

用 DPD 分光光度法检测饮用水中余氯

国家城市供水水质监测网广州监测站 吴贤芬 陈宛华

2001年9月1日起实施的《生活饮用水卫生规范》，对饮用水中余氯测定方法作了一些增删。考虑到原用显色剂邻联甲苯胺(OT)的致癌性，所以在标准方法中删除了OT比色法。增加了N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法。我们通过反复试验比较，就我们所做实验的体会和一些易于混淆的问题进行讨论。

1 余氯标准的选择

过去余氯标准多采用经标定后的纯氯水。国标GB11897-89《游离氯和总氯的测定》中利用碘酸钾(KIO₃)的氧化能力代替氯水作为标准。《生活饮用水卫生规范》则采用氧化剂高锰酸钾(KMnO₄)作为标准。纯氯水因为难于获取并极不稳定而不予采用。KIO₃与KMnO₄两种标准比较相差不大。请看表1所列KIO₃与KMnO₄在0.05~1.0mg/L浓度范围内两条标准工作曲线的相关系数、截距、斜率。

表 1

余氯标准	浓度范围 (mg/L)	r	a	b
KIO ₃	0.05~1.0	0.9936	0.024	0.22
KMnO ₄	0.05~1.0	0.9968	0.026	0.23

从上表看两条标准曲线的a、b值接近，采用两种标准应无显著差异。不过在检测时，用KIO₃做标准操作步骤较用KMnO₄标准多，建议用KMnO₄作为余氯标准。用优级纯KMnO₄配制ρ(Cl₂)=10μg/mL贮备液，每次制作标准工作曲线时从贮备液稀释作为使用液，使用一个月后标准并无显著变化。如发现吸光度变化，可重新配制贮备液。《生活饮用水卫生规范》中对KMnO₄没要求标定，可能是考虑到实际工作中测定余氯一直的影响因素太多，如果要标定KMnO₄也是可以的。

2 游离余氯与总余氯的测定

用OT法测余氯，加入OT立即测定为游离余氯，

放置10min后测定为总余氯。DPD法是在pH6.2~6.5条件下，水中无ClO₂及Br₂的情况下，DPD与水中游离余氯迅速反应产生红色，在碘化物催化下，利用加入碘化钾(KI)先后和数量不同，使一氯胺、二氯胺、三氯胺先后与DPD作用显色。三氯胺只在水中pH<4.4时才出现，在自来水及测定时都是中性的情况下，我们把KI的加入量改为一次加入0.5mL，ρ(KI)=200mg/L。同时测出游离余氯、一氯胺、二氯胺的总量，可以认为这就是总余氯的量。

3 DPD 的稳定性

在《生活饮用水卫生规范》中提到DPD溶液不稳定，不宜多配制。但却没有说明稳定时间，因此引起一些人的误解。针对这一问题我们做了DPD稳定性试验，每天从贮备标准液中吸取标准配制成1.0mg/L的余氯标准，用放在室温保存的试剂反应后，在同一分光光度计中测定其吸光度。数据如表2所示：

表 2

天数	吸光值 (A)	\bar{A}	浓度 (mg/L)	浓度平均值 (mg/L)	室内相对标准偏差 (%)
第1天	0.224	0.225	1.00	1.00	3.7
第4天	0.214				
第5天	0.233				
第6天	0.219				
第8天	0.206				
第12天	0.234				
第13天	0.235				
第15天	0.224				
第19天	0.232				
第20天	0.232				
第22天	0.226				
第24天	0.219				
第25天	0.234				
第26天	0.228				
第34天	0.156				

从表中数据可以看到：26天内测定数据变化不大，标准偏差3.7%，说明标准和DPD等试剂都是稳定的。如果把DPD放置冰箱保存，相信保存的时间会更长一些。

4 DPD 与 OT 法的干扰比较

OT 法与 DPD 法都是利用显色剂与水中余氯发生氧化还原反应,生成有色化合物都可能对该方法造成干扰。OT 法的干扰物质最高允许量如下:高铁:0.2mg/L;四价锰:0.01mg/L;亚硝酸盐:0.2mg/L。如果水中亚硝酸盐氮含量高,对 OT 法检测余氯干扰较大。用 DPD 检测余氯时,在余氯本底一定时,分别加入亚硝酸盐氮,最大到 1.0mg/L。从数据看对余氯测定没有影响,请看表 3:

