

文章编号:1001-7569(2004)04-0068-03

## 对氨基二甲苯胺分光光度法测定水中余氯

马红娜,李梦耀,刘 建

(长安大学 环境科学与工程学院,陕西 西安 710054)

**摘要:**建立了对氨基二甲苯胺分光光度法测定水中余氯的新方法。利用氯气在一定条件下能氧化对氨基二甲苯胺使其成为红色的氧化态形式,可以定量测定氯,实验条件如下:最大吸收波长为 520 nm, pH 控制在 2.5~4.0 之间,缓冲溶液用量为 2 ml,显色液体积为 3 ml。氯浓度在 0.1~2.0 mg/L 范围服从比尔定律。检测限 $C_{LD}$ 为 0.02 mg/L,水中常见的离子不干扰测定。该法用于自来水等样品中余氯含量的测定,加标回收率在 98%~104% 之间,结果准确可靠。

**关键词:**余氯;对氨基二甲苯胺;分光光度法;水样

**中图分类号:**O657.31 **文献标识码:**A

### Determination of residual chlorine in water supply by p-aminodimethyl aniline spectrophotometry

MA Hong-na, LI Meng-yao, LIU Jian

(School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** New method has been developed for determination of the residual chlorine in water supply by p-aminodimethyl aniline spectrophotometry. On some conditions, chlorine can oxidate p-aminodimethyl aniline, and make it become red oxidation state, and this method can quantitatively determine chlorine, the experiment conditions as follows: the most absorption wavelength is 520 nm, pH should be controlled between 2.5 and 4.0, the dosage of amortize liquid is 2 ml, the volume of showing color liquid is 3 ml. Beer's law is obeyed in the range of 0.1~2.0 mg/L of chlorine; the detection limit of chlorine is 0.02 mg/L. The method has been applied to determine of residual chlorine in some water samples with satisfactory results.

**Key words:** residual chlorine; p-aminodimethyl aniline; spectrophotometry; water samples

## 0 引言

城市供水中对水的消毒方法主要是用氯消毒。为了抑制水中残余的病原菌、病毒和其他致病生物的再度繁殖,水经过消毒接触一段时间后,应该有适量的剩余氯留在水中,以保证持续的杀菌能力<sup>[1]</sup>。中国生活饮用水标准 GB 5749-85 中规定水中游离性余氯的浓度应在 0.05~0.50 mg/L 范围内,水中过量的余氯会影响水的口感和气味,破坏水的品质;此外,在消毒过程中,氯与水中残余的有机物产生化学作用,生成一系列氯代烃如三氯甲烷、溴仿、溴二氯甲烷、氯二溴甲烷等,这些物质会对人体产生一定程度的致癌作用;对于以自然水源作为生活用水来源的城市来说,必然要对水加氯消毒后才可使用。因此,水中余氯的测定在供水处理中是一个重要的检测项目。中国生活饮用水标准 GB 5750-85 规定了 3

种测定方法,其中 37.1 邻联甲苯胺比色法用的较多,但显色温度必须控制在 20℃ 左右,且显色稳定时间最多只有 4 min,测定误差较大,37.2 邻联甲苯胺-亚砷酸盐比色法和 37.3 N,N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵容量法测定步骤繁琐,操作时间长;水中余氯的测定方法常用的还有:甲基橙褪色光度法、碘化钾-淀粉试纸法、反应型余氯传感器法等<sup>[2~7]</sup>。这些方法的氯标准溶液大多是用漂白精或氯水配成一定的溶液,临用前需用碘量法标定,氯标准不容易获得,此外这些方法有的检测限过高,无法检测低浓度的氯;本文基于灵敏显色剂对氨基二甲苯胺与氯气的氧化还原作用,并首次使用氯胺 T 配制氯标准,实验进行了水中氯含量的测定。与前些方法相比,标准配制简便,操作简单,稳定性好,线性范围宽,灵敏度高,无干扰因素,试剂成本低,可应用于自来水等样品的测定。

收稿日期:2004-03-02

作者简介:马红娜(1979-),女,河南南阳人,长安大学硕士研究生,从事环境预测与治理研究。

## 1 试验部分

主要仪器:721型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);320 pH计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

试剂:氯标准溶液的配制采用准确称取干燥过的分析纯氯氨T 0.3968 g,用蒸馏水溶解,定容成100 ml溶液,配得1 000 mg/L标准溶液,再逐级稀释成10 mg/L氯标准工作液;1%的对氨基二甲苯胺盐酸盐显色液;邻苯二甲酸氢钾-盐酸缓冲溶液(pH=3.0),试验中所用其他试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

