

DPD 分光光度法测定水中游离余氯的探讨

陆喜红 杨丽莉 叶瑾

(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

摘要:采用 DPD 分光光度法测定水中的游离余氯,验证了用高锰酸钾替代氯制剂配制标准溶液的有效性,方法在 0 mg/L~0.800 mg/L 范围内符合朗伯-比尔定律,检出限为 0.01 mg/L。使用次氯酸钠标准体系和高锰酸钾标准体系分别测定废水样品及其加标样,并用硫酸亚铁铵滴定法作对比验证,结果显示 3 种方法具有可比性。

关键词:余氯; DPD 分光光度法; 高锰酸钾; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)03-0041-03

Discussion on the Residual Chlorine Determination by DPD Photometry

LU Xi-hong, YANG Li-li, YE Jin

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: DPD photometry was applied to the determination of residual chlorine in water. It was shown that potassium permanganate could be used instead of chlorine. Lambert-Bear law was obeyed for residual chlorine in the range of 0 mg/L ~ 0.800 mg/L, and the detection limit was 0.01 mg/L. In addition, sodium hypochlorite system and potassium permanganate system were used to measure real and spiked sample, comparing with the ammonium ferrous sulfate titrimetric method, the results showed the three methods were comparable.

Key words: Residual chlorine; DPD photometry; Potassium permanganate; Water quality

氯制剂(氯胺、次氯酸盐等)可破坏或抑制水中致病微生物,又可与水中还原性物质发生反应,使用方便,成本较低。因此,氯化消毒仍是目前广泛应用的水质消毒方式。然而在消毒过程中,过量的氯不仅影响水的口感和气味,破坏水的品质,还可与水中某些有机物反应生成具有“三致”效应的一系列含氯有机化合物,如三氯甲烷、四氯化碳、溴二氯甲烷等氯代烃类。因此,游离余氯是评价水质是否消毒及消毒后水质评判的重要参数,也是水质监测经常需要测定的指标之一^[1-3]。

游离余氯(又称游离氯)代表消毒后水中剩余的总氯,以次氯酸、次氯酸盐离子和单质的形式存在。文献报道的测定游离余氯的方法较多,有分光光度法、容量法、电化学及传感器法等^[4-6]。*N,N*-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法(以下简称 DPD 法)^[7]操作简便、快速,在水质检测部门得到了较广泛的应用。余氯是多种物质的混合指示,并无确切的标准物质。今根据 DPD 法的测定原理,

探讨了用高锰酸钾替代氯水标准物质的可行性,考察了测定过程中的各种影响因素,提出了水中游离余氯测定准确性的控制条件和注意事项,实际应用效果较好。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

T6 新世纪紫外可见分光光度计,北京普析通用有限责任公司。

N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐 [$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$] (分析纯),天津市化学试剂研究所;高锰酸钾(优级纯),天津市光复精密化工研究所;显色剂:称取 1.5 g DPD 硫酸盐,溶解于含 0.2 g Na_2-EDTA 的酸性溶液中,定容至 1 000 mL,储存于棕色瓶中,在冷暗处保存;磷酸盐

收稿日期:2012-12-12;修订日期:2013-03-06

作者简介:陆喜红(1982—),女,江苏无锡人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

缓冲溶液(pH值=6.5):称取24 g无水磷酸氢二钠、46 g无水磷酸二氢钾和0.8 g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$,依次用纯水溶解,最后定容至1 000 mL;1 000 mg/L氯标准储备液:称取0.891 0 g高锰酸钾,用纯水溶解并稀释至1 000 mL;1.00 mg/L氯标准使用液:将氯标准储备液用纯水逐级稀释而成;其余试剂均为分析纯;试验用水为去离子纯水。

