

## 余氯、总氯现场快速测定仪的研制和应用

陈焕文 徐抒平 李双峰 于爱民\*

(吉林大学化学科学学院, 长春 130023)

**摘 要** 研制了一种基于光度法现场测定水中余氯、总氯的手持式仪器, 开发了相应的专用试剂包, 讨论了影响该仪器分析性能的主要因素。用该仪器和试剂现场测定水中的余氯和总氯, 线性范围是 0.01 ~ 5.0 mg/L; RSD < 3%; 单个样品分析时间不超过 3 min。

**关键词** 余氯, 总氯, 现场分析, 手持式仪器

### 1 引 言

氯气是一种常用的消毒杀菌剂, 尤其是在给排水工业中应用非常广泛。但是, 氯气又是一种有毒物质, 当氯气的浓度太大时, 能够对人体的皮肤、黏膜、呼吸道等器官造成损伤, 甚至危及生命。如果氯气的浓度太低, 又难以起到消毒杀菌的作用。因此, 在很多场合都必须严格控制氯气的浓度, 以便达到既能消毒杀菌, 又不危害人体健康的目的。在给排水工业中, 余氯(包括  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}$  等无机活性氯)和总氯(包括无机活性氯化物以及  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_2\text{Cl}$  等有机氯代物)是评判水质好坏的两个重要参数, 是经常需要测定的指标之一<sup>[1]</sup>。为了能更好地控制水质, 实现余氯、总氯的现场快速测定, 研制了手持式余氯、总氯测定仪器, 并开发了余氯、总氯现场测定专用试剂包。试剂包是满足手持式余氯、总氯测定仪快速测定需要的稳定的固体试剂, 主要成分为显色试剂、缓冲剂、掩蔽剂和填充剂等。本测定仪与目前国内外同类产品(如 HANNA 公司同类产品)相比, 具有成本低、体积小、信噪比高及省电耐用等特点。用该测定仪与相应试剂包现场测定水中余氯和总氯具有快速、准确、灵敏的优点, 在化工、医药、卫生、环境、材料、食品及刑侦等领域具有相当广阔的应用前景。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与试剂

手持式余氯(总氯)测定仪(实验室自行组装); 722 型分光光度计(山东高密分析仪器厂)。

碘酸钾(德国 MERK 公司); N-N-二乙基-1,4-苯二胺草酸钠( $\text{CD}_4$ )(上海试剂公司); 酒石酸钠、乙二胺四乙酸(EDTA)(沈阳市新西试剂厂); KI、 $\text{NaSO}_4$ (北京化工厂)。碘酸钾标准储备溶液(1.000 g/L): 准确称取碘酸钾(120 ~ 140℃烘干 2 h) 0.2515 g, 用少量去离子水溶解, 转移至 250 mL 容量瓶中, 定容摇匀, 备用; 碘酸钾工作溶液(10.00 mg/L): 移取 1.0 mL 碘酸钾标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 0.1 g KI 再用水稀释到刻度。所有试剂均为分析纯, 所用水为二次蒸馏水。

#### 2.2 实验方法

采用余氯、总氯试剂包: 在 25 mL 容量瓶中, 准确加入一定量碘酸钾、碘化钾标准溶液, 加入一包测余氯或总氯的专用试剂, 盖上瓶塞, 剧烈振荡数次, 然后用水定容, 盖上瓶塞后摇匀。3 min 后在 520 nm 处, 以试剂空白为参比, 在手持式余氯、总氯测定仪上进行测量或用 1 cm 比色皿在分光光度计上测量吸光度。

采用 DPD 标准方法: 在 25 mL 容量瓶中, 准确加入一定量碘酸钾标准溶液, 然后按文献<sup>[1]</sup>进行操作, 测定其吸光度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 余氯、总氯测定仪的原理

