利用水泥回转窑焚烧处置危险废物的评价研究[J]. 环境科学学报, 2000,20(6):810-812.

(上接第22页)

取空白加标分别测定 0.11, 0.5 和 1.0 mg/L 3 个浓度来计算方法的精密度,具体结果见表 4。由结果可知,实验室相对标准偏差在 1.2% ~ 4.1%,便携分光光度法相对标准偏差在 1.8% ~ 5.5% 之间,两种方法测试的精密度没有显著性差异。

表 4 空白加标测试数据

样品	试样						
	浓度 1 (0.11 mg/L)		浓度 2 (0.50 mg/L)		浓度 3 (1.0 mg/L)		
	实验室 光度法	便携 光度法	实验室 光度法	便携 光度法	实验室 光度法	便携 光度法	
1	0.10	0.10	0.49	0.47	0.94	0.99	
2	0.10	0.10	0.49	0.49	0.96	1.01	
测定结果/ (mg · L ⁻¹)	3	0.10	0.09	0.50	0.49	0.96	1.00
4	0.10	0.10	0.50	0.48	0.97	0.99	
5	0.10	0.09	0.50	0.47	0.97	1.03	
6	0.09	0.09	0.51	0.49	0.96	1.03	
平均值 \bar{x}_i / (mg · L ⁻¹)	0.10	0.10	0.50	0.48	0.96	1.01	
标准偏差 S_i / (mg · L ⁻¹)	0.0041	0.0055	0.0075	0.0098	0.011	0.018	
相对标准偏差 RSD_i	4.1%	5.5%	1.5%	2.0%	1.2%	1.8%	

3 结论

(1) 实验室 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的检出限为 0.02 mg/L (国标中为 0.004 mg/L)。取空白加标分别测定 0.11, 0.5 和 1.0 mg/L 3 个浓度,测定结果相对标准偏差在 1.2% ~ 4.1% 之间,并随着测试浓度的增加而降低。

(2) 研究发现,显色剂在 4℃ 冷藏条件下的保存时间应小于 7 d;对于标准曲线测定时碘酸钾的反应时间,无论是低浓度还是高浓度都应由 1 min 更改为 30 min。

(3) 研究表明,便携式光度测定方法同实验室测定方法具有等效的准确度和精密度,不需要加入固定剂,且可实现现场立即测定,干扰小,更能够反映环境中活性氯污染物的实际情况,可以作为一定浓度下优先推荐使用的活性氯测试方法。

[参考文献]

[1] 李伟英,张明,张永吉,等. 自来水系统中游离氯检测器的评价[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2008,36(7):946-950.
 [2] 李梦耀,潘珺,熊玉宝. 水中余氯测定方法进展[J]. 中国环境监测, 2007,23(2):40-42.
 [3] 曹连城. 一种高灵敏测定水中活性氯的新方法[J]. 武汉工业学院学报, 2001(4):22-24.
 [4] 韩岩. 关于 DPD 光度法测游离氯操作步骤的几点分析[J]. 干旱环境监测, 2011,25(1):48-51.