



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.11—2023

代替 GB/T 5750.11—2006

生活饮用水标准检验方法 第 11 部分：消毒剂指标

Standard examination methods for drinking water—
Part 11: Disinfectants indices

2023-03-17 发布

2023-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

引言 IV

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 游离氯 1

5 总氯 6

6 含氯消毒剂中有效氯 7

7 氯胺 8

8 二氧化氯 9

9 臭氧..... 16

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的第 11 部分。GB/T 5750 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：总则；
- 第 2 部分：水样的采集与保存；
- 第 3 部分：水质分析质量控制；
- 第 4 部分：感官性状和物理指标；
- 第 5 部分：无机非金属指标；
- 第 6 部分：金属和类金属指标；
- 第 7 部分：有机物综合指标；
- 第 8 部分：有机物指标；
- 第 9 部分：农药指标；
- 第 10 部分：消毒副产物指标；
- 第 11 部分：消毒剂指标；
- 第 12 部分：微生物指标；
- 第 13 部分：放射性指标。

本文件代替 GB/T 5750.11—2006《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》，与 GB/T 5750.11—2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了“术语和定义”(见第 3 章)；
- b) 增加了 2 个检验方法(见 4.3、5.1)；
- c) 更改了 1 个检验方法(见 4.1, 2006 年版的 1.1)；
- d) 更改了 1 项指标名称, 将“游离余氯”更改为“游离氯”(见第 4 章, 2006 年版的第 1 章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国国家卫生健康委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、北京市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、岳银玲、张晓、许志强、陈斌生。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1985 年首次发布为 GB/T 5750—1985, 2006 年第一次修订为 GB/T 5750.11—2006；
- 本次为第二次修订。

引 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准,与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套,是 GB 5749 的重要技术支撑,为贯彻实施 GB 5749、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法。

GB/T 5750 由 13 个部分构成。

- 第 1 部分:总则。目的在于提供水质检验的基本原则和要求。
- 第 2 部分:水样的采集与保存。目的在于提供水样采集、保存、管理、运输和采样质量控制的基本原则、措施和要求。
- 第 3 部分:水质分析质量控制。目的在于提供水质检验检测实验室质量控制要求与方法。
- 第 4 部分:感官性状和物理指标。目的在于提供感官性状和物理指标的相应检验方法。
- 第 5 部分:无机非金属指标。目的在于提供无机非金属指标的相应检验方法。
- 第 6 部分:金属和类金属指标。目的在于提供金属和类金属指标的相应检验方法。
- 第 7 部分:有机物综合指标。目的在于提供有机物综合指标的相应检验方法。
- 第 8 部分:有机物指标。目的在于提供有机物指标的相应检验方法。
- 第 9 部分:农药指标。目的在于提供农药指标的相应检验方法。
- 第 10 部分:消毒副产物指标。目的在于提供消毒副产物指标的相应检验方法。
- 第 11 部分:消毒剂指标。目的在于提供消毒剂指标的相应检验方法。
- 第 12 部分:微生物指标。目的在于提供微生物指标的相应检验方法。
- 第 13 部分:放射性指标。目的在于提供放射性指标的相应检验方法。

生活饮用水标准检验方法

第 11 部分：消毒剂指标

1 范围

本文件描述了生活饮用水中游离氯、总氯、氯胺、二氧化氯、臭氧的测定方法和水源水中游离氯 [N,N -二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法、3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法]、氯胺的测定方法,以及含氯消毒剂中有效氯的测定方法。

本文件适用于生活饮用水和(或)水源水中消毒剂指标的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5750.1 生活饮用水标准检验方法 第 1 部分:总则

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 第 3 部分:水质分析质量控制

GB/T 5750.4—2023 生活饮用水标准检验方法 第 4 部分:感官性状和物理指标

3 术语和定义

GB/T 5750.1、GB/T 5750.3 界定的术语和定义适用于本文件。

4 游离氯

4.1 N,N -二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法

4.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $0.1\ \mu\text{g}$,若取 $10\ \text{mL}$ 水样测定,则最低检测质量浓度为 $0.01\ \text{mg/L}$ 。

本方法适用于经含氯消毒剂消毒后的生活饮用水及水源水中游离氯和各种形态的化合氯的测定。

高浓度的一氯胺对游离氯的测定有干扰,可用亚砷酸盐或硫代乙酰胺控制反应,以除去干扰;氧化态锰的干扰可通过做水样空白扣除;铬酸盐的干扰可用硫代乙酰胺排除。

4.1.2 原理

DPD 与水中游离氯迅速反应而产生红色。在碘化物催化下,一氯胺也能与 DPD 反应显色。若在加入 DPD 试剂前加入碘化物,一部分三氯胺与游离氯、一氯胺一起显色,通过变换试剂的加入顺序可测得三氯胺的浓度。

4.1.3 试剂

警示——4.1.3.3 中氯化汞、4.1.3.5 中亚砷酸钾为剧毒化学品；4.1.3.6 中硫代乙酰胺是可疑致癌物。

4.1.3.1 碘化钾晶体。

4.1.3.2 碘化钾溶液(5 g/L):称取 0.50 g 碘化钾(KI),溶于新煮沸放冷的纯水,并稀释至 100 mL,储存于棕色瓶中,在冰箱中保存,溶液变黄应弃去重配。

