

## 【技术与方法】

## TMB 法测定水源水及饮用水中余氯

冯海涛 刘 林

(湖北省药品检验所, 武汉 430064)

饮水消毒后的余氯浓度是衡量饮水是否卫生安全的重要指标之一, 而以往大多采用 DMB 法, 但 DMB 具有致癌作用, 检测者长期接触 DMB 对身体健康有一定的副作用, 而 3,3',5,5' - 四甲基联苯胺(TMB)却无致癌作用, 笔者就 TMB 的实际应用进行了方法研究, 实验表明, TMB 用于测定水源水及饮用水中的余氯效果良好, 在水中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{NO}_2^-$  浓度较低的情况下, 可以代替 DMB 法。

## 1 材料与方

## 1.1 基本原理

TMB 的氧化机理与 DMB 类似。在酸性条件下 ( $\text{pH} \leq 2$ ), TMB ( $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ ) 与余氯反应主要生成黄色的醌式化合物, 即黄色的双电子氧化物—TMB 二亚胺盐 ( $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ )。

## 1.2 试剂

## 1.2.1 无需氯纯水

在不含氯的蒸馏水中加入少量  $\text{NaClO}$  溶液, 使加氯后水中余氯的含量约为  $0.5 \text{ mg/L}$ , 放置过夜, 加热煮沸除去氯气, 冷却后备用。

1.2.2  $\text{Cl}_2$  标准溶液

用 CR 级次氯酸钠(碱性)溶液配成有效氯约为  $5.0 \sim 10.0 \text{ mg/L}$  的溶液, 临用时用碘量法标定。标定方法: 取  $20 \text{ ml}$  上述溶液于  $250 \text{ ml}$  碘量瓶中, 加入  $1.0 \text{ gKI}$ 、 $25 \text{ ml}$  无需氯纯水和  $10 \text{ ml}$   $10\%$  硫酸溶液, 摇匀后放置暗处  $5 \text{ min}$ 。用  $0.0100 \text{ mol/L}$  硫代硫酸钠溶液滴定至淀粉指示剂的蓝色正好消失。

$$\text{Cl}_2 \text{ 标准溶液浓度}(\text{mg/L}) =$$

$$\frac{V_1 C_1 \times (70.91 \div 2000) \times 1000}{V_2}$$

式中:  $V_1$  为硫代硫酸钠溶液体积 ( $\text{ml}$ );  $V_2$  为  $\text{Cl}_2$  标准溶液体积 ( $\text{ml}$ );  $C_1$  为硫代硫酸钠溶液浓度 ( $\text{mol/L}$ )。

## 1.2.3 TMB 显色剂

将  $0.03 \text{ g}$  TMB 溶于  $100 \text{ ml}$   $6\%$  盐酸溶液中, 贮于棕色瓶里, 常温下保存。此液应无色透明。

## 1.2.4 TMB 系列永久性余氯标准溶液的配制

1.2.4.1 KCl-HCl 缓冲溶液 ( $\text{pH} = 2.2$ ): 称取  $3.70 \text{ g}$ 

经  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  灼烧至恒重的  $\text{KCl}(\text{AR})$ , 用  $100 \text{ ml}$  蒸馏水将其溶解, 然后加入  $\text{HCl}(\text{AR}) 0.56 \text{ ml}$ , 用蒸馏水稀释至  $1 \text{ L}$ 。

1.2.4.2  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{CrO}_4$  溶液: 分别称取  $120^\circ\text{C}$  烘干至恒重的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{K}_2\text{CrO}_4 0.1550 \text{ g}$ 、 $0.4650 \text{ g}$ , 用  $\text{KCl-HCl}$  缓冲液将其溶解, 然后用该缓冲液将其稀释至  $1 \text{ L}$ 。此液产生的颜色相当于  $1.0 \text{ mg/L}$  余氯与 TMB 产生的颜色。

1.2.4.3  $0.005 \sim 1.0 \text{ mg/L}$  永久性余氯标准比色管的配制: 按表 1 所示数据吸取  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{CrO}_4$  溶液于  $50 \text{ ml}$  刻度比色管中, 用  $\text{KCl-HCl}$  缓冲液稀释至  $50 \text{ ml}$ , 避光保存。

若水样中余氯的浓度大于  $1 \text{ mg/L}$ , 则需将  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{CrO}_4$  溶液的浓度增加 10 倍, 配成相当于  $10 \text{ mg/L}$  余氯的标准色, 再适当稀释。

表 1 TMB 系列永久性余氯标准比色溶液配制表

余氯浓度 ( $\text{mg/L}$ )	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ( $\text{ml}$ )	余氯浓度 ( $\text{mg/L}$ )	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ( $\text{ml}$ )
0.005	0.25	0.40	20.00
0.01	0.50	0.50	25.00
0.03	1.50	0.60	30.00
0.05	2.50	0.70	35.00
0.10	5.00	0.80	40.00
0.20	10.00	0.90	45.00
0.30	15.00	1.00	50.00

## 1.3 主要仪器及工作条件

## 1.3.1 721 分光光度计;

1.3.2 分析波长 ( $\lambda$ ):  $450 \text{ nm}$ ;1.3.3  $1 \text{ cm}$  比色皿;1.3.4  $10 \text{ ml}$  比色管。

## 1.4 操作步骤

1.4.1 工作曲线法: 用无需氯纯水在  $10 \text{ ml}$  比色管中配制余氯浓度分别为  $0$ 、 $0.01$ 、 $0.03$ 、 $0.05$ 、 $0.07$ 、 $0.10$ 、 $0.30$ 、 $0.50$ 、 $0.70$  及  $1.00 \text{ mg/L}$  的标准系列。取  $10.0 \text{ ml}$  水样于  $10 \text{ ml}$  比色管中, 分别在标准系列及

