

监测技术 ·

甲基红分光光度法测定水中余氯

江 艳¹, 曹永琳¹, 张振辉²

(1. 江西省环境监测中心站, 江西 南昌 330029; 2. 南昌大学化学系, 江西 南昌 330047)

摘 要:提出了以甲基红褪色光度法测定水中的余氯。在酸性介质中,余氯使甲基红褪色,最大吸收波长 524 nm,摩尔吸光系数 $= 1.25 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。余氯质量浓度在 0.0 mg/L ~ 1 mg/L 范围内遵守比耳定律。对甲基红混合溶液的加入量以及样品溶液褪色后其吸光值的稳定性等作了条件试验,并与 DPD 分光光度法进行了对比测定,两种方法测定结果基本一致。

关键词:余氯;甲基红;分光光度法;水质

中图分类号:O657.32

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2004)03-0023-02

To Detect Chlorine Residual in Water in Methyl Red Spectrophotometry

JIANG Yan¹, CAO Yong-lin¹, ZHANG Zhen-hui²

(1. Jiangxi Environmental Monitoring Center, Nanchang, Jiangxi 330029, China;

2. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330047, China)

Abstract: To detect chlorine residual in water in methyl red spectrophotometry. Under acid medium, chlorine residual may make methyl red discoloration. The largest absorbing wave length was 524 nm, mol-absorbing coefficient was $1.25 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$. When mass concentration of chlorine residual was between 0.0 mg/L ~ 1 mg/L, it relied on Bill Law. The plus quantity of methyl composite solution, the absorbing value's stability of discoloration sample solution, were tested. And the test result was compared with DPD spectrophotometry. Their detection results were same.

Key words: Chlorine residual; Methyl red; Spectrophotometry; Water quality

水中游离氯(余氯)的主要来源是饮用水或污水中加氯以杀灭或抑制微生物,电镀废水中加氯以分解有毒的氰化物,印染、木材、造纸等行业加氯以漂白^[1]。测定水中余氯常用的方法有碘量法^[1]、N,N-二乙基 1,4-苯二胺(简称 DPD)分光光度法^[1-3]、席夫碱法^[4]和甲基橙褪色分光光度法^[5]等。甲基红是一种偶氮染料,常作为酸碱指示剂^[6],其结构中含有偶氮键 - N = N -, 容易被氧化而断裂形成两种更为简单的苯系化合物,且一定会褪色。因此,在一定条件下,可用甲基红分光光度法测定水中的余氯,经实际应用,取得较满意的结果。

VIS-723G型可见光分光光度计;乙酸-乙酸钠缓冲液(pH4.0)^[7]:0.2 mol/L 乙酸钠 36 mL 和 0.2 mol/L 乙酸 164 mL 混合;50 g/L 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)溶液;甲基红混合溶液(显色剂):称取 0.1 000 g 甲基红,用无水乙醇 200 mL 溶解(最好过夜,如有沉淀应过滤),加乙酸-乙酸钠缓冲液 200 mL 和 50 g/L EDTA-2Na 溶液 12 mL,定容至 1 000 mL;氯标准储备溶液^[8]:称取溴酸钾(优级纯,经 105 °C 烘干 2 h)1.177 6 g 用少量水溶解,移入 500 mL 容量瓶中,定容至刻度,吸取此溶液 10.0 mL,置入 1 000 mL 容量瓶中,定容至刻度,溴酸钾标准溶液质量浓度 $C(1/6 \text{ KBrO}_3)$

收稿日期:2003-11-17;修订日期:2004-05-11

作者简介:江 艳(1973-),女,江西南昌人,工程师,大学,从事环境监测工作。

1 试验

1.1 主要仪器和试剂

= 0.000 846 mol/L, 此溶液 1.00 mL 相当 30 μ g 氯, 暗处可保存半年; 10 mg/L 氯标准使用溶液: 取上述氯标准储备液, 用水稀释而成。