4.1.3.3 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.5):称取 24 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),46 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4),0.8 g 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)和 0.02 g 氯化汞(HgCl_2),依次溶解于纯水中,稀释至 1 000 mL。

注: HgCl_2 具有防止霉菌生长作用,用于消除试剂中微量碘化物对游离氯测定造成的干扰。

4.1.3.4 DPD 溶液(1 g/L):称取 1.0 g 盐酸 N,N -二乙基对苯二胺 $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{HCl}]$,或 1.5 g 硫酸 N,N -二乙基对苯二胺 $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,溶解于含 8 mL 硫酸溶液(1+3)和 0.2 g Na_2EDTA 的无氯纯水中,并稀释至 1 000 mL。储存于棕色瓶中,在冷暗处保存。DPD 溶液不稳定,一次配制不宜过多,储存中如溶液颜色变深或褪色,应重新配制。

4.1.3.5 亚砷酸钾溶液(5.0 g/L):称取 5.0 g 亚砷酸钾(KAsO_2)溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL。

4.1.3.6 硫代乙酰胺溶液(2.5 g/L):称取 0.25 g 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2),溶于 100 mL 纯水中。

4.1.3.7 无需氯水:在无氯纯水中加入少量氯水或漂粉精溶液,使水中总氯质量浓度约为 0.5 mg/L。加热煮沸除氯,冷却后备用。

注:使用前加入碘化钾,用本方法检验其总氯。

4.1.3.8 氯标准储备溶液 $[\rho(\text{Cl}_2)=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}]$:称取 0.891 0 g 优级纯高锰酸钾(KMnO_4),用纯水溶解并稀释至 1 000 mL。

注:用含氯水配制标准溶液,步骤繁琐且不稳定。经试验,标准溶液中高锰酸钾量与 DPD 和所标示的氯生成的红色相似。

4.1.3.9 氯标准使用溶液 $[\rho(\text{Cl}_2)=1\ \mu\text{g}/\text{mL}]$:吸取 10.0 mL 氯标准储备溶液,加纯水稀释至 100 mL。混匀后取 1.00 mL 再稀释至 100 mL。

4.1.4 仪器设备



4.1.4.1 分光光度计。

4.1.4.2 具塞比色管:10 mL。

4.1.5 试验步骤

4.1.5.1 标准曲线绘制:吸取 0 mL、0.5 mL、2.5 mL、10 mL、20 mL 和 40 mL 氯标准使用溶液 $[\rho(\text{Cl}_2)=1\ \mu\text{g}/\text{mL}]$ 置于 6 支 50 mL 容量瓶中,用无需氯水稀释至刻度,混匀备用。另取 6 支 10 mL 具塞比色管,各加入 0.5 mL 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.5)、0.5 mL DPD 溶液(1 g/L),再分别加入 10 mL 不同质量浓度的标准使用溶液,混匀,于 515 nm 波长,1 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度,绘制标准曲线。

4.1.5.2 在 10 mL 具塞比色管中依次加入 0.5 mL 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.5)、0.5 mL DPD 溶液(1 g/L)和 10 mL 水样,混匀,立即于 515 nm 波长,1 cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度,记录读数为 A ,同时测量样品空白值,在读数中扣除。

注:如果样品中一氯胺含量过高,通过加入亚砷酸盐或硫代乙酰胺对样品进行处理。

4.1.5.3 继续向上述试管中加入一小粒碘化钾晶体(约 0.1 mg),混匀后,再测量吸光度,记录读数

为 B 。

注：如果样品中二氯胺含量过高，通过加入 0.1 mL 现用现配的碘化钾溶液(1 g/L)对样品进行处理。

4.1.5.4 再向上述试管加入碘化钾晶体(约 0.1 g)，混匀，2 min 后，测量吸光度，记录读数为 C 。

4.1.5.5 另取两支 10 mL 比色管，取 10 mL 水样于其中一支比色管中，然后加入一小粒碘化钾晶体(约 0.1 mg)，混匀，于第二支比色管中加入 0.5 mL 磷酸盐缓冲溶液(pH 6.5)和 0.5 mL DPD 溶液(1 g/L)，然后将第一管中混合液倒入，混匀。测量吸光度，记录读数为 N 。

4.1.6 试验数据处理

游离氯和各种氯胺，根据存在的情况计算，见表 1。

表 1 游离氯和各种氯胺

读数	水样
A	游离氯
$B - A$	一氯胺
$C - B$	二氯胺 + 50%三氯胺
N	游离氯 + 50%三氯胺 + 一氯胺
$2(N - B)$	三氯胺
$C - N$	二氯胺
注：在极少数情况下一氯胺与三氯胺共存。	

根据表 1 中读数，从标准曲线查出水样中游离氯和各种化合氯的含量，按式(1)计算水样中游离氯和各种化合氯的含量：

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 $\rho(\text{Cl}_2)$ ——水样中游离氯和各种化合氯的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 m ——从标准曲线上查得游离氯和各种化合氯的质量，单位为微克(μg)；
 V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.1.7 精密度和准确度

