

用四甲基联苯胺分光光度法

测定水中余氯

上海浦东水厂
上海申水水表设备厂
上海市供水调度监测中心

张丽萍
沈建敏
平伯年

摘要 介绍用四甲基联苯胺分光光度法测定水中余氯的原理、氯标准曲线的绘制、样品测试,该方法的结果与讨论。

关键词: 四甲基联苯胺 分光光度法 余氯测定

根据卫生部 2001 年“生活饮用水检验规范”的规定,生活饮用水余氯测定方法之一的原邻甲苯胺比色法修订为四甲基联苯胺比色法。为了准确应用该方法测定水中余氯,作者分别用高锰酸钾参考氯标准及重铬酸钾永久性氯标准制作工作曲线,并对中浓度余氯样品进行同步测试,情况汇总于下。

1 原理

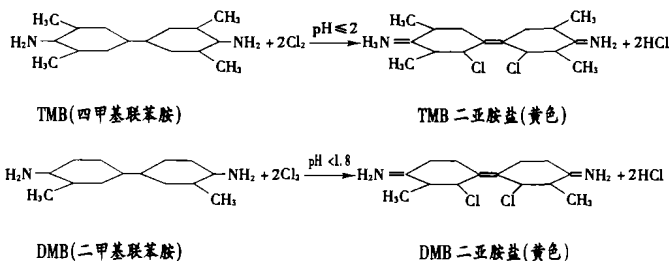


图 1 显色剂与余氯的化学反应

2 制备参考氯标准工作曲线(一)、(二)

用高锰酸钾作参考氯标准,分别用 460nm 及 490nm 波长,测定 0~5.0mg/L 余氯范围内 TMB 与 DMB 显色剂的吸光度。显色温度为 20℃,显色时间 10min,详见图 2,3 余氯标准曲线(一)、(二):

- ① 对同一浓度、同一显色剂,余氯溶液在 460nm 时的吸光度大于 490nm 时的吸光度。
- ② 对同一浓度、同一波长,TMB 显色剂的吸光度大于 DMB 的吸光度。
- ③ 对 DMB 显色剂,余氯在 2.0 mg/L 以上,

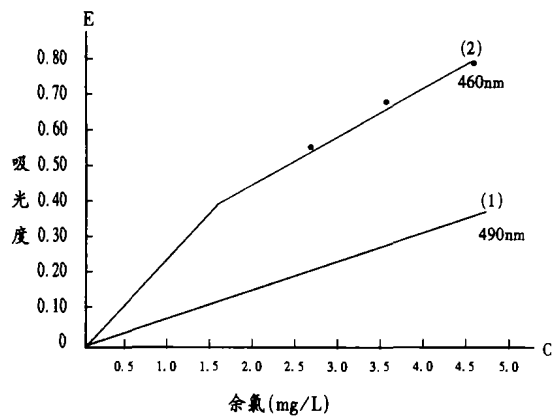


图 2 余氯标准曲线(一)
(1)波长 490nm 比色皿 1.0cm
(2)波长 460nm 比色皿 0.5cm
注:高锰酸钾标准,显色剂 TMB,磷酸盐缓冲液

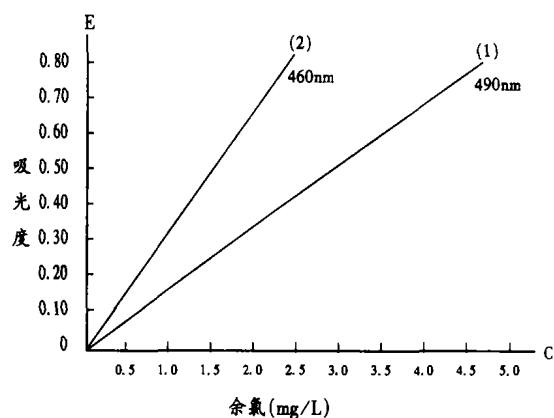


图 3 余氯标准曲线(二)
(1)波长 490nm 比色皿 1.0cm
(2)波长 460nm 比色皿 0.5cm
注:高锰酸钾标准,显色剂 TMB,氯化钾-盐酸缓冲液