1.2 试验内容

1.2.1 氯标准溶液的有效性对比

分别配制次氯酸钠标准溶液和高锰酸钾标准溶液,按照与DPD氧化还原反应的结果,比较使用高锰酸钾溶液替代实际含氯标准溶液的有效性。具体方法为:用碘量法^[8]标定市售次氯酸钠溶液的实际有效氯浓度,取不同体积新配置的次氯酸钠标准溶液,加入等量DPD溶液,定容后在515 nm波长下测量吸光值,在一定浓度范围内,溶液中实际有效氯的含量与吸光值呈线性关系。取高锰酸钾标准溶液在相同的条件下反应,考察高锰酸钾溶液替代次氯酸钠的可行性和有效性。

1.2.2 DPD法测定余氯的技术要点

余氯与DPD反应属于氧化还原反应,原理简单,操作方便。为了获得稳定、准确的测定结果,条件控制尤为关键。通过比较显色剂、反应产物、反应条件等因素,探讨该方法测定余氯的技术要点。

2 结果与讨论

2.1 标准溶液

用DPD法测定水中游离余氯,是通过与DPD反应生成的产物计算相应的含氯量。因此,只要选择合适的氧化剂,与DPD的反应产物一致,即能作为标准物质使用。最简便的方法是用含氯的次氯酸钠溶液作为标准物质,但是次氯酸钠稳定性较差,其中的有效氯含量每次都需要标定,操作麻烦,实际应用效果较差。高锰酸钾是稳定性较好的常用氧化剂,今通过理论推断和具体试验,确定了用高锰酸钾替代含氯标准溶液的可行性。

DPD法测定水中游离余氯的原理,是利用游离余氯的强氧化性,与DPD反应,生成红色的氧化产物,其吸光值与余氯浓度成正比。文献[9]指出,高锰酸钾能将苯胺氧化,生成偶氮苯。DPD与苯胺属同一类化合物,从理论上推断,高锰酸钾和次氯酸钠与DPD反应的机理,都是氧化DPD,生成红色产物。

分别使用次氯酸钠溶液和高锰酸钾溶液在缓冲体系下(磷酸盐缓冲溶液,pH值=6.5)与DPD反应,对反应产物在400 nm~700 nm可见光范围内进行吸收波长扫描,见图1(a)(b)。图1(a)为次氯酸钠溶液的反应产物,图1(b)为高锰酸钾溶液的反应产物,二者吸收谱线相似,可以判定为相同的产物。根据扫描图,确定最佳比色波长为515 nm。

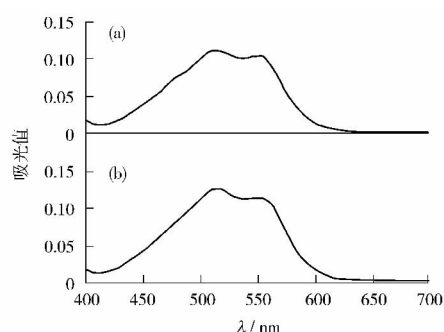


图1 显色产物扫描光谱

Fig. 1 Spectral scanning of chromogenic product

通过实际标定次氯酸钠溶液、氧化反应化合价变化、反应产物吸光值,最终确定0.891 0 g/L高锰酸钾溶液相当于1 000 mg/L含氯标准溶液。高锰酸钾溶液与次氯酸钠等含氯溶液相比,稳定性较好,避光保存能保持相对稳定的浓度值。

高锰酸钾溶液本身带有与DPD反应产物相似的红色,使用1.00 mg/L氯标准使用液直接测量在515 nm波长处的吸光值,响应值为0.005,与空白值(0.004)接近。另外,标准系列中高锰酸钾原则上全部参加反应,其还原产物 Mn(II) 几乎无色。因此,高锰酸钾本身颜色对测定结果的影响可以忽略。

虽然高锰酸钾溶液的稳定性较好,但是低浓度使用液的保存期不长。试验表明,1.00 mg/L氯标准使用液的实际有效浓度随着时间推移会降低,5 d下降近30%。因此,氯标准使用液应当天配制。