5 个实验室用本方法测定 0.75 mg/L 及 3.0 mg/L 游离氯样品，相对标准偏差范围分别为 2.5%~17%及 1%~8.5%。以 0.05 mg/L 做加标试验，平均回收率为 97.0%~108%；加标质量浓度为 0.3 mg/L~0.5 mg/L 时，平均回收率为 90.0%~103%；加标质量浓度为 1.0 mg/L~3.0 mg/L 时，平均回收率为 94.0%~106%。

4.2 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法

4.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.005 mg/L。

本方法适用于经含氯消毒剂消毒后的生活饮用水及水源水中总氯及游离氯的测定。水样中超过 0.12 mg/L 的铁和 0.05 mg/L 的亚硝酸盐对本方法有干扰。

4.2.2 原理

在 pH 小于 2 的酸性溶液中,游离氯与 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(以下简称四甲基联苯胺)反应,生成黄色的酞式化合物,用目视比色法定量。本方法可用重铬酸钾溶液配制永久性氯标准色列。

4.2.3 试剂

4.2.3.1 氯化钾-盐酸缓冲溶液(pH 2.2):称取 3.7 g 经 100 °C~110 °C 干燥至恒量的氯化钾,用纯水溶解,再加 0.56 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),并用纯水稀释至 1 000 mL。

4.2.3.2 盐酸溶液(1+4)。

4.2.3.3 3,3',5,5'-四甲基联苯胺溶液(0.3 g/L):称取 0.03 g 3,3',5,5'-四甲基联苯胺($C_{16}H_{20}N_2$),用 100 mL 盐酸溶液[$c(HCl)=0.1$ mol/L]分批加入并搅拌,使试剂溶解(必需时可加温助溶),混匀,此溶液应无色透明,储存于棕色瓶中,在常温下可保存 6 个月。

4.2.3.4 重铬酸钾-铬酸钾溶液:称取 0.155 0 g 经 120 °C 干燥至恒量的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)及 0.465 0 g 经 120 °C 干燥至恒量的铬酸钾(K_2CrO_4),溶解于氯化钾-盐酸缓冲溶液中,并稀释至 1 000 mL。此溶液生成的颜色相当于 1 mg/L 氯与四甲基联苯胺生成的颜色。

4.2.3.5 Na_2EDTA 溶液(20 g/L)。

4.2.4 仪器设备

具塞比色管:50 mL。

4.2.5 试验步骤



4.2.5.1 永久性氯标准比色管(0.005 mg/L~1.0 mg/L)的配制。按表 2 所列用量分别吸取重铬酸钾-铬酸钾溶液,注入 50 mL 具塞比色管中,用氯化钾-盐酸缓冲溶液稀释至 50 mL 刻度,在冷暗处保存,可使用 6 个月。

表 2 0.005 mg/L~1.0 mg/L 永久性氯标准的配制

永久性氯/(mg/L)	重铬酸钾-铬酸钾溶液/mL	永久性氯/(mg/L)	重铬酸钾-铬酸钾溶液/mL
0.005	0.25	0.40	20.0
0.01	0.50	0.50	25.0
0.03	1.50	0.60	30.0
0.05	2.50	0.70	35.0
0.10	5.0	0.80	40.0
0.20	10.0	0.90	45.0
0.30	15.0	1.0	50.0
注:若水样氯质量浓度大于 1 mg/L,可将重铬酸钾-铬酸钾溶液的质量浓度提高 10 倍,配成相当于 10 mg/L 氯的标准色,配制成 1.0 mg/L~10 mg/L 的永久性氯标准色列。			

4.2.5.2 于 50 mL 具塞比色管中,先加入 2.5 mL 四甲基联苯胺溶液,加入澄清水样至 50 mL 刻度,混合后立即比色,所得结果为游离氯;放置 10 min,比色所得结果为总氯,总氯减去游离氯即为化合氯。

注 1: pH 大于 7 的水样先用盐酸溶液调节 pH 为 4 再行测定。

注 2: 水样中铁离子大于 0.12 mg/L 时, 在每 50 mL 水样中加 1 滴~2 滴 Na_2EDTA 溶液, 以消除干扰。

注 3: 水温低于 20 °C 时, 先温热水样至 25 °C~30 °C, 以加快反应速度。

注 4: 测试时, 如显浅蓝色, 表明显色液酸度偏低, 多加 1 mL 试剂, 就出现正常颜色。又如加试剂后, 出现橘色, 表示氯含量过高, 改用永久性氯 1 mg/L~10 mg/L 的标准系列, 并多加 1 mL 试剂进行处理。

4.3 现场 *N,N*-二乙基对苯二胺(DPD)法

4.3.1 最低检测质量浓度

本方法游离氯的最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

本方法适用于经含氯消毒剂消毒后的生活饮用水中游离氯的测定, 质量浓度为 0.02 mg/L~10.0 mg/L 的水样直接测定。低量程 0.02 mg/L~2.0 mg/L, 高量程 0.1 mg/L~10 mg/L, 超出此范围的水样经稀释后, 会造成水中游离氯损失。

