

快速测定含氯水中的一氯胺

陈群仙¹, 孙青萍²

(1. 浙江省义乌市环境保护监测站, 义乌 322000; 2. 国家城市供水水质监测网 杭州监测站, 杭州 310014)

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1001-4020(2006)09-0765-01

生活饮用水经加氯消毒, 接触一定时间后有适量的氯留存于水中以保证持续的杀菌能力, 也可以防备供水管网受到外来污染而影响水质, 这种氯称为剩余氯。它在水中以游离性余氯(HOCl 、 ClO^-)、化合态余氯(NH_2Cl 、 NHCl_2 、 NCl_3)状态存在。游离氯杀菌和氧化能力强, 化合态氯中一氯胺(NH_2Cl)具杀菌能力, 且较稳定与持久, 而 NCl_3 没有杀菌能力。所以, 分别测定各种氯的存在状态及浓度, 对于折点加氯等具有重要的生产指导意义。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

HACH 型便携式余氯仪(微型分光光度仪)。

磷酸盐缓冲液甲: pH 6.5, 称取无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4) 24 g, 无水磷酸二氢钾 46 g, 乙二胺四乙酸二钠 0.8 g, 硫酸铜^[1] 0.02 g, 依次溶解于纯水中稀释至 1 L。

磷酸盐缓冲溶液乙: pH 6.5, 取上述配制好的磷酸盐缓冲液 500 mL, 加 0.1 g 碘化钾混匀。

N,N-二乙基对苯二胺(DPD)溶液: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 称取盐酸 N,N-二乙基对苯二胺 1.0 g, 溶解于含 8 mL 硫酸溶液(1+3)和 0.2 g Na_2EDTA 的无氯纯水中, 并稀至 1 L, 储存于棕色瓶中, 在冷处保存。

加硫酸铜可防止细菌和藻类生长, 并可消除试剂中微量碘化物对游离余氯测定造成的干扰。

1.2 试验方法^[2,3]

先用纯水对余氯仪校零, 吸取水样 10 mL 于 10 mL 比色瓶中, 加入 DPD 溶液 0.5 mL, 加磷酸盐缓冲液 0.5 mL, 混匀; 立即用便携式余氯仪测定, 记录读数为 A(游离氯)。

用磷酸盐缓冲溶液乙代替磷酸盐缓冲液甲, 重复上述操作, 记录读数 B(游离氯 + NH_2Cl)。

按下式计算结果:

$$C_{\text{游离氯}} = A$$

$$C_{\text{游离氯} + \text{NH}_2\text{Cl}} = B$$

2 结果与讨论

2.1 pH 对测定的影响

由于氯气溶于水, 呈酸性(HCl 、 HClO), 可与碱起中和反应, 含氯水呈酸性, 加入适量缓冲液调 pH 为 7。

2.2 对试验的影响因素

① 时间: 经试验游离余氯 A 随时间增大慢慢减小, 而 B 值则随时间增加, 先增加后减小, 为了避免时间差造成测定误差, A, B 读数均以立即测定值为准。② 试剂加入次序: 由于测定游离氯加 NH_2Cl 总和时, 以免三氯胺干扰, 要后加碘化钾, 所以两次测定均采用先加 DPD 溶液, 后加缓冲液。

2.3 含氯水样试验

按试验方法对自来水厂样品分析, 结果见表 1。

表 1 自来水厂样品分析结果(以 Cl 计, $\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Tab. 1 Analytical results of water sample

样品 Sample	测得 B 值 (游离氯 + NH_2Cl) Values of B (free Cl_2 + NH_2Cl)	测得 A 值 (游离氯) Values of A (free Cl_2)	NH_2Cl 测得值 Am't of NH_2Cl found
1 进水加药	1.27	1.18	0.09
滤前水	1.05	0.46	0.59
清水	0.93	0.80	0.13
2 进水加药	1.20	0.93	0.27
滤前水	0.97	0.92	0.05
清水	0.98	0.56	0.42
3 进水加药	1.18	0.84	0.34
滤前水	1.03	0.80	0.23
清水	0.94	0.90	0.04

2.4 精密度和准确度

按试验方法测定余氯样品, 加入 $3.0 \sim 0.5 \text{ mg}$

(下转第 767 页)

