

分析与监测

双硫脲萃取光度法测定管网水中的余氯

刘建, 侯兴汉, 闫英桃

(长安大学环境科学与工程学院, 陕西西安 710054)

摘要: 建立了采用双硫脲萃取光度法间接测定管网水中余氯的新方法。其原理为:在中性条件下水中的余氯氧化锌粉,生成的锌离子与双硫脲生成1:2的红色配合物,用四氯化碳萃取该配合物,然后于535 nm波长处测量吸光度,氯浓度在0.11~3.28 mg/L范围内服从比尔定律。该方法的加标回收率为99.7%~100.7%。

关键词: 余氯; 双硫脲; 分光光度法

中图分类号: TU991.2 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)08-0081-03

Diphenyl-thiocarbazono Extraction and Spectrophotometry for Determination of Residual Chlorine in Water Distribution System

LIU Jian, HOU Xing-han, YAN Ying-tao

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

Abstract: The diphenyl-thiocarbazono extraction and spectrophotometry were developed for indirect determination of residual chlorine in water distribution system. It was based on the principle that zinc powder was oxidized by residual chlorine in water under neutral condition, and the formed zinc ion was reacted with diphenyl-thiocarbazono into red complex with ratio of 1:2, which was extracted with carbon tetrachloride; and then the absorbance was measured at wavelength of 535 nm. Chlorine concentration followed the Beer's law in the range of 0.11-3.28 mg/L. The method's recovery with standard addition was 99.7% - 100.7%.

Key words: residual chlorine; diphenyl-thiocarbazono; spectrophotometry

目前常用的余氯测定方法有DPD光度法、碘化钾-淀粉试纸法、甲基橙褪色光度法、邻联甲苯胺比色法、N,N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法等^[1-4],然而这些方法中有的检测限过高,无法检测低浓度的氯,有的显色剂不稳定,而且氯标准溶液不易配制,为此提出了用双硫脲分光光度法间接测定水中的余氯。

1 试验部分

1.1 主要仪器及试剂

721型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),320pH计(梅特勒-托利多仪器<上海>有限

公司)。

锌贮备液(1.0 mg/mL):称取1.000 0 g 锌粉,用20 mL的6 mol/L盐酸溶解后移入1 000 mL容量瓶,定容。

锌标准液:取10 mL的Zn²⁺贮备液(1.0 mg/mL)于1 000 mL容量瓶中,加入10 mL 2 mol/L的HCl,定容后得到10 mg/L的Zn²⁺溶液,然后再稀释得到1.0 mg/L的Zn²⁺标准溶液。

氯标准液:准确称取0.396 8 g分析纯氯氨T,溶解后移入1 000 mL容量瓶,定容得到100 mg/L的氯溶液,然后再逐级稀释获得1 mg/L的氯标准工

作液,在溶液中氯以游离性氯存在。

双硫脲和四氯化碳均为分析纯。

试验用水均为蒸馏水。

1.2 试验原理

在中性条件下,管网水中微量的游离性余氯可以与锌粉发生氧化还原反应,生成的 Zn^{2+} 又在弱酸性条件下与双硫脲反应生成不溶于水的双硫脲锌红色配合物,然后用四氯化碳萃取该配合物,并于 535 nm 波长处测定其吸光度。

1.3 分析方法

在 125 mL 的分液漏斗中分别加入不同含量的 Zn^{2+} 溶液,然后加入 5 mL 的 NaAc - HAc 缓冲溶液和 1 mL 的 25% $Na_2S_2O_3$ 溶液用于掩蔽水中其他金属离子的干扰,加水补至 15 mL 混匀后加入 10 mL 的 0.002% 双硫脲 - 四氯化碳溶液,振荡 4 min 得到双硫脲锌的红色配合物,静置分层。取有机相于 1 cm 的比色皿中,在 535 nm 波长处测定吸光度值。然后由标准曲线或回归方程得到被氧化的锌离子含量 C ,根据氯与锌反应时的化学计量关系式即可间接得到水中余氯的含量 $C_0 = (71/65) \times C$ 。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

向 125 mL 分液漏斗中分别加入 1.0 mg/L 的锌标准溶液:0、1.0、2.0、3.0、4.0 mL,然后按照分析方法测得一组吸光度值,作 $A - C$ 曲线,如图 1 所示。

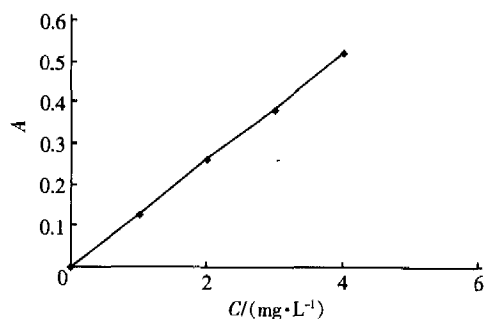


图1 标准曲线

Fig.1 Standard curve

由图 1 可知,回归方程为 $A = 0.0005 + 0.1272 \times C$,相关系数 $r = 0.9989$ 。

2.2 条件选择试验

2.2.1 氧化还原反应时间

由氯与锌的氧化还原反应试验可以得到,反应时间在 20 min 时吸光度达到最大值,此后再延长反应时间则吸光度值基本不变,因此将试验时间确定

为 20 min。

2.2.2 试样酸度

由试样的酸度(即氯与锌发生氧化还原反应时的 pH 值)对试验结果的影响试验得知,当试样溶液的 pH 值在 7~7.5 之间时可以获得最大吸光度值,在该酸度条件下溶液中的氢离子含量很少,不会因为氢离子与锌粉发生反应而干扰测定。