4.3.2 原理

DPD 与水中游离氯迅速反应产生红色。在一定范围内, 游离氯浓度越高, 反应产生的红色越深, 于特定波长下比色定量。

4.3.3 试剂或材料

游离氯 DPD 试剂药包¹⁾。试剂主要成分包括 DPD、磷酸氢二钠、乙二胺四乙酸二钠。

4.3.4 仪器设备

4.3.4.1 分光光度计或比色计。

4.3.4.2 比色杯。

4.3.5 试验步骤

4.3.5.1 游离氯在水中稳定性差, 应在现场取样后立即测定。

4.3.5.2 将适量水样加于比色杯中, 将比色杯置于比色槽中, 盖上杯盖, 按下仪器的“ZERO”键, 此时显示 0.00, 作为空白对照。

4.3.5.3 取下比色杯, 加入 1 包游离氯 DPD 试剂药包, 盖上器皿盖, 摇匀, 立即放入比色槽中, 按下仪器“READ”键, 直接读数。仪器显示的数值即为水中游离氯的质量浓度(以 mg/L 为单位)。若有游离氯存在, 则溶液呈红色。要严格掌握反应时间, 样品静置后的比色测定应在 1 min 之内完成。

注: 根据各比色计不同, 严格按照各仪器使用说明书操作。

4.3.6 干扰及消除

警示——亚砷酸钠溶液为剧毒化学品。

应按照不同厂家不同型号仪器的说明书中游离氯检测的干扰消除方法, 进行现场检测时干扰的去除。当游离氯反应颜色异常(测定结果异常时), 可能存在下述干扰:

a) 碘、溴、二氧化氯、臭氧、过氧化物均有干扰, 氯胺、有机氯胺可能干扰。

b) 氧化态锰或氧化态铬均有干扰, 可加入:

1) 盐酸溶液, 调节 pH 到 6~7;

2) 加 3 滴碘化钾溶液 [$\rho(\text{KI})=30 \text{ g/L}$] 到 10 mL 样品中;

1) 与相应的分光光度计或比色计匹配。

- 3) 混合并等待 1 min;
- 4) 加入 3 滴亚砷酸钠溶液 [$\rho(\text{NaAsO}_2) = 5 \text{ g/L}$] 并混合;
- 5) 按程序所示, 检验处理过的样品;
- 6) 从原始分析过程中减去上述检验的结果, 得到正确的游离氯的质量浓度。

4.3.7 精密度和准确度

4 个实验室分别对含有游离氯低、中、高 3 个不同质量浓度的水样进行了精密度试验。低浓度 (0.05 mg/L) 精密度测定结果的相对标准偏差为 8.9%~12%; 中浓度 (1.00 mg/L) 精密度测定结果的相对标准偏差为 4.5%~8.0%; 高浓度 (5.00 mg/L) 精密度测定结果的相对标准偏差为 2.9%~4.9%。

5 总氯

5.1 现场 *N,N*-二乙基对苯二胺 (DPD) 法

5.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测总氯的质量浓度为 0.02 mg/L。

本方法适用于经含氯消毒剂消毒后的生活饮用水中总氯的测定。质量浓度为 0.02 mg/L ~ 2.00 mg/L 的水样直接测定, 超出此范围的水样稀释后会造成水中总氯损失。

5.1.2 原理

DPD 与水中游离氯迅速反应产生红色, 在碘的催化下各种形态的化合氯 (一氯胺、二氯胺、三氯胺等) 也能与该试剂反应显色。在一定范围内, 总氯浓度越大, 反应产生的红色越深, 于特定波长下比色定量。

5.1.3 试剂或材料

总氯 DPD 试剂药包²⁾。试剂主要成分包括 DPD、磷酸氢二钠、乙二胺四乙酸二钠、碘化钾。

5.1.4 仪器设备

5.1.4.1 分光光度计或比色计。

5.1.4.2 比色杯。

5.1.5 试验步骤

5.1.5.1 总氯在水中稳定性差, 应在现场取样后立即测定。

5.1.5.2 取适量水样于比色杯中, 将比色杯置于比色槽中, 盖上杯盖, 按下仪器的“ZERO”键, 此时显示 0.00, 作为空白对照。

5.1.5.3 立刻加入 1 包总氯 DPD 试剂药包, 盖上杯盖, 摇匀, 静置片刻后立即放入比色槽中, 按下仪器“READ”键, 直接读数。仪器显示的数值即为水中总氯的质量浓度 (以 mg/L 为单位)。若有总氯存在, 则溶液呈红色。要严格掌握反应时间, 样品静置后的比色测定应在 3 min 之内完成。

注: 根据各比色计不同, 严格按照各仪器使用说明书操作。

2) 与相应的分光光度计或比色计匹配。

5.1.6 干扰及消除

警示——亚砷酸钠溶液为剧毒化学品。

当总氯反应颜色异常(测定结果异常时),可能存在下述干扰:

