

反相流动注射-分光光度法测定水中痕量余氯的研究

王镇浦¹, 吴宏², 高秀平³, 陈国松¹

(1. 南京化工大学应用化学系, 南京 210009; 2. 徐州师范大学; 3. 北京燕京水处理中心)

13-15

摘要: 研究并建立了测定水中痕量总余氯和游离余氯的 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)反相流动注射分光光度法。将 DPD 溶液和 HPO_4^{2-} - H_2PO_4^- 缓冲溶液(pH 6.7)的混合液注入试样载流中, 再与 KI 溶液或硫代乙酰胺溶液流混合, 在 510 nm 处对反应形成的红色半醌式化合物进行分光光度测定。总余 Cl_2 和游离余 Cl_2 质量浓度的线性范围均为 0.1~3.2 mg/L, 检出限分别为 0.035 和 0.038 mg/L, 测定频率均为 60 次/h。本法已用于测定自来水中总余氯和游离余氯。

④

关键词: 流动注射分析; 分光光度法; 余氯; N,N-二乙基-1,4-苯二胺; 自来水
中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2000)01-0013-03

余氯分游离余氯(包括 Cl_2 、 HClO 和 ClO^- 等型体)和总余氯(包括游离余氯和氯胺)两种。测定水中痕量余氯的方法主要有 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(N,N-Diethyl-1,4-phenylenediamine, 简称 DPD)分光光度法^[1~4]、无色结晶紫分光光度法^[5]和流动注射分析法(FIA)等。后者主要有 FIA-电位法^[6]、FIA-安培法^[7]、FIA-化学发光法^[8]和 FIA-分光光度法^[4,9]等。鉴于 DPD 分光光度法为国标法和 ISO 法, 且可以区分各种余氯型体; FIA 与分光光度法联用可大大缩短分析时间; 反相 FIA(rFIA)法的灵敏度比 FIA 法高 50 倍以上, 试剂消耗量也大大减少, 故本文研究建立了测定水中痕量余氯的 DPD-rFIA-分光光度法。将其应用于测定自来水中的痕量总余氯和游离余氯, 获得满意结果。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

质量浓度为 3.00 g/L 的 DPD 溶液: 称取 3.00 g 无水 DPD 硫酸盐(AR)溶于 8 mL H_2SO_4 (1-3)溶液中, 再加入 0.2 g EDTA 二钠盐, 用无

氯水稀释至 1 L; HPO_4^{2-} - H_2PO_4^- 缓冲溶液(pH 6.7): 溶解 24.0 g 无水 Na_2HPO_4 (AR)和 36.8 g 无水 KH_2PO_4 (AR)于蒸馏水中, 与 0.8 g EDTA 二钠盐溶液混合, 稀释至 1 L; 质量浓度为 416.6 mg/L 的氯胺-T 标准溶液(相当于质量浓度为 100.0 mg/L 的总余氯); 称取 0.2083 g 氯胺-T(AR), 溶解并转入 500 mL 容量瓶中, 定容, 用碘量法标定; 质量浓度为 89.1 mg/L 的 KMnO_4 标准溶液: 相当于 1.00×10^5 mg/L 游离余氯; 其它试剂均为 AR 级纯度。

PU8800 型自动记录分光光度计(英国)和 752 型紫外光栅分光光度计; RD-4 型八通道层状压片蠕动泵; 进样阀(黄海水产研究所); HCS-M 型比色数据微机处理仪。

1.2 实验方法

DPD-rFIA-分光光度法的最佳流路条件和显色条件如图 1 所示。采样时间和测定时间均为 30 s, 测定频率为 60 次/h。以相当于质量浓度为 1.000×10^2 mg/L 的总余氯的氯胺-T 标准溶液和相当于质量浓度为 1.00×10^2 mg/L 的游离余氯

收稿日期: 1999-01-04; 修订日期: 1999-04-26

基金项目: 江苏省科学基金资助课题(编号 41050)

作者简介: 王镇浦(1937-), 男, 教授

的 KMnO_4 标准溶液分别配制成质量浓度间隔为 0.40 mg/L 的 0.00~3.20 mg/L 范围内的 9 个校准溶液系列,对 R_2 试剂分别使用 0.010 mol/L KI 溶液和质量浓度为 0.025 g/L 的硫代乙酰胺溶液,按上述方法操作而测得吸光度值,绘制回归校准曲线。以待测水样代替校准溶液操作而测得吸光度值,由校准曲线求得待测水样中总余氯和游离余氯含量

