

## 【技术与方法】

文章编号:1001-5914(2003)02-0117-02

# 游离余氯测定试剂——3,3',5,5'-四甲基联苯胺配方的改进

管敏娅

**摘要:** 目的 使 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法测定生活饮用水中游离余氯时,显色样液与标准系列色泽一致。方法 通过调整显色剂的配方,选择最佳配方及用量。结果 显色剂配方中 HCl 浓度  $\geq 0.5$  mol/L,显色样液呈黄色。结论 采用 0.50 mol/L HCl 配制余氯显色剂,在 50 ml 样液(游离余氯 0.1~0.5 mg/L)中,加显色剂 1.00 ml,显色样液与标准系列目视比色,结果色泽一致。

关键词:游离氯;显色剂;配方

中图分类号:R123.1

文献标识码:B

**Improved Dispensation of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine as Color Reagent for Determination of Free Chlorine in Drinking Water** GUAN Min-ya. *Center for Disease Control and Prevention of Jiaojiang District, Taizhou, Zhejiang 318000, China*

**Abstract: Objective** To identify the tones of yellow color of chlorinated water sample reacting with color reagent containing 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine with the color of standard colorimetric series in process of determination of free chlorine in drinking water by colorimetry method. **Methods** The dispensation and the adding amount of color reagent into water sample were adjusted to select the optimum experimental conditions. **Results** The water sample reacting with color reagent showed expected yellow color at the concentration of HCl in color reagent  $\geq 0.5$  mol/L. **Conclusion** The reaction of 50 ml water sample (0.1~0.5 mg/L free chlorine) with 1.00 ml color reagent at concentration of 0.3 g/L prepared by 0.50 mol/L HCl revealed the same tone of yellow color as that on the standard colorimetric series in optical colorimetry method.

**Key words:** Free chlorine; Color reagent; Dispensation

卫生部颁发的《生活饮用水检验规范》(以下简称“检验规范”),2001 年 9 月 1 日已开始实施。“检验规范”对水质分析常规项目作了调整,并对有些项目的检测方法作了修改,其中游离余氯测定显色试剂由 3,3',5,5'-四甲基联苯胺代替了具有致癌性的二盐酸邻联甲苯胺。在实施过程中,我们发现按“检验规范”中 38.2.3.3 的配方配制的余氯显色剂,依 38.2.5.2 进行余氯测定,显色样液与标准系列色泽不同,无法比色。经摸索,优化,调整了显色剂的配方,报告如下。

## 1 材料与方

### 1.1 材料

721 型分光光度计。3,3',5,5'-四甲基联苯胺,盐酸(AR)。1# 样液(游离余氯含量约 0.1 mg/L),2# 样液(游离余氯含量约 0.5 mg/L)。50 ml 具塞比色管,滴瓶滴头(15 滴/ml)。

### 1.2 方法

**1.2.1 标准系列的配制** 依“检验规范”操作。38.2.5.1 配制余氯测定标准系列:0.005~1.00 mg/L,并选择最大吸收波长,其  $\lambda_{\max}=440$  nm。

**1.2.2 样液的游离余氯测定** 依据“检验规范”38.2.5.2 方法:于 50 ml 具塞比色管中,先加入 2.5 ml 游离余氯显色剂(显色剂配方中 HCl 浓度为 0.1 mol/L),加样液至 50 ml,立即比色,显色样液呈黄绿色,与标准系列色泽(黄色)不同,无法比色定量。

**1.2.3 显色剂配方的选择试验** 用不同浓度的 HCl 溶液配制 0.3 g/L 四甲基联苯胺溶液,并按 1.2.2 方法进行样液游离余氯测定。

**1.2.4 显色剂用量的选择试验** 选用不同量的显色剂(显色剂的配方中 HCl 的浓度均为 0.5 mol/L)与样液反应,每管自加入样液后,立即置于 721 分光光度计上测定吸光度值。比色条件为 1 cm 比色皿,440 nm 波长,以水作参比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 显色剂配方的选择

本法原理是在 pH<2 的酸性溶液中游离余氯与 3,3',5,5'-四甲基联苯胺反应,生成黄色的醌式化合物,该试验 pH 值尤为重要。表 1 结果表明,显色剂配方中 HCl 浓度 0.1~0.4 mol/L,显色样液呈黄绿色,与标准系列呈色不同,无法比色,而显色剂配方中 HCl 浓度  $\geq 0.5$  mol/L 时,显色样液呈黄色,符合测定原理描述的颜色,且用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液配制的显色剂在 50 ml 显色样液中含 2.5 ml,溶液中  $[H^+]=0.025$

作者单位:台州市椒江区疾病预防控制中心(浙江台州 318000)

作者简介:管敏娅(1957-),女,浙江省台州市人,主管技师,从事食品及水质理化检验工作。

表 1 游离余氯测定显色剂配方选择试验

显色剂用量 (ml)	配方中 HCl 浓度 (mol/L)	加 1# 样液至 (ml)	加 2# 样液至 (ml)	目视色泽
2.50	0.1	50	50	黄绿色
2.50	0.2	50	50	黄绿色
2.50	0.3	50	50	黄绿色
2.50	0.4	50	50	稍黄绿色
2.50	0.5	50	50	黄色
2.50	0.6	50	50	黄色
2.50	0.7	50	50	黄色