本文设计的手持式余氯、总氯测定仪主要包括光源、特种吸收池、检测器以及相应的控制电路和读数系统,结构示意图如图 1 所示。

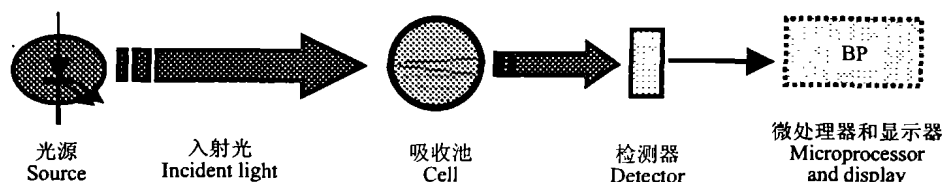


图 1 余氯/总氯测定仪原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the free/total chlorine analyser

现在将仪器各个部件简单介绍如下:

**3.1.1 光源** 常规光源难于在手持式光度计上使用。为实现现场测定,采用高强度发光二极管(LED)作为窄带光源。该光源性能稳定,在安装前通过检测其发射光谱进行严格筛选。为了进一步降低整个仪器的能耗,采用脉冲方式来驱动 LED。

**3.1.2 特种吸收池** 采用圆柱形比色皿,主要方便于用户现场使用,同时利用其聚光作用,提高方法的灵敏度。

**3.1.3 检测器** 作为换能器的检测器,其功能是将光信号转换为电学信号,一般要求其灵敏度高、响应速度快、暗电流小、响应范围宽。为进行模数转换在大多数仪器如 HANNA 公司生产的比色计中均采用了 A/D 转换卡<sup>[2]</sup>。在本方案中,采用了一种特殊的 TS-5 传感器,能够将光信号直接转换为频率数字信号输出,不需要 A/D 转换卡。进一步降低了仪器成本,减小了体积,提高了仪器的信噪比,保障了仪器的精密度和可靠性。

**3.1.4 显示器** 检测器输出的信号经过放大器放大后进入读数系统,读出的结果直接显示在仪器的显示器上。本仪器,采用的是宽屏幕液晶显示屏,能够将分析测定结果采用全中文字符清晰地显示在屏幕上。

**3.1.5 电源** 在本设计方案中,除高强度发光二极管外,采用的元器件都是能耗非常低的器件。为降低 LED 的能耗,采用脉冲方式供电。只有在进行测量的瞬间,LED 才被点亮。由于脉冲时间只有 0.1 s,大大降低了 LED 的能耗。另外,仪器还具有自动断电功能,即在待机 10 min 后仪器即自行切断电源。采用 9 V 电池供电,连续工作的时间可达到 50 h。

#### 3.2 余氯、总氯测定仪的软件

手持式高灵敏度光度计的微处理器是一个单片机,它与仪器各部件的关系如图 2 所示。

#### 3.3 余氯、总氯测定仪的校正

为了提高现场分析测定的速度,应将余氯总氯测定仪按照国家标准方法<sup>[1]</sup>,采用分光光度计进行校正。图 3 给出了采用本套设备测氯时的标准曲线,此标准曲线在经过校正后储存在单片机中。使用手持式余氯总氯测定仪时,仪器能够自动校正,无须再绘制标准曲线和校正曲线。由于试剂包的合理设计,使得余氯总氯测定仪对余氯和总氯具有相同的响应。因此,可以根据所用试剂的不同,无须对仪器进行分别校正即可测定余氯、总氯。

#### 3.4 余氯、总氯测定仪的特点

与早期报道的仪器<sup>[3,4]</sup>类似,手持式余氯总氯测定仪结构紧凑,整机无可动部件,自动化程度较高,能够直接在液晶屏上显示出被测样品中余氯总氯的含量。采用高强度高稳定性窄带硅光光源,其峰值波长为 520 nm;动态线性范围宽(0.01 ~ 5.0 mg/L);测量精度高( $RSD \leq 3\%$ );LED 发硅光二极管寿命达  $10^5$  h,仪器具有很长的使用寿命;样品和试剂用量少,防止和减少了污染;仪器响应快(0.3 s);工作环境的温度为 0 ~ 40℃,湿度为 0 ~ 95%;分析速度快(测量一个样品只需 3 min);灵敏度高(最低检测浓度为