2.2 DPD显色剂的稳定性

吸取8.00 mL氯标准使用液于10 mL具塞比色管中,加入0.5 mL缓冲溶液和0.5 mL DPD显色剂,用纯水定容至刻度,混匀,用1 cm比色皿,以纯水为参比,于波长515 nm处测量吸光值。显色

剂选择每天配制(系列1)和第一天配制(系列2)的试剂,于室温下连续测定5 d,考察对测定结果的影响,结果见图2。由图2可见,新鲜配制的DPD能保证吸光值的稳定性,而随着时间延长,反应产物的吸光值下降,每天约下降5%。

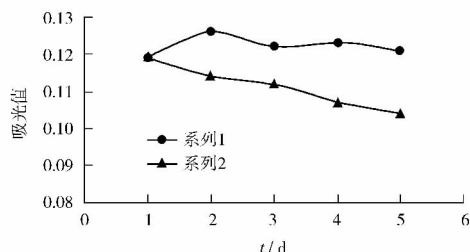


图2 显色剂保存时间的影响

Fig. 2 Effect of preservation period about the chromogenic reagent

2.3 反应产物的稳定性

吸取不同体积的氯标准溶液于10 mL具塞比色管中,配制含氯0.20 mg/L、0.80 mg/L、3.00 mg/L的水样,分别加入缓冲溶液和新鲜配制的DPD溶液,间隔不同时间测量吸光值,考察反应产物的稳定性,结果见图3。由图3可见,低浓度样品响应值越来越高,而高浓度样品则反之。产生这种现象的原因可能是低浓度样品中的显色剂DPD除了与样品中的余氯反应外,还在缓慢地与空气中的氧反应,生成氧化产物,增加吸光值;而在高浓度样品中,生成物的分解占主要趋势,造成吸光值下降。该反应较为迅速,为保证测定结果的准确性,应在加入DPD溶液后10 min内测定^[10]。

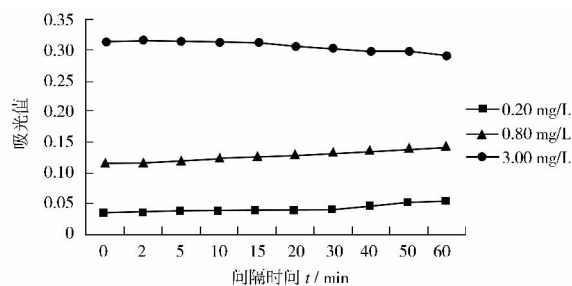


图3 反应产物的稳定性

Fig. 3 Stability of the reaction product

2.4 标准曲线与方法检出限

准确吸取0 mL、0.10 mL、0.50 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL氯标准使用液,置于6支10 mL具塞比色管中,用纯水稀释至刻度。加入0.5 mL磷酸盐缓冲溶液和0.5 mL DPD溶液,混匀后测量吸光值,绘制标准曲线,线性回归方程为 $Y = 0.154X + 0.001$ 相关系数 $r = 0.9996$ 。

取10 mL具塞比色管7支,各加入0.20 mL氯标准使用液,显色后测量吸光值。计算7次平行测定的标准偏差 s ,取 t 值为3.143,计算方法检出限^[11]为0.01 mg/L。

2.5 实际样品验证试验

选择存在余氯的医疗废水样品及该废水加标样(加标4.00 mg/L)作为测试对象,使用次氯酸钠标准体系和高锰酸钾标准体系分别测定,同时用硫酸亚铁铵滴定法^[12]作比对验证,结果见表1。由表1可见,3种方法的测定结果具有可比性。

表1 实际样品验证试验结果
Table 1 Test results of real sample

试验方法	废水样品(n=6)		废水加标样	
	测定均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	RSD/%	测定均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	回收率/%
高锰酸钾标准体系	5.78	3.2	9.57 ^①	94.8
次氯酸钠标准体系	6.01	2.5	9.69 ^②	92.0
硫酸亚铁铵滴定法	5.99	4.0	9.52 ^①	88.2
			9.59 ^②	90.0