试验方法:在50 ml容量瓶中,依次加缓冲溶液2.0 ml,显色剂3.0 ml,摇匀后加入余氯标准工作液(10  $\mu$ g/mL)5.0 ml(或适当试液),2 min后用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。静置30 min,用1 cm比色皿,在520 nm处,用试剂空白作参比测吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收曲线

按试验方法,固定其他条件,在不同波长处测定溶液的吸光度,绘制吸收光谱曲线,如图1所示。从图中可以看出,显色物的吸收峰在520 nm处最大且稳定,因此工作波长选取520 nm。

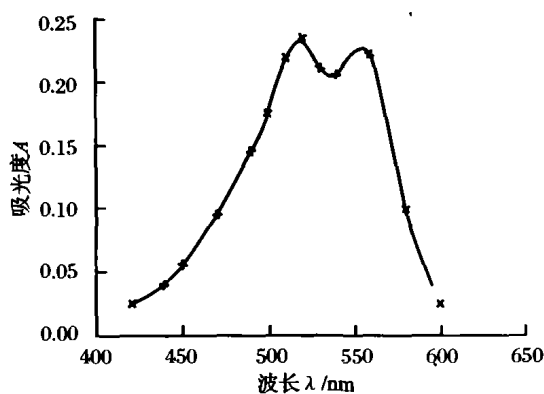


图1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curve

### 2.2 试验条件的选择

#### 2.2.1 pH 试验及缓冲溶液用量的选择

酸度(pH)对显色反应的影响,如图2所示。从图中可以看出,显色反应溶液pH在2.5~4.0时可获得最大吸光度。选择pH=3.0的邻苯二甲酸氢钾-盐酸缓冲溶液;试验发现,缓冲溶液用量在1~7 ml之间吸光度最大且稳定,试验时缓冲溶液用量为2.0 ml。

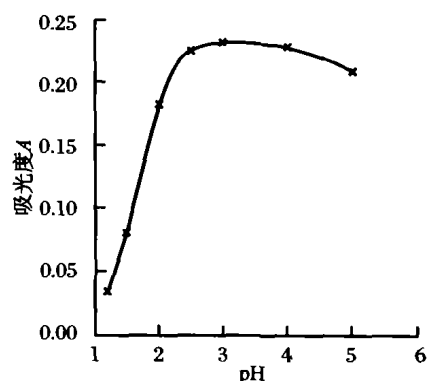


图2 pH对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of pH on absorbency

#### 2.2.2 显色时间及显色剂用量试验

显色反应开始后20 min吸光度达到最大值,90 min后吸光度开始下降,如图3所示;1%的对氨基二甲苯胺盐酸盐溶液用量在2.5~5.0 ml之间时,吸光度基本保持一致,如图4所示。测定时采用显色液用量为3.0 ml。

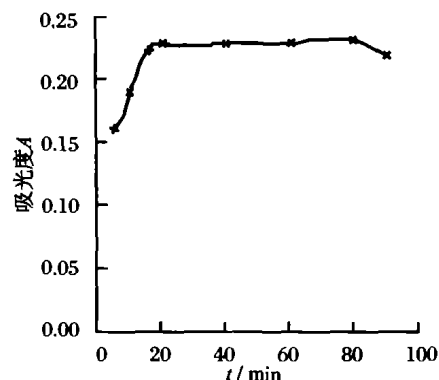


图3 显色时间对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of time on absorbency

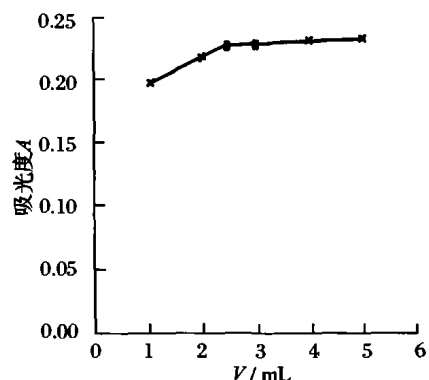


图4 显色液体积对吸光度的影响

Fig. 4 Effect of volume on absorbency

#### 2.2.3 稳定性试验

试验显示,由氯氨T配制的100~1 000 mg/L氯标准溶液在5 d之内稳定,10 mg/L氯标准工作液在3 d之内稳定。1%对氨基二甲苯胺盐酸盐溶液在2 d之后颜色加深,2 d以后不能再使用。