1.2 测定方法

取 10 mL 比色管 6 支, 分别加入 10 mg/L 氯标准使用液 0.0 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL 和 1.0 mL, 加水至 10 mL, 加入甲基红混合液 0.8 mL, 混匀, 20 min 后于 524 nm 波长处用 10 mm 比色皿以水为参比测定吸光值, 得出 $A(A_0 - A)$, 绘制工作曲线, 表明余氯在 0.0 mg/L ~ 1 mg/L 范围内遵守比耳定律。

回归方程:

$$(Cl_2) = 5.64 A + 0.009 \\ = 0.999 8$$

2 结果与讨论

2.1 测定波长的确定

于波长 320 nm ~ 1 100 nm 进行扫描, 于 420 nm ~ 620 nm 有一吸收峰, 在 524 nm 处吸光值最大, 故取此波长为测量波长。

2.2 甲基红混合溶液用量试验

甲基红混合溶液的加入量对 A 有较大的影响, 经对不同加入量进行试验, 发现加入 0.8 mL 甲基红混合液吸光值达到最大, 样品溶液褪色后, 吸光值很快便趋于稳定, 此用量效果最好, 故确定加入 0.8 mL 甲基红混合液。

2.3 加甲基红混合液后样品溶液的稳定性

取 10 mg/L 余氯标准使用液 0.5 mL, 加水至 10 mL, 加入甲基红混合液 0.8 mL, 放置不同时间, 在波长 524 nm 处测定吸光值。结果表明, 褪色反应后 1.5 min 内吸光值明显下降, 16 min 后吸光值趋于稳定, 一般可在加入甲基红混合溶液 20 min 后测定吸光值, 吸光值 4 h 内保持稳定不变。

计算得出摩尔吸光系数为 $1.25 \times 10^4 \text{ L/mol cm}$, 当 $A = 0.001$ 时, Sandell 为 $5.64 \times 10^{-3} \mu\text{g/cm}^2$ 。

2.4 检测限

取 10 mL 比色管 11 个, 各自加入蒸馏水

10 mL, 再加入甲基红混合溶液 0.8 mL, 摇匀, 10 min 后于 524 nm 处用 10 mm 比色皿测定吸光值, 以此空白样品 3 倍标准差对应的质量浓度为检测限, 得 0.056 mg/L, 以 6 倍标准差对应的质量浓度为定量下限, 其定量下限为 0.112 mg/L。

2.5 甲基红分光光度法与 DPD 分光光度法测定样品的对比试验

配制余氯试样, 分别用甲基红分光光度法和 DPD 分光光度法 (标准方法) 进行对比测定, 结果见表 1。

表 1 两种方法测定结果的对比 ($n = 7$)

测试方法	甲基红分光光度法	DPD 分光光度法
测定均值 / (mg L ⁻¹)	0.72	0.69
相对标准差 / %	3.1	4.3

用 t 检验法对两种测定结果作统计检验, 表明两者之间无显著性差异。由此证明采用甲基红分光光度法测定水中余氯是完全可行的, 有较好的准确性和精密性。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 171 ~ 172, 177 ~ 179.
- [2] 曹连城. DPD 光度法测定水中余氯[J]. 环境工程, 2003, 21(1): 65 ~ 66.
- [3] 胡玉芬. DPD 比色法测定医院污水中余氯含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(2): 195.
- [4] 王静斌. 水中余氯现场快速测定方法研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(4): 222 ~ 224.
- [5] 孟祥萍, 张 霞. 甲基橙分光光度法快速测定饮用水中余氯的方法探讨[J]. 中国公共卫生, 1996, 12(3): 128 ~ 129.
- [6] 常文保, 李克安. 简明分析化学手册[M]. 北京: 北京大学出版社, 1983. 107.
- [7] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册[M]. 第 2 版, 北京: 化学工业出版社, 1994. 169.
- [8] 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 133.