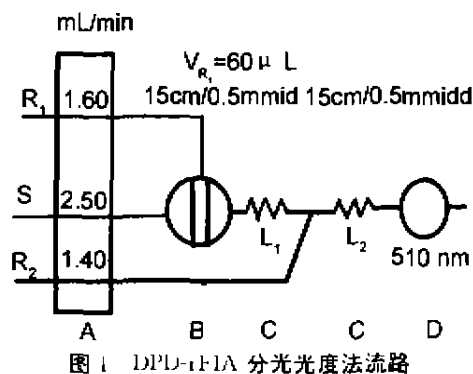


图1 DPD-rFIA 分光光度法流路

Fig. 1 Flow circuit of DPD-rFIA-spectrophotometry

A——蠕动泵;B——进样阀;C——反应管;D——分光光度计; R_1 ——质量浓度为 3.00 g/L 的 $\text{DPD}-\text{HPO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 缓冲溶液 (pH 6.7);S——试样; R_2 ——0.010 mol/L KI 溶液或质量浓度为 0.025 g/L 的硫代乙酰胺溶液; $V_{r1}-\text{R}_1$ 注入体积; L_1 和 L_2 ——反应管长度

2 结果与讨论

2.1 测定余氯的 FIA 流路的选择

rFIA 不但可以区分各种余氯型体,而且其灵敏度一般比 FIA 高 50 倍以上,试剂的消耗量也大为减少,故本文选用 rFIA 测定余氯。

2.2 最佳流路条件的确定

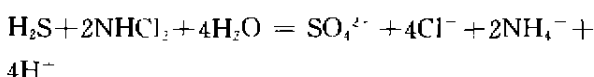
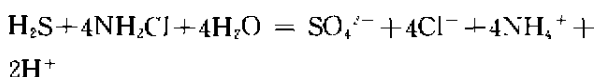
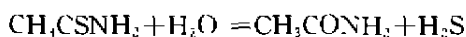
经实验确定,吸光度达到最大值的最佳流路条件如下: $V_{r1} = 60 \mu\text{L}$, R_2 、 R_1 和试样流速分别为 1.40、1.60 和 2.50 mL/min, L_1 和 L_2 均为 15 cm (0.5 mm, i. d.)。

2.3 最佳显色条件的确定

游离氯(如 Cl_2)和总氯(如 NH_2Cl)分别直接和在过量 KI 的催化下与 DPD 反应生成红色半醌式化合物。经实验确定,吸光度达到最大值的最佳显色条件如下:测量波长为 510 nm (λ_{max}), DPD 溶液质量浓度为 3.00 g/L, $\text{HPO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 缓冲溶液的 pH 值为 6.7, R_1 中 DPD 溶液和缓冲溶液的体积比为 1:1。

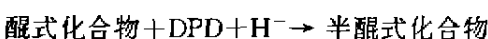
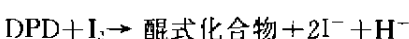
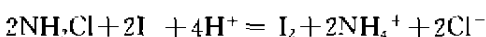
2.4 游离余氯和总余氯测定的研究

2.4.1 游离余氯的测定 测定游离余氯时,加入适当的硫代乙酰胺可消除一氯胺和二氯胺的干扰:



质量浓度为 0.025 g/L 的硫代乙酰胺溶液可以消除质量浓度为 2.0 mg/L 的 NH_2Cl 的干扰,而 NHCl_2 与 DPD 的显色反应比 NH_2Cl 要慢得多,故本文选用质量浓度为 0.025 g/L 的硫代乙酰胺溶液。

2.4.2 总余氯的测定 化合氯与 DPD 的反应较缓慢,但 KI 可催化加速反应:



若溶液中只含有一氯胺,加入 0.010 mol/L KI 溶液后只需反应 20 s 就可以使反应完全;而含有二氯胺和其它形式的化合氯时,即使加入 0.010 mol/L KI 溶液催化反应,也要使用停泵技术停泵 2 min 才能使反应完全。