- a) 碘、溴、二氧化氯、臭氧、过氧化物均有干扰,氯胺、有机氯胺可能干扰;
- b) 氧化态锰或氧化态铬均有干扰,可加入:
 - 1) 盐酸溶液,调节 pH 到 6~7;
 - 2) 加 3 滴碘化钾溶液 [$\rho(\text{KI})=30 \text{ g/L}$] 到 10 mL 样品中;
 - 3) 混合并等待 1 min;
 - 4) 加入 3 滴亚砷酸钠溶液 [$\rho(\text{NaAsO}_2)=5 \text{ g/L}$] 并混合;
 - 5) 按程序所示,检验处理过的样品;
 - 6) 从原始分析过程中减去上述检验的结果,得到正确的总氯的质量浓度。

5.1.7 精密度

4 个实验室分别对含有总氯低、中、高 3 个不同质量浓度的样品进行了精密度实验。低浓度(0.05 mg/L)精密度测定结果的相对标准偏差为 12%~14%;中浓度(0.40 mg/L)精密度测定结果的相对标准偏差为 4.0%~5.0%;高浓度(1.00 mg/L)精密度测定结果的相对标准偏差为 3.8%~5.7%。

5.2 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法

按 4.2 描述的方法测定。

6 含氯消毒剂中有效氯

6.1 碘量法

6.1.1 原理

含氯消毒剂中有效氯在酸性溶液中与碘化钾反应,释放出相当量的碘,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,计算有效氯的含量。

本方法适用于固体或液体含氯消毒剂中有效氯的测定。

6.1.2 试剂

6.1.2.1 碘化钾晶体。

6.1.2.2 冰乙酸($\rho_{20}=1.06 \text{ g/mL}$)。

6.1.2.3 硫酸溶液(1+8)。

6.1.2.4 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$]:称取 26 g 五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及 0.2 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于新煮沸放冷的纯水中,并稀释至 1 000 mL,摇匀。放置 1 周后过滤并标定浓度。

标定:准确称取 3 份 0.11 g~0.14 g 于 120 °C 干燥至恒量的基准级重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),置于 250 mL 碘量瓶中。于每瓶中加入 25 mL 纯水,溶解后加 2 g 碘化钾晶体及 20 mL 硫酸溶液(1+8),混匀,于暗处放置 10 min。加 150 mL 纯水,用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$] 滴定,至溶液呈淡黄色时,加 3 mL 淀粉溶液(5 g/L)。继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色,记录用量为 V_1 。同时做空白试验,记录用量为 V_0 。按式(2)计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m}{(V_1 - V_0) \times 0.04903} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——重铬酸钾的质量,单位为克(g);

V_1 ——滴定重铬酸钾的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的重铬酸钾的质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol)。

6.1.2.5 淀粉溶液(5 g/L):称取 0.5 g 可溶性淀粉,用少许纯水调成糊状,边搅拌边倾入 100 mL 沸水中,继续煮沸 2 min,冷后取上清液备用。

6.1.3 仪器设备

6.1.3.1 滴定管:50 mL。

6.1.3.2 碘量瓶:250 mL。

6.1.4 试验步骤

6.1.4.1 将具有代表性的固体样品于研钵中研匀,用减量法称取 1 g~2 g,置于 100 mL 烧杯中。加入少量纯水,将样品调成糊状。将样品全部转移至 250 mL 容量瓶中,加纯水到刻度,混合均匀。

注:固体样品的取样量一般指常用的漂白粉(有效氯含量 25%~35%)和漂粉精(有效氯含量 60%~70%)的取样量,其他含氯消毒剂的取样量可据此计算。

6.1.4.2 液体样品及可溶性样品可按产品标示的有效氯含量,吸取或称取适量,于 250 mL 容量瓶中稀释至刻度,混合均匀。

6.1.4.3 于 250 mL 碘量瓶中加入 1 g 碘化钾晶体,75 mL 纯水,使碘化钾溶解,加入 2 mL 冰乙酸。从容量瓶中吸取 25.0 mL 样品溶液,注入上述碘量瓶中,密塞,加水封口于暗处放置 5 min。

6.1.4.4 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(5 g/L),继续滴定至溶液蓝色刚消失为止,记录用量为 V 。

6.1.5 试验数据处理

按式(3)计算含氯消毒剂中有效氯含量:

$$w(\text{Cl}_2) = \frac{V \times c \times 0.035\ 45 \times 250}{m \times 25} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{Cl}_2)$ ——含氯消毒剂中有效氯含量,%;

V ——硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——含氯消毒剂的用量,单位为克(g);

0.035 45——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的有效氯的质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol)。

7 氯胺

N,N -二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法:按 4.1 描述的方法测定。

8 二氧化氯

8.1 *N,N*-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法

8.1.1 最低检测质量浓度

本方法测定范围为 0.025 mg/L~9.5 mg/L,最低检测质量浓度为 0.025 mg/L(ClO_2)。

本方法适用于生活饮用水中二氧化氯的测定。本方法要求水样的总有效氯(Cl_2)不高于 5 mg/L,高于此值时,样品应稀释。氧化态锰和铬酸盐可使 DPD 产生颜色,导致测定结果偏高,可向水样中加入亚砷酸钠或硫代乙酰胺校正;由于滴定液进入的铁离子可活化亚氯酸盐而干扰滴定终点,可加入乙二胺四乙酸二钠盐抑制。