### 2.3 线性及精密度试验

改变余氯标准工作液10 mg/L的加入量,配制

系列不同浓度的氯标准溶液,以吸光度对氯标准溶液浓度  $c$  作线性回归,回归方程为:  $A = -0.005 + 0.232c$ ; 相关系数  $\gamma = 0.998$ 。氯浓度  $c$  在  $0.1 \sim 2.0$  mg/L 范围服从比尔定律。 $1.0$  mg/L 标 10 次测定的相对标准偏差为  $2.0\%$ ,按  $KS_R/b$  ( $K=3$ ,置信水平取  $99.7\%$ ) 计算,检测限  $c_{LD} = 0.02$  mg/L。

#### 2.4 干扰试验

按试验方法,对水中常见离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  进行了干扰试验,数据见表 1。从表 1 中可以看出,水中常见离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  100 倍于  $\text{Cl}_2$  量不干扰测定。

#### 2.5 样品分析

直接取刚采集的水样,按试验方法进行试验,由工作曲线或回归方程确定试样中余氯的含量,见表 2。

表 1 干扰实验

Tab. 1 Disturbance experiment

/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

倍数比	加入干扰离子后 $\text{Cl}_2$ 浓度									
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
10	0.198 3	0.215 5	0.206 9	0.202 6	0.206 9	0.211 5	0.202 6	0.211 5	0.198 3	0.206 9
30	0.215 5	0.211 2	0.211 2	0.206 9	0.202 6	0.206 9	0.211 2	0.211 2	0.211 5	0.211 5
50	0.206 9	0.215 5	0.198 3	0.206 9	0.211 5	0.202 6	0.211 2	0.206 9	0.206 9	0.211 5
70	0.202 6	0.206 9	0.194 0	0.198 3	0.211 2	0.211 2	0.211 5	0.202 6	0.202 6	0.206 9
90	0.206 9	0.202 6	0.202 6	0.211 2	0.206 9	0.211 2	0.206 9	0.206 9	0.202 6	0.202 6
100	0.206 9	0.202 6	0.211 2	0.211 2	0.202 6	0.202 6	0.206 9	0.211 2	0.206 9	0.202 6

注:表中倍数比是指常见干扰离子浓度(mg/L)与  $\text{Cl}_2$  浓度( $0.2000$  mg/L)的倍数比。

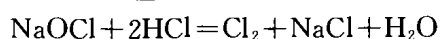
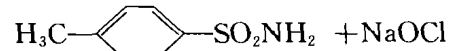
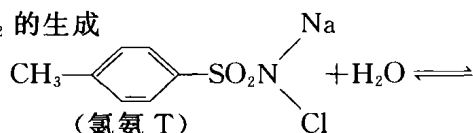
表 2 水样分析结果

Tab. 2 Analytical results of water sample

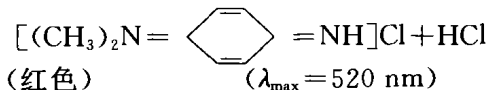
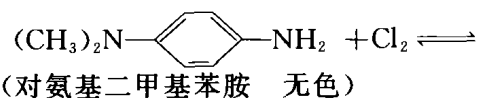
样品名称	测定平均值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加标量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加标回收率/%
自来水	0.25	2.00	0.26	104
自制水	2.56	2.00	2.52	98
游泳池水	0.98	2.00	1.00	102

### 3 显色机理

$\text{Cl}_2$  的生成



显色反应



### 4 结 语

以对氨基二甲苯胺为显色剂,氯氨 T 作氯标准测定自来水等样品中的余氯,加标回收率在  $98\% \sim$

$104\%$  之间,氯浓度测量范围为  $0.1 \sim 2.0$  mg/L,本法具有结果重现性好、灵敏度高的特点,是测定水中余氯的一种有效方法。

#### 参考文献:

- [1] 蒋展鹏,祝万鹏. 环境工程监测[M]. 北京:清华大学出版社,1990.
- [2] 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.
- [3] 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(24):222-223,235.
- [4] GB 5750-85,生活饮用水标准[S].
- [5] 黄晖. 碘化钾-淀粉试纸测定余氯[J]. 中国环境监测,1997,13(2):43-45.
- [6] 曹连城. DPD 光度法测定水中余氯[J]. 环境工程,2003,21(1):65-66.
- [7] 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.

[责任编辑 任晶钰]