水样中各加 1.0 ml TMB。摇匀后放置 10 min, 用 1 cm 比色皿在 450 nm 处测量其吸光度, 然后根据工作曲线查出水样中余氯的含量。

**1.4.2 目视比色法:**将 50.0 ml 待测水样注入 50 ml 比色管中, 加入 2.5 ml TMB 显色剂, 混合后放置 10 min, 然后用永久性余氯标准系列进行目视比色。试样温度最好在 20~30℃。

如果余氯过高, 将产生橘红色; 若水样碱度过高, 余氯含量较低, 将产生淡绿色或淡蓝色。遇此情况可多加 1.0 ml TMB, 使之产生正常黄色。

## 2 结果

### 2.1 酸度的选择

将显色体系的酸度分别调节为 pH = 2、4、7, 进行波长扫描。pH = 2 时, 450 nm 处有一单吸收峰, 无拖尾, 能满足分析要求。pH = 4 和 7 时, 显色体系没有适合定量分析的吸收峰。

对显色体系进行延时检测, pH ≥ 4 时, 显色体系的稳定性远不如 pH = 2 时的体系。pH = 2 时其吸收峰的分辨率、灵敏度均远远优于 pH = 4、7 时的体系, 因此将分析体系的酸度控制在 pH = 2 左右, 吸收波长选择为 450 nm。

### 2.2 显色温度和比色时间的选择

分别在 20℃ 及 30℃ 下对不同 pH 显色体系的吸光度(A)与显色时间(t)进行实验记录。当 pH = 2, λ = 450 nm 时, 反应在 4~5 min 内达到平衡, 1 h 后不见褪色。即在 20~30℃ 时, 加入显色剂 5~10 min 后即可进行比色。

### 2.3 显色剂用量

在 25℃ 时, 于 8 份 1.0 mg/L 的余氯溶液中分别加入浓度为 0.03% 的 TMB 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0 ml, 10 min 后比色。作吸光度~TMB 用量关系图, 此图表明, 取 1.0 ml 0.03% 的 TMB 为宜。

### 2.4 工作曲线的动态范围

余氯浓度(C)在 0.01~1.0 mg/L 的范围内, 与吸光度(A)呈线性关系, 不同时间制作的 6 条工作曲线, 其 C~A 的平均相关系数 r = 0.999 5, 平均摩尔吸光系数 ε = 4.79 × 1 041 · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>。

### 2.5 干扰离子及消除

由于本显色反应不是余氯的特征反应, 因此 Fe<sup>3+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等对本法均有干扰作用。干扰物浓度与假性余氯浓度呈线性关系, 线性方程为: Y = aX + b, 干扰物质为 Fe<sup>3+</sup> 时, a = 0.323 4, b = 2.76 × 10<sup>-3</sup>, 相关系数 r = 0.997 9; 干扰物质为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 时, a = 1.487 5, b = 6.95 × 10<sup>-3</sup>, 相关系数 r = 0.999 4。即 0.15 mg/L 的 Fe<sup>3+</sup> 或 0.03 mg/L 的 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 与 TMB 产生的信号相

当于 0.05 mg/L 余氯与 TMB 产生的信号。

### 2.6 方法的精密度及准确度

**2.6.1 精密度:**将 3 个不同余氯浓度(0.208、0.514、0.750 mg/L)的试样分别进行 10 次平行测定, 其变异系数 CV 在 2.12%~4.50%。于 4 份纯水中分别加入余氯, 使其余氯浓度分别为 0.050、0.300、0.700、1.000 mg/L, 在 6 条独立的标准曲线下进行测定, 其批间误差在 1.33%~5.02%。

**2.6.2 回收率:**对 5 个来源不同的水样进行加入回收实验, 结果见表 2。

表 2 回收率

样品类别	水样余氯含量(mg/L)	余氯加标量(mg/L)	余氯实测浓度(mg/L)	回收率(%)
东湖水	0.022	0.020	0.040	90.00
长江水	0.120	0.100	0.215	95.00
末梢水 1	0.520	0.455	0.920	101.11
末梢水 2	0.140	0.300	0.400	86.67
末梢水 3	0.688	1.000	1.690	100.20

回收率 = (C<sub>r</sub> - C<sub>s</sub>)/C<sub>s</sub> × 100% (其中: C<sub>r</sub> 为加入标准后测得值, C<sub>s</sub> 为样品中原含量, C<sub>a</sub> 为样品加入的标准量)。

**2.6.3 对照实验:**将本法(工作曲线法及目视法)与 DMB 法作对照实验, 结果见表 3。

表 3 对照分析结果

样品类别	末梢水 1	末梢水 2	末梢水 3	末梢水 4
TMB 工作曲线法(mg/L)	0.260	0.482	0.750	0.980
TMB 目视法(mg/L)	0.300	0.500	0.700	1.000
DMB 目视法(mg/L)	0.300	0.500	0.700	1.000

## 3 结论

**3.1** 该法有较好的精密度和准确度, 灵敏度也较高, 在实际工作中是切实可行的。

**3.2** 灵敏度较高(ε = 4.79 × 1 041 · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 为了将测量误差限制在允许范围内, 工作曲线的动态范围应定在 0~1.0 mg · L<sup>-1</sup> 的范围。

**3.3** 该法的显色反应不是余氯的特征性反应, Fe<sup>3+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等对此法有干扰作用。因此本法只适于含 Fe<sup>3+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 较低的水源水及饮用水中余氯的测定。若干扰物质浓度较高, 可分别对其进行测定, 然后根据各自的干扰系数从所测得的余氯值中扣除干扰值或于待测样品中滴加 Na<sub>2</sub>-EDTA(20 g/L) 以消除铁的干扰。

(收稿日期: 2002-04-01)