8.1.2 原理

水中的二氧化氯与 DPD 反应呈红色。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。加入磷酸盐缓冲液会使水样保持中性,在此条件下,二氧化氯只能得到 1 mol 电子而被还原为 ClO_2^- ,从硫酸亚铁铵溶液用量可计算水样中二氧化氯的质量浓度。甘氨酸将水中的游离氯转化为氯化氨基乙酸而不干扰二氧化氯的测定。

8.1.3 试剂

警示——8.1.3.5 中 DPD 草酸盐为有毒化学品;8.1.3.4 中 HgCl_2 、8.1.3.8 亚砷酸钠为剧毒化学品;8.1.3.9 中硫代乙酰胺为怀疑致癌物。

8.1.3.1 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.100\ 0\ \text{mol/L}$]:称取干燥的基准重铬酸钾 4.904 g,溶于蒸馏水中,定容至 1 000 mL,储存于磨口玻璃瓶中。

8.1.3.2 二苯胺磺酸钡溶液(1 g/L):称取 0.1 g 二苯胺磺酸钡 [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2\text{Ba}$]溶于 100 mL 蒸馏水中。

8.1.3.3 硫酸亚铁铵标准溶液 [$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.003\ 0\ \text{mol/L}$]:称取六水合硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1.176 g 溶于含 1 mL 硫酸溶液(1+3)的蒸馏水中,用新煮沸放冷的蒸馏水稀释至 1 000 mL。用重铬酸钾标准溶液按下述方法标定浓度,此溶液可使用 1 个月。

吸取 100 mL 硫酸亚铁铵标准溶液,加入 10 mL 硫酸溶液(1+5)、5 mL 磷酸($\rho_{20}=1.69\ \text{g/mL}$)和 2 mL 二苯胺磺酸钡溶液(1 g/L),用重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.100\ 0\ \text{mol/L}$]滴定至紫色持续 30 s 不褪。硫酸亚铁铵标准溶液的浓度可由式(4)算出:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定硫酸亚铁铵标准溶液消耗的重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

8.1.3.4 磷酸盐缓冲溶液:称取 24 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)和 46 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶于蒸馏水中。另在 100 mL 蒸馏水中溶解 800 mg Na_2EDTA ,合并两种溶液,加蒸馏水至 1 000 mL。另加 20 mg 氯化汞(HgCl_2),防止溶液长霉。

8.1.3.5 DPD 指示剂溶液:称取 1 g DPD 草酸盐 [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot (\text{COOH})_2$],或 1.5 g DPD 五

水合硫酸盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,或 1.1 g DPD 无水硫酸盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于含 8 mL 硫酸溶液(1+3)和 200 mg Na_2EDTA 的无氯蒸馏水中,并用无氯蒸馏水稀释至 1 000 mL,储于具玻塞的棕色玻璃瓶中,置于暗处。如发现溶液褪色,应即弃去。定期检查溶液空白,当其在 515 nm 处吸光度大于 0.002/cm 时,应即弃去。

8.1.3.6 甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)溶液(100 g/L):称取 10 g 甘氨酸溶于 100 mL 蒸馏水中。

8.1.3.7 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA):固体。

8.1.3.8 亚砷酸钠溶液(5 g/L):称取 5.0 g 亚砷酸钠(NaAsO_2)溶于 1 000 mL 蒸馏水中。

8.1.3.9 硫代乙酰胺溶液(2.5 g/L):称取 250 mg 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶于 100 mL 蒸馏水中。

8.1.4 试验步骤

8.1.4.1 在一个 250 mL 锥形瓶中加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液和 0.5 mL 亚砷酸钠溶液(5 g/L)或 0.5 mL 硫代乙酰胺溶液(2.5 g/L),加入 100 mL 水样混匀。

8.1.4.2 向上述锥形瓶中加入 5 mL DPD 指示剂溶液,混匀,用硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.003\text{ 0 mol/L}\}$ 滴定至红色消失,记录滴定读数 V_1 。

8.1.4.3 另取一个 250 mL 锥形瓶,加入 100 mL 水样和 2 mL 甘氨酸溶液(100 g/L),混匀。

8.1.4.4 再取一个 250 mL 锥形瓶,加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液和 5 mL DPD 指示剂溶液,混匀,加入约 200 mg Na_2EDTA 。

8.1.4.5 将经过甘氨酸处理的水样加入混合溶液 8.1.4.4 中,混匀,用硫酸亚铁铵标准溶液 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.003\text{ 0 mol/L}$ 快速滴定至红色消失,记录滴定液读数 V_2 。

8.1.5 试验数据处理

按式(5)计算水样中二氧化氯的质量浓度:

$$\rho(\text{ClO}_2) = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 13.49 \times 5}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$\rho(\text{ClO}_2)$ —— 水样中二氧化氯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c —— 硫酸亚铁铵标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 —— 水样滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 —— 水样中氧化态锰和铬酸盐消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V —— 水样体积,单位为毫升(mL);

13.49×5 —— 与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=1.000\text{ mol/L}\}$ 相当的以毫克表示二氧化氯的实际质量,单位为微克每摩尔($\mu\text{g/mol}$)。

8.2 碘量法

8.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 10 μg (以 ClO_2 计),若取水溶液 500 mL,其最低检测质量浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ (以 ClO_2 计)。