2.2.3 水中溶解氧

向试管中加入 25 mL 蒸馏水并加入足量的锌粉,振摇 4 min 使其充分反应,取 2 mL 上清液按照前述试验方法测定吸光度值。在测定过程中发现水中的溶解氧的确氧化了锌粉,因此以水中溶解氧氧化锌粉后所产生的那份溶液作为参比液,从而扣除了溶解氧对试验结果的影响。

2.2.4 加锌量

取浓度为 1.25 mg/L 的氯水 5 mL 分别置于 4 个试管中,然后根据氯与锌反应的化学计量关系式称取 200、300、500、800 倍于氯含量的锌粉依次加入上述试管中,并使其充分反应,然后取各试管中的上清液 2 mL 按分析方法测定吸光度值,得到吸光度与加锌量关系的曲线(见图 2)。

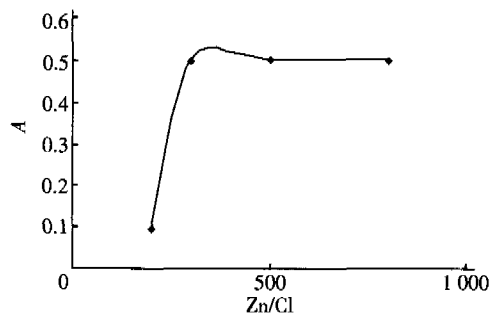


图2 加锌量对吸光度的影响

Fig.2 Effect of zinc dosage on absorbance

由图 2 可知,锌含量在达到氯含量的 300 倍时可得到最大吸光度值,并且随着锌量的逐渐增加吸光度值基本保持不变,这说明加锌量是氯含量的 300 倍时氯已经被完全还原。

2.2.5 水中常见离子的干扰测定

进行了水中常见离子 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 干扰试验,结果见表 1(氯浓度为 0.200 0 mg/L)。

由试验结果可知,水中常见的阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及阳离子 Na^+ 、 K^+ 的含量为氯含量的

100 倍时均不干扰测定;而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 的含量 高于氯含量的 50 倍时会对试验结果产生影响。

表 1 水中常见离子干扰试验测定结果

Tab. 1 Results of disturbance ions in water

$mg \cdot L^{-1}$

常见离子浓度/氯浓度	加入干扰离子后氯浓度							
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
5	0.200 7	0.201 1	0.200 7	0.203 7	0.199 6	0.203 7	0.201 1	0.200 7
10	0.203 7	0.201 1	0.201 1	0.201 7	0.203 7	0.201 1	0.203 7	0.201 1
20	0.201 1	0.203 7	0.211 9	0.215 9	0.211 9	0.210 7	0.203 7	0.210 7
30	0.201 7	0.200 7	0.211 9	0.211 9	0.215 9	0.203 7	0.201 1	0.203 7
40	0.203 7	0.201 7	0.215 9	0.215 9	0.211 9	0.211 9	0.215 8	0.211 9
50	0.211 9	0.203 7	0.227 8	0.227 4	0.231 7	0.215 8	0.211 9	0.210 7
100	0.215 8	0.211 9	0.257 4	0.256 1	0.268 3	0.211 9	0.215 8	0.215 8

2.3 样品分析

直接取自制的不同浓度的氯水,按照分析方法将溶解氧产生的影响扣除,再利用加标试验法测定水样中的余氯含量,试验结果见表 2。

表 2 水样分析结果

Tab. 2 Analytical results of water sample

样品名称	氯含量/ ($mg \cdot L^{-1}$)	加标量/ ($mg \cdot L^{-1}$)	测定值/ ($mg \cdot L^{-1}$)	加标回收率/ %
自制水 I	0.25	5.0	5.235 6	99.7
自制水 II	1.0	5.0	6.037 2	100.7

3 结语

用双硫脲萃取光度法间接测定了管网饮用水中余氯的含量。在试验过程中,将试样酸度调至中性,且氯与锌发生氧化还原反应的时间应控制在 20 min 以上,此外在测定过程中还要加入 $Na_2S_2O_3$ 溶液掩蔽水中一些金属离子的干扰。该方法的加标回收率为 99.7% ~ 100.7%,且测定范围较宽。此外,该方

法还具有重现性好、灵敏度高等优点,是测定水中余氯的一种有效方法。

参考文献:

- [1] 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.
- [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] GB 5750—1985,生活饮用水标准检验法[S].
- [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):30-31.

电话:(029)82339053

E-mail:liujian@chd.edu.cn

通讯地址:710054 长安大学雁塔校区应用化学系

收稿日期:2005-08-25

· 工程信息 ·

河北霸州开发区水厂工程

工程内容:在霸州经济技术开发区内建设水厂一座,供水能力 $6 \times 10^4 m^3/d$,占地面积 $4.47 hm^2$,建筑面积 $4 190 km^2$,计划打供水用深水井 30 眼,并建有加氯车间、配电室、水并泵房及输、配水管道等设施;投资估算与合作方式:项目总投资 890 万美元,拟利用外资 590 万美元,中方以自有管网及资金折合 300 万美元投资入股,占出资比例的 33.7%,希望外方以现汇方式出资。合作方式:合资、合作或独资均可;经济效益分析:项目建成后,可实现销售收入 2 393 万元/a,利税 965 万元,投资回收期为 8.69 年。

(本刊编辑部)