

F-HZ-HJ-SZ-0043

水质—游离氯和总氯的测定—N，N—二乙基—1，4—苯二胺滴定法

1 范围

本方法等效采用国际标准 ISO7393/I—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》。

本方法适用于 0.0004~0.07 mmol/L(0.03~5mg/L)游离氯或总氯(以 Cl_2 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	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：按本法测定氮的一、二或三个氢原子被氯原子取代的衍生物(一氯胺 NH_2Cl ，二氯胺 NHCl_2 ，三氯化氮 NCl_3)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。

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 0.14mmol/L(10mg/L)的水平，储存在密闭的玻璃瓶中约 16h，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 250mL 无需氯量的锥形瓶中加入：

- a. 第一个，100mL 待测水和约 1g 碘化钾(4.4)，混匀。1min 后，加入 5.0mL 缓冲溶液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3)；
- b. 第二个，100mL 待测水和 2 滴次氯酸钠溶液(4.8)。2min 后，加入 5.0mL 缓冲溶液和 5.0mL 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 24g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)，或 60.5g 十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)和 46g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)。加入 100mL 浓度为 8g/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 0.8g 固体。必要时，加入 0.020g 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 1000mL 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，1.1g/L：将 250mL 水(4.1)，2mL 硫酸($\rho = 1.84\text{g/mL}$)和 25mL 的 8g/L 二水合 EDTA 二钠溶液(或 0.2g

固体)混合, 溶解 1.1g 无水 DPD 硫酸盐(或 1.5g 五水合物), 或 1gDPD 草酸盐于此混合液中, 稀释至 1000mL, 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, $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 56 \text{ mmol/L}$ 。

4.5.1 溶液的配制: 溶解 22g 六水合硫酸亚铁铵于含有 5mL 硫酸($\bar{n} = 1.84\text{g/mL}$)的水(4.1)中, 移入 1000mL 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 250mL 锥形瓶中, 放入 50.0mL 储备液(4.5), 5mL 正磷酸($\bar{n} = 1.71\text{g/mL}$)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(Cl_2)毫摩尔数表示按式(1)计算:

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

式中: C_2 ——重铬酸钾标准参考溶液(4.10)的浓度, mmol/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 22mL, 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, $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2.8 \text{ mmol/L}$: 取 50.0mL 新标定的储备液(4.5.1)于 1000mL 容量瓶内, 加水(4.1)至标线, 混匀, 存入于棕色瓶内。应每月标定一次。如需大量测定, 应每天配制。

以每升含氮(Cl_2)毫摩尔/升表示此溶液的浓度 C_3 按式(2)计算:

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

4.7 亚砷酸钠(NaAsO_2)溶液, 2g/L 或硫代乙酰胺 $[\text{CH}_3(\text{SNH}_2)]$ 溶液, 2.5g/L。

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

4.9 二苯胺磺酸钡, 指示液, 3g/L: 溶解 0.3g 二苯胺磺酸钡 $[(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3)_2\text{Ba}]$ 于 100mL 水。

4.10 重铬酸钾标准参考溶液, $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 100 \text{ mmol/L}$: 准确称取(在 105°C 烘干 2h 以上)4.904g 研细的重铬酸钾, 于 1000mL 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。

5 仪器

常用的实验室器皿, 及微量滴定管(含量 5mL, 分度至 0.02mL), 100mL 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 1h, 然后用水(4.1)充分漂洗。

6 操作步骤

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 100mL 两个作为试料(V_0), 如总氯(Cl_2)超过 70mg/L (5mg/L)需取较小体积试样, 用水(4.1)稀释至 100mL。

6.3 游离氯的测定

在 250mL 锥形瓶中, 迅速依次加入 5.0mL 缓冲液(4.2), 5.0mL 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_2 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 pH6.2~6.5。

为准确取得结果,控制 pH 十分重要。在 pH6.2~6.5,产生的红色可准确地表现游离氯的浓度。如 pH 太低,往往使总氮中一氮胺在游离氯测定时出现颜色;又如 pH 太高,会由于溶解氯产生颜色。

6.4 总氯的测定

在 250mL 锥形瓶中,迅速加入 5.0mL 缓冲液(4.2), 5.0mL DPD 试液(4.3), 第二个试料(6.2)和约 1g 碘化钾(4.4),混匀。2min 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 2min 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 100mL 试料(6.2)于 250mL 锥形瓶中,加入 1mL 亚砷酸钠或硫代乙酰胺溶液(4.7),混匀。再加入 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL 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。30min 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 结果计算

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 $c(Cl_2)$ 按式(3)计算

$$c(Cl_2) = \frac{C_3(V_3 - V_5)}{V_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中: C_3 ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的浓度以 Cl_2 表示, mmol/L;

V_0 ——试料(6.2)中试样体积(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(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(mL),如不存在氧化锰和六价铬时, $V_5 = 0$ mL。

8.1.2 总氯的计算

以毫摩尔/升表示的总氯浓度 $c(Cl_2)$ 按式(4)计算:

$$c(Cl_2) = \frac{C_3(V_4 - V_5)}{V_0} \dots\dots\dots(4)$$

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(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(Cl_2)浓度,乘以 70.91 换算为毫克/升。

8.3 重复性和再现性

游离氮测定的验证结果见表 2。

9 干扰

需注意两种类型的干扰。

9.1 其他氯化化合物的干扰

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 氯化化合物以外的化合物干扰

DPD 的氧化并非专由氯化化合物造成。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

表 2 实验室内游离氯测定结果

水样名称	水样数份	游离氯浓度范围 Cl ₂ , ì mol/L	平均值 ì mol/L	标准偏差 ì 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
	5	5.96~9.73	7.69	0.18	2.3
印染废水	7	10.5~17.8	14.1	0.24	1.7
	7	23.6~52.2	33.1	0.27	0.8

注：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。

氧化氢、铬酸盐、氧化锰、亚硝酸、铜离子和铁离子。铜离子 $\leq 8\text{mg/L}$ 和铁离子 $\leq 20\text{mg/L}$ 的干扰可被试剂 4.2 和 4.3 中的 EDTA 二钠掩蔽。

9 参考文献

GB11897-89。

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 条)。

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 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 条给出的试制和以下试剂

碘化钾溶液，5g/L。临用的当天配制，装在棕色瓶中。

A4 仪器

见第 5 条。

A5 操作步骤

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 250mL 锥形瓶中，迅速依次加入 5.0mL 缓冲液(4.2)，5.0mL DPD 溶液(4.3)，第三个试料和 2 滴(约 0.1mL)碘化钾溶液(A₃)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5mg)，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 V₈ 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 250mL 烧杯中,依次加入第四个试份,2 滴(约 0.1mL)碘化钾溶液(A₃)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5mg),混匀。在 1min 内,把烧杯中溶液倒入含 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3)的 250mL 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 V₇ 的毫升数。

A6 结果计算

A6.1 计算方法

A6.1.1 一氯胺的计算

以毫摩尔/升表示的化合氮中一氯胺浓度 $c(\text{Cl}_2)$ 按式(A1)计算:

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

式中: V₆—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/升表示的化合氮中二氯胺浓度 $c(\text{Cl}_2)$ 按式(A2)计算:

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

式中: V₇——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/升表示的化合氮中三氯化氮浓度 $c(\text{Cl}_2)$ 按式(A3)计算:

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

A6.2 由物质的量浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氮(C_N)浓度乘以 70.91 换算为毫克/升。