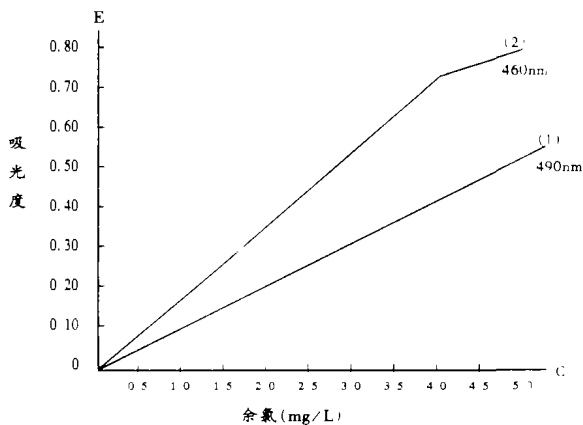


图 4 余氯标准曲线(三)

(1)波长 490nm 比色皿 1.0cm
 (2)波长 460nm 比色皿 0.5cm
 注:重铬酸钾—铬酸钾标准,酸盐缓冲液,显色剂 DMB

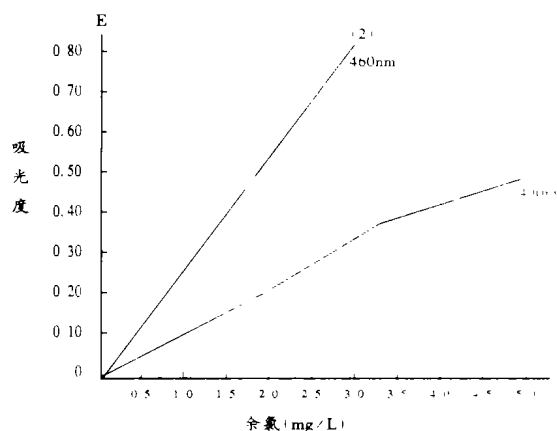


图 5 余氯标准曲线(四)

比色皿 0.5cm, (1)波长 490nm, (2)460nm
 注:重铬酸钾—铬酸钾标准,氯化钾—盐酸缓冲液,显色剂 TMB

460 nm 时的吸光度就不呈线性,且斜率减小。

3 制备永久性氯标准工作曲线(三)、(四)

用重铬酸钾—铬酸钾作永久性氯标准,分别用 460nm 及 490nm 波长测定 0~5.0mg/L 余氯范围内,TMB 与 DMB 显色剂的吸光度。显色温度为 20℃,显色时间 10min,详见图 4,5 余氯标准曲线(三)、(四):

① 对同一浓度、同一显色剂,余氯溶液在 460nm 时的吸光度大于 490nm 时的吸光度。

② 对同一浓度、同一波长,460nm 时 TMB 吸光度大于 DMB 吸光度。490nm 时,2.5mg/L 以下

表 1 同一样品 TMB 与 DMB 平行测试

显色剂		DMB		TMB	
		10min	60min	10min	60min
余氯浓度 mg/L	1	0.25	0.15	0.40	0.40
	2	0.60	0.40	0.55	0.55
	3	1.6	1.4	1.4	1.4
	4	2.2	2.0	1.8	1.8
	5	2.3	2.1	2.0	2.0
	6	1.9	1.7	1.6	1.6
	7	0.20		0.28	
	8	0.80		0.76	
	9	0.45		0.51	
	10	1.32		1.21	

注:1~10 为十组样品。

表 2 同一样品不同条件下的平行测试

样 品	490nm								460nm							
	DMB				TMB				DMB				TMB			
	重铬酸钾		高锰酸钾		重铬酸钾		高锰酸钾		重铬酸钾		高锰酸钾		重铬酸钾		高锰酸钾	
	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S	C	S
1	1.34	0.02	1.54	0.03	0.89	0.03	1.39	0.04	1.42	0.03	1.44	0.04	1.62	0.05	1.42	0.05
2	1.66	0.04	1.96	0.05	1.14	0.03	1.80	0.04	1.83	0.05	1.86	0.05	2.08	0.03	1.81	0.03