表 3

Cl ₂ 配制值 (mg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
NO ₂ ⁻ 加入量 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.0
Cl ₂ 测定值 (mg/L)	2.00	2.05	1.92	2.04	2.01	2.01
误差 (%)	0	2.5	-4.0	2.0	0.5	0.5

这两种方法试验问题较为复杂,还待进一步研究。

5 DPD 方法试验的一些数据

5.1 标准工作曲线(用高锰酸钾[KMnO₄]作为氯标准)

表 4

余氯浓度范围 (mg/L)	标准点数	r	a	b
0.05 ~ 1.00	7 点	0.9995	0.040	0.254
1.00 ~ 5.00	8 点	0.9950	0.166	0.165
0.05 ~ 5.00	14 点	0.9929	0.084	0.189

以上数据是一次数据,作曲线最好分两段,即 0.05 ~ 1.00mg/L, 1.00 ~ 5.00mg/L。浓度范围可以从 0.05mg/L 一直到 5.00mg/L。

5.2 显示时间

从实验得知,标准和自来水显色后的吸光度随时间增加慢慢下降,测定总余氯时比较稳定的是 5 ~ 10min。可在此时间内完成测定。

5.3 显色剂加入量

显色剂加入量如《规范》规定加入 0.5mL 即可。因为 DPD 酸性,与 0.5mL 缓冲液的加入量是成比例的,如果加大 DPD 用量,如增至 1.0mL,则样品中因酸度太大而不显色,所以要严格控制 DPD 加入量。

5.4 重现性

余氯质量浓度 2.0mg/L,平行测定 8 次,相对标

准偏差 2.1%。

5.5 与固体显色剂比较

固体显色剂是把有关试剂做成药片或药粉,检测时一次加入即可,优点是携带方便。但也存在以下缺点:药片(粉)的组成与份量是否同《生活饮用水卫生规范》的要求一致?这一环节的质控不好掌握。目前几家所出 DPD 药片(粉)检测余氯所得结果不完全一致,药粉在操作时易洒落影响测定结果,此外使用成本相应也高很多。表 5 是几种试剂、仪器测定余氯的比较表。

表 5

	配制值(mg/L)	测定值(mg/L)	误差(%)
A	0.50	0.47	6.0
	2.00	2.07	3.5
B	0.50	0.57	14
	2.00	1.99	0.5
C	0.50	0.52	4.0
	2.00	1.67	16.5
D	0.50	0.46	4.0
	2.00	1.69	15.5

A—自配试剂,用国产分光光度计测定。

B—国产显色剂(药片),用进口分光光度计测定。

C—进口显色剂(药片),用便携式余氯仪测定。

D—进口显色剂(药粉),用便携式余氯仪测定。

此外值得一提的是便携式余氯仪,这种便携式仪器与其它便携式仪器是一样的。优点是方便易携带,适合室外操作。但因不能每次用标准校准,仪器在两次校准之间的误差无法估计,所以难于进行分析质量控制。对于室内用分光光度计检测,应按《生活饮用水卫生规范》,每次做标准工作曲线后检测样品。对于便携式余氯仪,更应短时间内、定期用配制的余氯标准校准。这一工作是使用人员(检测人员)的责任。

[肇庆市自来水公司讯]近年来,广东肇庆水司在加强企业内部管理特别是人力资源管理中把绩效管理作为一项重要工作内容来抓,并把其纳入企业 ISO 体系,把员工的考核与管理规程写进 ISO 文件中,实行规范管理,并不断持续改进。

目前,肇庆水司的绩效考核主要分工人考核、专业技术人员考核、科学管理人员考核、中层管理人员考核、工作任务和目标完成情况考核等几种类别。

今年,公司对重点工作的考核方法进行了创新,定出细化的考核条款、考核标准和考核分数,然后考核小组成员到各部门通过现场听、查、问、看的形式,用百分制进行打分考核。