表 1 柱温选择

Tab. 1 Choice of column temperature

柱温 Column temp. t/°C	保留时间 Retention time t/s	峰高 Peak height h/mm	分离度 Degree of sepn.
120	180	9	1
150	79	21	1
160	74	29	0.8
170	60	...	重叠峰

2.1.2 解吸方式的选择

将 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液, 分别注入各 6 支活性炭管放置过夜, 分别用热解吸和二硫化碳溶剂解吸进样。结果表明(见表 2), 热解吸解吸率明显低于二硫化碳溶剂解吸解吸率, 选用二硫化碳溶剂解吸。

表 2 解吸方式的选择 ($n=6$)

Tab. 2 Choice of desorption mode

解吸方式 Desorption mode	解吸率/% $\bar{X} \pm S$ Desorption rate	RSD /%
热解吸	52.4 ± 4.3	8.2
CS_2 溶剂解吸	99.6 ± 4.7	4.7

2.2 方法的精密度与检出限

配制 $0.003, 0.006, 0.012 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液, 各取 $1 \mu\text{L}$ 进行测定, 连续 6 天, 相对标准偏差(RSD)的平均值为 4.6% , 回归方程 $y=7.1x+8.3$, 相关系数为 0.9997 。按记录纸 2 格为最低检出信号, 计算方法的检出限为 $1.3 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ 。

(上接第 765 页)

$\cdot \text{L}^{-1}$ 标准作回收试验, 平均回收率为 $90\% \sim 105\%$ 。

样品重复性 ($n=6$) 试验结果: B 值(游离氯 + NH_2Cl)的相对标准偏差(RSD)为 $0.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; A 值(游离氯)RSD 为 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; NH_2Cl 的 RSD 为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 统计结果, \bar{x} 平均值为 $0.083 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, S 为 $0.0052 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 为 6.19% 。

2.5 检出限

最低检测浓度为 $0.1 \mu\text{g}$, 若取 10 mL 水样测定, 最低检测浓度为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。余氯仪测定余氯时, 最低可以测定 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 余氯。对余氯为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的管网末梢水进行平行测定 6 次, 测

2.3 解吸效率的测定

将标准溶液按采样体积所采集的量注入活性炭管, 每种浓度注入 6 支放置过夜使其平衡, 平均解吸率为 98.6% , 见表 3。

表 3 解吸效率 ($n=6$)

Tab. 3 Efficiency of desorption

加入量 Am't of std. added $\mu\text{g}/\text{支}$	测定值 $\bar{X} \pm S$ Values found $\mu\text{g}/\text{支}$	RSD /%	解吸率 Desorption rate /%
3.114	3.113 ± 0.14	4.5	100.0
6.228	6.184 ± 0.23	3.7	99.3
12.46	12.01 ± 0.34	2.8	96.4

2.4 样品的保存

将 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液注入 12 支活性炭管, 分别于当天、七天从中抽取 6 支进行测定。结果表明, 于室温下保存 7d 其损失率小于 6.8% 。

2.5 穿透容量的测定

用动态配气仪在空气相对湿度 $\geq 75\%$ 的情况下配制标气, 以 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通过活性炭管, 100 mg 穿透容量大于 5.3 mg 。

2.6 现场测定及采样效率

串联两支活性炭管采集某制药厂溴苯作业场所空气样品, 测得质量浓度在 $1.1 \sim 135.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 第二管均未检出, 采样效率均为 100% 。

参考文献:

- [1] 预防医学科学院. 车间空气监测检验方法[M]. 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 1994.

得其 NH_2Cl 的质量浓度均为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。检出限测得结果 ($n=6$) B 值(游离氯 + NH_2Cl)为 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, A 值(游离氯)为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_2Cl 为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 孙青萍. 流动注射分光光度法测定总氮以及利用测总氮通道来测定凯氏氮[C]. 北京: 化学工业出版社, 环境科学与工程出版中心, 2003: 86.
- [2] 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司. 生活饮用水卫生规范[M]. 北京: 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司, 2001: 204-206, 286-287.
- [3] 孙青萍. 分别测定含氯水样中的各种氯胺[J]. 中国给排水, 2005, 21(11): 98-100.