注:C:余氯浓度 mg/L,5 次平均值。S:5 次测定的标准偏差

的余氯,TMB 吸光度大于 DMB 吸光度。2.5mg/L 以上的余氯,TMB 的吸光度小于 DMB 的吸光度

③ 余氯在 3.0mg/L 以下时,吸光度对余氯浓度曲线均呈线性。

4 样品测试

4.1 用同一样品进行 TMB 与 DMB 平行测试(见表 1)。

4.2 同一样品用不同波长入射光、不同显色剂、不同氯标准的平行测试(见表 2)。

5 初步结果与讨论

5.1 安全性

经许多国家的科学家对四甲基联苯胺(TMB)先后采用了 Ames 检验法、Mutascreeen 细菌变异性自动检测仪及 L5178Y 鼠淋巴细胞诱变试验等致癌性及致突变性方面广泛深入研究,一致证明 TMB 为非致突变和非致癌物。而二甲基联苯胺(DMB)等联苯胺衍生物属致癌物,因此,用 TMB 取代 DMB 检测水的余氯是一个既安全又可靠的更新,应按卫生部规定迅速贯彻落实。

宁波市 水价现状及对策

宁波市自来水总公司 邱卫东

摘要 分析了宁波市城市供水价格的现状,如水价意识淡薄、绝对价位偏低等,指出现行供水水价存在的缺陷,并提出6点改善措施。

关键词: 宁波市 城市供水 水价 现状 对策

随着经济全球化和市场化进程的加速,以及民众生活水平的不断提高,我市长期以来以福利面孔出现的城市供水价格运行机制,因违背价值规律,越来越不适应社会对供水优质服务的需求,不仅低水价影响了供水企业的经济效益,而且在一定程度上制约着现代化和城市化战略的实施。

尽管城市供水具有公益性、垄断性、地域性的特点,但若承认城市供水是商品的话,就要体现价值规律。以我市居民和工业水价为例,现行价分别为1.20元和1.50元,其中包括水资源费0.08元、水厂建设费0.15元、公用事业附加费0.03元、污水处理费0.10元,也就是说其中所包含的居民用水的制水成本为0.84元、工业用水的制水成本为1.14元。据宁波市自来水总公司2000年统计显示,实际制水成本为1.29元,这说明供水企业在亏本经营。尽管每两三年提升一次水价,但由于调整幅度小,加上费用增加及物价

因素,供水绝对价格仍然偏低,水价并未有效反映供水成本和用水的供求关系。因此,城市供水价格所存在的问题即价格与价值相背离,并表现为如下特征:①价格总体水平偏低;②水价结构单一,市场调节能力弱;③城市供水商品化程度低。笔者认为,在当前情况下,把城市供水当作商品来对待,推动供水企业走向市场,使水价复归自身应有的价值,实施供水价格的多元化策略已刻不容缓。

1 现状分析

1.1 水价意识淡薄、绝对价位偏低

城市供水指的是城市管网供水,通俗地讲是指“自来水”。造成我市供水价格意识淡薄、绝对价位偏低有多方面原因。

第一,从地理条件因素看,表现为表面性的丰水掩盖了实质性的缺水。我市地处江南水乡,降

5.2 吸收峰的位置

当 $\text{pH} < 1.8$ 时,无论采用DMB还是TMB作显色剂,溶液对460nm入射光的吸收远比对490nm入射光的吸收强。表明吸收峰位置在460nm附近。据资料介绍TMB作显色剂,在 $\text{pH} \leq 2$ 时最大吸收峰为450nm;而DMB作显色剂,在 $\text{pH} \leq 2$ 时的最大吸收峰为437nm。

5.3 显色稳定性

从样品测试4.1节中可见,TMB显色,经60min后,余氯基本无变化,而DMB显色,经60min后,余氯降低10%~30%,表明TMB显色稳定性大大优于DMB,也即TMB二亚胺盐比DMB二亚胺盐更稳定。

5.4 标准工作曲线中氯标准的选用

表3 标准工作曲线的氯标准及偏差

氯标准	高锰酸钾		重铬酸钾—铬酸钾	
	均值 mg/L	最大均偏差	均值 mg/L	最大均偏差
样品1	1.44	+6.9%	1.32	-32.6%
样品2	1.86	+5.4%	1.68	-32.1%

从样品测试4.2中得到如表3所示的结果。

因此,采用高锰酸钾作参考氯标准产生的最大偏差比重铬酸钾—铬酸钾永久性氯标准要小得多,所以在绘制工作曲线时,应选用高锰酸钾作参考氯标准。

限于时间,本次测试未用次氯酸钠作氯标准,绘制工作曲线,拟在TMB应用中作更完善的分析研究。★