①高锰酸钾溶液加标; ②次氯酸钠溶液加标。

3 结语

通过试验确定了高锰酸钾溶液替代有效余氯的可行性及其配制和保存方法,探讨了DPD分光光度法测定水中余氯的技术要点,只有把握显色剂

的配制、保存、显色等关键步骤,才能确保数据的准确性。经过实际样品比对验证,该方法操作便捷,应用效果良好。

(下转第54页)

车牌号码	检测类型	检测日期	开始时间	结束时间	检测状态	检测结果
苏A2K655	怠速	2009-04-14	14:48:43	14:50:43	年检	合格
苏A2K655	ASM	2009-04-14	14:06:28	14:08:01	年检	不合格

图5 改变检测方法记录

Fig.5 Record of changing inspection method

2.6 检测车辆的识别

监管中,发现用排放较好的车辆代替排放差的车辆进行检测的作弊行为。基于此,2011年3月起,南京市启用环保标志电子卡,运用RFID识别电子卡技术建立“一车一卡”的对应关系。检测工位前的射频探头监视车辆位置并识别车辆身份,如发现换车行为,系统自动锁止,无法继续检测。

目前移动遥感标测、道路拦车(与公安合作)和车辆停放地抽检、公交车SCR系统功能监控、维修信息监管等均获得了良好的效果。

系统应用近5年来,存贮了南京市登记注册的130万辆车辆信息,累计统计检测车辆180万辆次。通过建立严格合理的机动车尾气检测管理体

系,从根本上杜绝了人为恶意作弊行为,确保了尾气检测质量。

3 功能拓展

该系统具有可扩展性和兼容性,软件平台和数据库平台根据需要可进行必要的调整、扩充,即使在系统软件全面升级的情况下,也能最大限度保证基础功能平稳运行。

目前,该系统已逐步整合新车上牌审核、环保标志发放、路检路查、遥感感检测等业务功能,为机动车排放控制的各项措施提供网络平台和载体,为管理决策提供数据支撑,为车主提供检测、超标提示等公众服务。

(上接第43页)

[参考文献]

- [1] 陈丽华,刘玉春,陈薇. DPD分光光度法测定生活饮用水中的余氯[J]. 中国卫生工程学杂志, 1997, 6(4): 179-181.
- [2] 黎莉,杨蕾,马丽. *N,N*-二乙基对苯二胺分光光度法测定饮用水中的游离余氯[J]. 污染防治技术, 2011, 24(3): 76-78.
- [3] 李梦耀,潘珺,熊玉宝. 水中余氯测定方法进展[J]. 环境监测, 2007, 23(2): 40-42.
- [4] 李允勃. 两种余氯测定方法的比较[J]. 江苏预防医学, 2003, 14(4): 61-62.
- [5] 李建鄂. 水中余氯测定新方法研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 1994, 17(6): 85-89.
- [6] 江艳,曹永琳,张振辉. 甲基红分光光度法测定水中余氯[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(3): 23-24.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750. 11-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [8] 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]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [9] 张滢,张静,杜鹃山,等. 高锰酸钾氧化降解苯胺的动力学及机理研究[C]//中国化学会. 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集. 2011: 517.
- [10] 王少波,刘亮,原培胜,等. 用正交试验确定游离性余氯[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 62-64.
- [11] 环境保护部. HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [12] 环境保护部. HJ 585-2010 水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-4-苯二胺滴定法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

• 简讯 •

北冰洋正加速酸化

人民网消息 参与“北极监测与评估计划”的科学家们在北极地区监测到了海洋化学物质的大面积变化。

他们说,即使现在停止碳排放,也需要上千年的时间才能让北冰洋中的化学成分重回到工业化之前的水平。包括有商业价值在内的鱼类等许多栖居在这一地带的生物都将受到影响。

科学家们预测,海洋生态系统将出现巨变,但目前尚不能确定这些变化到底会是什么。

摘自 www.jshb.gov.cn 2013-05-16