本方法适用于纯二氧化氯水溶液中二氧化氯的测定。温度和强光可影响溶液的稳定性,因此二氧化氯储备溶液应避光、密闭,并 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。为尽量减少二氧化氯的损失,其制备及标定过程要求在室温不超过 20 $^{\circ}\text{C}$ 及非直射光线下进行。

8.2.2 原理

亚氯酸钠(NaClO_2)溶液与稀硫酸反应,可生成二氧化氯。氯等杂质通过亚氯酸钠溶液除去。用恒

定的空气流将所产生的二氧化氯带出,并通入纯水中配制成二氧化氯溶液,其质量浓度以碘量法测定。

8.2.3 试剂

警示——三氧化二砷为剧毒化学品。

8.2.3.1 碘片。

8.2.3.2 冰乙酸($\rho_{20}=1.06\text{ g/mL}$)。

8.2.3.3 亚氯酸钠(NaClO_2)。

8.2.3.4 碳酸氢钠。

8.2.3.5 三氧化二砷:基准试剂。

8.2.3.6 碘化钾。

8.2.3.7 硫代硫酸钠:优级纯。

8.2.3.8 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)。

8.2.3.9 硫酸溶液(1+9)。

8.2.3.10 氢氧化钠溶液(150 g/L)。

8.2.3.11 亚氯酸钠饱和溶液:取适量亚氯酸钠(NaClO_2)于烧杯内,加少量纯水,搅拌使成为饱和溶液(亚氯酸钠的溶解度相当高,按所需用量配制)。

8.2.3.12 二氧化氯储备溶液的制备步骤如下。

a) 二氧化氯的发生及吸收装置,见图 1。

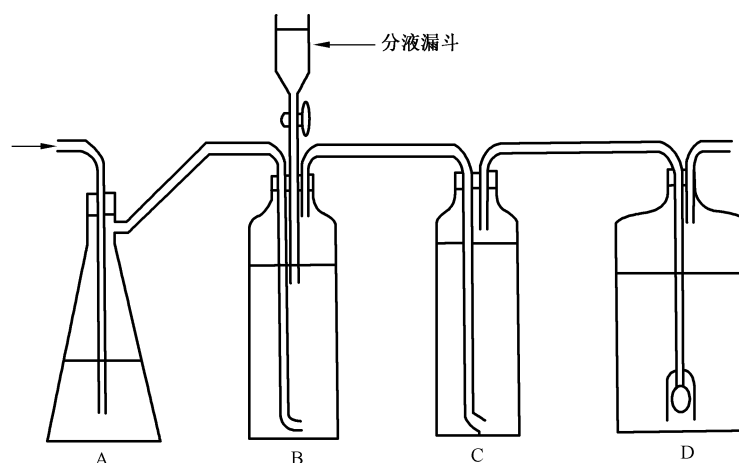


图 1 二氧化氯发生及吸收装置

- b) 在 A 瓶中加入 300 mL 纯水,将 A 瓶一端玻璃管与空气压缩机相接,另一玻璃管与 B 瓶相连。B 瓶为高强度硼硅玻璃瓶,瓶口有三根玻璃管;第一根插至离瓶底 5 mm 处,用以引进空气;第二根上接带刻度的圆柱形分液漏斗,下端伸至液面下;第三根下端离开液面,上端与 C 瓶相接。溶解 10 g 亚氯酸钠于 750 mL 纯水中并倒入 B 瓶中;在分液漏斗中装有 20 mL 硫酸溶液(1+9)。C 瓶为装有亚氯酸钠饱和溶液或片状固体亚氯酸钠的洗气塔。D 瓶为 2 L 硼硅玻璃收集瓶,瓶中装有 1 500 mL 纯水,用以吸收所发生的二氧化氯,余气由排气管排出。整套装置应放入通风橱内。
- c) 启动空气压缩机,使空气均匀地通过整个装置。每隔 5 min 由分液漏斗加入 5 mL 硫酸溶液(1+9),加完最后一次硫酸溶液后,空气流要持续 30 min。
- d) 所获得的黄色二氧化氯储备溶液放入棕色瓶中密塞于 0℃~4℃ 冷藏箱中保存。其质量浓度约为 250 mg/L~600 mg/L ClO_2 ,相当于 500 mg/L~1 200 mg/L 有效氯(Cl_2)。

8.2.3.13 二氧化氯标准溶液:临用前,取一定量二氧化氯储备溶液,用无需氯水稀释至所需浓度,用碘量法标定。

8.2.3.14 碘标准储备溶液 $[c(1/2I_2)=0.1\text{ mol/L}]$:称取 13 g 碘片及 35 g 碘化钾溶于 100 mL 纯水中并稀释至 1 000 mL,保存在棕色瓶中。准确称取 0.15 g 预先在硫酸干燥器中干燥至恒量的三氧化二砷,放入 250 mL 碘量瓶中,加 4 mL 氢氧化钠溶液溶解,再加入 50 mL 纯水,2 滴酚酞指示剂,用硫酸溶液(1+9)中和,再加 3 g 碳酸氢钠及 3 mL 淀粉指示剂,用碘标准储备溶液滴至浅蓝色,同时做空白试验。