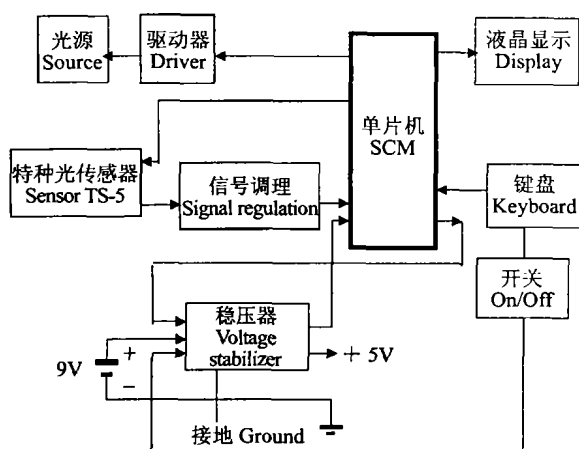


图 2 余氯/总氯测定仪的控制系统

Fig.2 The control unit of the free/total chlorine analyzer

0.01 mg/L);轻便耐用(整机不超过 180 g);光源采用脉冲供电,仪器具有耗电保护功能,耗电量低(9 V 电池可用 50 h 以上)。

### 3.5 余氯、总氯反应体系的吸收光谱

实验考察了试剂包与余氯、总氯反应后生成的有色化合物的最大吸收波长,结果如图 4 所示。由图 4 可知,试剂空白在很宽的范围内没有明显吸收,与蒸馏水十分接近;而反应后的有色化合物则在 520 nm 处具有明显的吸收。因此,选择 520 nm 为测定波长。

### 3.6 余氯、总氯测定专用试剂包的制备及理化性能

在试剂包中,用 EDTA 掩蔽  $Fe^{3+}$ ,用酒石酸钠调节体系 pH 值,用  $Na_2SO_4$  作分散剂,将  $CD_4$ 、EDTA 和  $Na_2SO_4$  等主要成分按照一定的比例称好,研磨后混合均匀,封装成为平均质量为 0.12 g 的小包,每包中含  $CD_4$  约为 41 mg。采用这种试剂包,当余氯、总氯的浓度范围在 0.0 ~ 5.0 mg/L 时,体系的吸光度高而且稳定,具有很高的灵敏度和精密度。

这种组合试剂是一种白色粉末,不易潮解。实验证明,这种试剂包在常温下易溶于水。在 10 mL 比色管中,每袋试剂能够保证适宜的显色酸度,并具有一定的酸碱缓冲能力,对余氯、总氯的检出限为 0.01 mg/L,同时能够使 50  $\mu g$  氯完全显色。这种试剂具有良好的稳定性,在室温和避免阳光直射的情况下,试剂的保质期在 3 年以上。

### 3.7 温度和酸度对余氯、总氯测定的影响

实验表明,随温度升高,显色速度加快,在 10 ~ 50 $^{\circ}C$  之间,显色反应可以在 2 ~ 3 min 内完成,且在不同温度下反应,体系的吸光度值没有显著区别。实验还表明:试剂包具有很强的缓冲能力,其水溶液呈弱酸性,pH 值在 6.0 左右。在此 pH 值范围内,显色反应受到的干扰最小。

### 3.8 共存离子的干扰

本方法的干扰主要是样品中的氧化剂,如  $Cu(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Cr(VI)$ 、 $O_3$ 、 $BrO_3^-$ 、 $MnO_4^-$  等。但在水样尤其是饮用水中, $Cr(VI)$ 、 $Cu(II)$ 、 $O_3$ 、 $BrO_3^-$ 、 $MnO_4^-$  等干扰物质很少;当取样量在 10 mL 时,其干扰元素如  $Cu(II)$ 、 $Fe(III)$  等均可以被试剂包中所含的辅助试剂掩蔽而消除其干扰。