2.5 共存离子的影响

在最佳实验条件下,测定质量浓度为 1.0 mg/L 的总余氯或质量浓度为 1.0 mg/L 的游离余氯,相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时,水中常见共存离子或物质的允许量 (mg/L) 如下: K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- (>500); SO_4^{2-} (400); PO_4^{3-} 、 HCO_2^- (200); HEDP (150); 新洁尔灭 (120); NH_4^+ (总氯)、 CO_3^{2-} (100); $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (加 BaCl_2) (30); Cu^{2+} (加 EDTA) (20); Fe^{2+} (加 EDTA)、 Fe^{3+} (10); Cu^{2+} (5); NH_4^+ (游离氯)、 NO_2^- (<1)。可见本法的选择性较好。

2.6 线性范围、灵敏度和检出限

按 1.2 操作,分别绘制成总余氯和游离余氯的回归校准曲线,其回归方程分别为 $A = 0.103c + 0.0013$ 和 $A = 0.095c - 0.0010$ (c 的单位为 mg/L), 相关系数分别为 0.9997 和 0.9998 ($n = 9$)。灵敏度分别为 0.103 和 0.095 L/mg。测定的线性范围均为 0.1~3.2 mg/L Cl_2 。按 IUPAC 对检出限的规定,测得其分别为 0.035 和

0.038 mg/L。

2.7 精密度和准确度

对质量浓度为 2.00 mg/L 的总余氯和游离余氯的溶液,按 1.2 操作,10 次测定结果的平均值分别为 2.03 和 2.04 mg/L Cl₂, 相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.3% 和 0.4%, 平均相对误差分别

为 1.5% 和 2.0%。

2.8 试样分析

采用本法分别测定了南京自来水中的痕量总余氯和游离余氯(以 Cl₂ 计), 同时与 DPD 分光光度法测定结果进行对照(表 1)。本法测定结果的准确度和精密度较好。

表 1 自来水中总余氯和游离余氯的测定结果(mg/L)

Tab. 1 Determination results of total residual chlorine and free residual chlorine in tap water

测定项目	本 法			DPD 分光光度法		
	测得值	平均值	RSD(%)	测得值	平均值	RSD(%)
总余氯	0.339, 0.349, 0.348,	0.345	1.3	0.344, 0.340, 0.338,	0.339	1.1
	0.349, 0.341, 0.345			0.336, 0.342, 0.334		
游离余氯	0.298, 0.305, 0.306	0.302	1.2	0.301, 0.295, 0.290,	0.294	1.4
	0.298, 0.301, 0.305			0.292, 0.293, 0.290		

参考文献

- [1] GB/T 11898-1989. 水质-游离氯和总氯的测定 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺分光光度法
- [2] ISO 7393/2-1985. 水质-游离氯和总氯的测定-第二部分: N, N-二乙基-1, 4-苯二胺比色法(常规控制分析用)
- [3] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 349
- [4] 美国公共卫生协会等编, 宋仁元等译. 水和废水标准检验法(第十五版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 269
- [5] Ishibashi N, Imato T, Ohura H, Yamasaki S. Anal Chim Acta, 1988, 214: 349
- [6] Tsaousis A N, Huber C O. Anal Chim Acta, 1985, 178: 319
- [7] Nakagama T, Yamada M, Hobo T. Analyst, 1988, 114: 1275
- [8] Leggett D J, Chen N H, Mahadevappa D S. Analyst, 1982, 107: 433
- [9] Zewki M, Komatsubara H, Toei R. Anal Chim Acta, 1988, 208: 317

Studies on Reversed Phase Flow Injection-Spectrophotometric Determination of Trace Residual Chlorine in Water WANG Zhen-pu*, WU Hong, GAO Xiu-ping and CHEN Guo-song (De-

partment of Applied Chemistry, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009), Fenxi Shiyanshi, 2000, 19(1): 13~15

N, N-Diethyl-1,4-phenylenediamine (DPD)-reversed phase FIA-spectrophotometric determination of traces of total and free residual chlorine in tap water was studied. The mixture of DPD solution and HPO₄²⁻-H₂PO₄⁻ buffer solution (pH 6.7) was injected into the carrier flow of sample, then mixed with KI or thioacetamide solution flow. Red half-quinonoid compound formed by the reaction was spectrophotometrically determined at λ_{max} 510 nm to obtain the content of total or free residual chlorine. Both linear ranges are 0.1 to 3.2 mg/L Cl₂ with respective detection limits of 0.035 and 0.038 mg/L, and the determination frequency is 60 times per hour. This method has high sensitivity, good selectivity and fast analytical speed. It has been applied to the determination of traces of total and free residual chlorine in tap water with satisfactory results.

Keywords Flow injection analysis; spectrophotometry; residual chlorine; N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine; tap water