注:显色剂浓度为 0.3 g/L。

mol/L,显色样液的 pH<2。试验发现,为使显色样液呈黄色,显色剂的量与酸量成正比。

## 2.2 显色剂用量的选择

表 2 结果表明,在 50 ml 样液(游离余氯含量在 0.1~0.5 mg/L)中,显色剂的加量 1.00 ml 已足够,在此状态下,显色样液中  $[H^+]=0.01$  mol/L, pH=2。水质监测时,常采用便携式余氯比色计在现场测定游离余氯,其比色杯容量约 15 ml,按本文试验结果折算显色剂的加量为 0.3 ml,相当于 4~5 滴(15 滴/ml)。

表 2 游离余氯测定显色剂用量选择试验

显色剂用量 (ml)	加 1# 样液至 (ml)	1# 吸光度值	加 2# 样液至 (ml)	2# 吸光度值
0.50	50	0.068	50	0.480
0.75	50	0.090	50	0.540
1.00	50	0.092	50	0.570
1.25	50	0.092	50	0.571
1.50	50	0.092	50	0.570
1.75	50	0.093	50	0.572

注:显色剂浓度为 0.3 g/L。

## 2.3 样品测定及精密度试验

生活饮用水中游离余氯是评价细菌学的一个重要指标,加氯消毒是控制肠道传染病的常用有效措施。管网末梢水应  $\geq 0.05$  mg/L。生活饮用水 pH 值通常在 7 左右,为满足反应条件,显色剂配方的介质宜选 0.50~0.55 mol/L HCl 溶液。观察本地历年生活饮用水监测结果,游离余氯均在 0.1 mg/L 左右,故本文推荐的显色剂用量已足够。用本文的显色剂配方及用量对 1# 及 2# 样液进行 6 次重复测定,并经 721 分光光度计比色,其 RSD 为 0.89% 和 0.26%。将 2# 样液分别作 1、2、3 倍稀释,按本法进行测定,测定值乘以稀释倍数,各稀释度结果一致。

## 2.4 干扰试验

在同一样品中加入不同浓度的铁,依本法测定游离余氯,当铁离子浓度达 2.00 mg/L 时,呈色仍不受干扰,抗干扰能力强于“检验规范”中 38.2 法。(38.2 法为  $C_{(Fe)} \leq 0.12$  mg/L)。

## 3 小结

“检验规范”中 38.2 游离余氯测定方法,由于显色样液的 pH>2,致使显色样液呈色异常,调整显色剂的配方及加入量,显色样液的色泽与标准系列的色泽完全一致。若采用便携式余氯比色计在现场目视比色测定,比色杯容量为 15 ml,需先加入 0.3 g/L 四甲基联苯胺溶液(溶剂为 0.50~0.55 mol/L 的 HCl 溶液)4~5 滴(15 滴/ml),加水样后立即与标准系列目视比色定量,结果满意。

(收稿日期:2002-06-12 修回日期:2002-10-31)

(本文编辑:陆丽敏)

## 【监督监测】

文章编号:1001-5914(2003)02-0118-01

# 住宅小区二次供水污染事件调查

黄继明

关键词:水污染;事故;二次供水 中图分类号:R123.5 文献标识码:E

2002 年 2 月 4 日,某小区居民反映,小区供水水质浑浊伴有异味,无法饮用。经调查发现,该小区建于 2001 年,二次供水设施为半地下式蓄水池,位于自行车库内一个狭小的角落里,钢筋混凝土构筑,防渗,蓄水量 45 m<sup>3</sup>,无透气孔,有盖但未加锁,蓄水池顶及周围堆放有废弃的木料、铁器等杂物,蓄水池内溢水管直接与居民生活排污下水管道相通。时值冬季,由于下水管道内容物冻结阻塞,居民生活污水通过溢流管返流进入蓄水池而引起水质污染。手电光下,蓄水池内水质浑浊,有絮状飘浮物和许多泡沫,伴恶臭。采集蓄水池水及末梢水,水质呈黄灰色,有絮状飘浮物伴有明显臭味,经检验细菌总数不可计数。

本次住宅小区二次供水水污染事件提示加强住宅小区二次供水设施的卫生监督刻不容缓。为此,必须认真执行《生活饮用水二次供水卫生规范》。据对本市 57 处二次供水设施调查,其中近半数溢流管出口直接与下水道连通,存在污染隐患,应增设溢流井以防止下水道堵塞时污水倒流入蓄水池。对新建的二次供水设施的半地下蓄水池要做到:溢流管喇叭口应高于地面,溢流管口径应大于进水流量,以防蓄水池满溢;溢水管不得与下水管道直接相通,并安装单向止水阀;可在蓄水池与下水道之间设置溢流井,井内保持水封,并定期更换。

(收稿日期:2002-10-06 修回日期:2002-12-25)

(本文编辑:李国玲)

作者单位:山西省大同市第一卫生防疫站(山西 大同 037004)