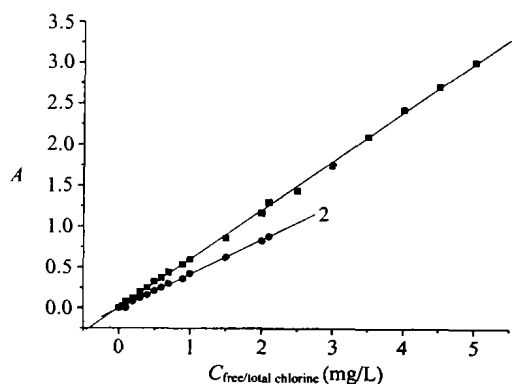


图 3 余氯/总氯测定仪的校正曲线

Fig.3 Calibration curves of the chlorine analyzer

1. 采用本仪器和试剂包,回归方程为  $A = 0.6181 C(\text{mg/L})$ ,线性相关系数为 0.9999 (obtained with this analyzer and the special reagent package, the regression equation was  $A = 0.6181 C(\text{mg/L})$ ,  $r = 0.9999$ );2. 采用 722 型分光光度计 (obtained with Model 722 Spectrophotometer)。

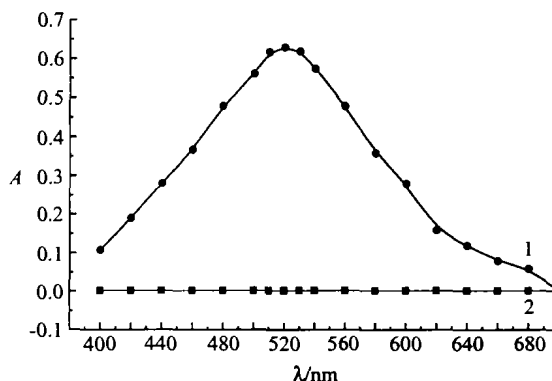


图 4 吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra

1. 反应体系对试剂空白 (reaction system against reagent blank);  
2. 试剂空白对水 (reagent against water)。

## 4 水样中余氯、总氯的快速测定

准确量取一定量样品,然后按实验方法进行。分别测定了吉林大学校内不同场所的 3 种自来水水样,并且把测量结果与使用 DPD 标准方法<sup>[1]</sup>测得的结果进行对照,结果如表 1 所示。从表 1 可知,这两种方法之间没有显著区别。

表 1 水样分析结果 (mg/L)

Table 1 Analytical results of water samples (mg/L)

样品 Samples	本方法 Present method( $n=5$ )				标准方法 <sup>[1]</sup> Standard method <sup>[1]</sup>				
	余氯 Free chlorine	RSD (%)	总氯 Total chlorine	RSD (%)	余氯 Free chlorine	总氯 Total chlorine			
吉林大学办公楼水样 Tap-water in office building of Jilin University	0.26		0.41						
	0.27		0.40						
	0.26	0.9	0.40	1.0	0.27	0.42			
	0.28		0.42						
	0.26		0.42						
0.48									
0.47									
二舍水样 Tap-water in apartment 2	0.48	0.8	0.72	1.9	0.48	0.71			
	0.49		0.70						
	0.49		0.71						
	0.09								
	0.07								
实验室水样 Waste water in lab.	0.10	2.2	0.17	0.8	0.10	0.18			
	0.13		0.19						
	0.10		0.18						

### References

- 1 *National Standards of China* (中华人民共和国标准). GB11897-89
- 2 Specification for Ion Analyzer, <http://www.hannainst.com>
- 3 Jin Qinhan(金钦汉), Chen Huanwen(陈焕文), Cao Yanbo(曹彦波), Liang Feng(梁枫). *Chinese Patent* (中国专利); ZL 99 2 54233.2
- 4 Chen Huanwen(陈焕文), Li Shuangfeng(李双峰), Yu Aimin(于爱民), Han Songbai(韩松柏), Zhang Hanqi(张寒琦), Jin Qinhan(金钦汉). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2001, 29(7): 855 ~ 858

## A Portable Analyzer for In-situ Rapid Determination of Free Chlorine and Total Chlorine

Chen Huanwen, Xu Shuping, Li Shuangfeng, Yu Aimin\*  
(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** A new portable free/total chlorine analyzer and the unique reagent package for in-situ analysis were developed. The linear range for the determination of free chlorine and total chlorine was 0.01 ~ 5 mg/L, the RSD was < 3%, the average time for one sample analysis was 3 minutes. This analysis was applied to determine the free and total chlorine in water with result.

**Keywords** Free chlorine, total chlorine, in-situ analysis, portable analyzer

(Received 22 December 2002; accepted 8 May 2003)