8.2.3.15 碘标准使用溶液 $[c(1/2I_2)=0.028\ 2\text{ mol/L}]$:溶解 25 g 碘化钾于 1 000 mL 容量瓶中,加少许纯水,按计算量加入经过标定的碘标准储备溶液,用无需氯水稀释至刻度,此液浓度为 0.028 2 mol/L,保存于棕色广口瓶,防止直射光照射,勿与橡皮塞或橡胶管接触。

8.2.3.16 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\ 0\text{ mol/L}]$:其配制及标定按 GB/T 5750.4—2023 中 12.1.3.12 描述的方法进行。

8.2.3.17 淀粉指示剂溶液(5 g/L)。

8.2.3.18 酚酞指示剂溶液(5 g/L)。

8.2.4 仪器设备

8.2.4.1 碘量瓶。

8.2.4.2 滴定管。

8.2.5 试验步骤

8.2.5.1 取样体积以终点时所消耗硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\ 0\text{ mol/L}]$ 在 0.2 mL~20 mL 之间为宜。

8.2.5.2 用冰乙酸调节所确定体积的样品使其 pH 为 3~4,记录用量。

8.2.5.3 另取一个碘量瓶,放入上述步骤相等冰乙酸的用量及 1 g 碘化钾,再加入所确定体积的样品,摇匀,密塞,置于暗处,反应 5 min。在无直射光下,用硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\ 0\text{ mol/L}]$ 滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉指示剂(5 g/L)再滴至浅蓝色消失为止,记录用量。

8.2.5.4 同时测定试剂空白,取与样品用量相同体积的纯水,加入上面确定的冰乙酸用量,1 g 碘化钾和 1 mL 淀粉指示剂溶液(5 g/L)按以下 8.2.5.4 a)或 8.2.5.4 b)项测定空白值:

- a) 若溶液呈蓝色,用硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\ 0\text{ mol/L}]$ 滴定至蓝色刚消失,记录用量;
- b) 若溶液不呈蓝色,用碘标准使用溶液 $[c(1/2I_2)=0.028\ 2\text{ mol/L}]$ 滴至蓝色,再用硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\ 0\text{ mol/L}]$ 进行反滴定,记录两者之差。

注:在计算二氧化氯含量时,若试剂空白为 8.2.5.4 a)情况,则样品消耗硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100\ 0\text{ mol/L}]$ 的用量减 8.2.5.4 a)所测值;若试剂空白试验为 8.2.5.4 b)情况,则硫代硫酸钠标准溶液量加上 8.2.5.4 b)所测值。

8.2.6 试验数据处理

二氧化氯(ClO_2)的质量浓度可用二氧化氯(ClO_2)或有效氯(Cl_2)表示。按式(6)计算:

$$\rho(\text{ClO}_2) = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times 13.49}{V} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\rho(\text{ClO}_2)$ ——水样中二氧化氯质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

- V_1 ——水样硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL);
- 13.49 ——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以毫克表示的二氧化氯的质量,单位为微克每摩尔($\mu\text{g/mol}$)。

8.3 甲酚红分光光度法

8.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $0.5 \mu\text{g}$,若取 25 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.02 mg/L 。

本方法适用于生活饮用水中二氧化氯含量的测定。

8.3.2 原理

在 $\text{pH}=3$ 时,二氧化氯与甲酚红发生氧化还原反应,剩余的甲酚红在碱性条件下显紫红色,于 573 nm 波长下比色定量。

8.3.3 试剂

8.3.3.1 本方法配制试剂及稀释标准溶液所用纯水均为无需二氧化氯的蒸馏水。即取蒸馏水每升加入 2 mg 二氧化氯(或含 5 mg 游离氯的氯水)放置 1 d,用 N,N -二乙基对苯二胺法检查尚有氯反应。将此蒸馏水让日光照射或煮沸,检查无氯后使用。

8.3.3.2 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100 0 \text{ mol/L}$]。

8.3.3.3 碘标准溶液 [$c(1/2\text{I}_2)=0.100 0 \text{ mol/L}$]。

8.3.3.4 淀粉溶液(5 g/L)。

8.3.3.5 甲基橙指示剂溶液。

8.3.3.6 盐酸溶液(1+23)。

8.3.3.7 柠檬酸盐缓冲溶液($\text{pH}=3$):取 46.5 mL 19.2 g/L 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)溶液与 3.5 mL 29.4 g/L 柠檬酸钠溶液混合后用纯水稀释为 100 mL(可在 pH 计上用柠檬酸溶液调节)。

8.3.3.8 甲酚红溶液:称取 0.1 g 甲酚红,用 20 mL 99%乙醇溶解后加水至 100 mL 成储备溶液。取 1 mL 用纯水稀释为 50 mL 后使用。

8.3.3.9 氢氧化钠溶液(50 g/L)。

8.3.3.10 二氧化氯标准储备溶液:取 250 mL 曝气瓶 4 个串联,于第一及第二两个瓶中依次加入 50 mL 及 100 mL 亚氯酸钠饱和溶液,第三及第四个瓶中各加入 100 mL 纯水,连接好后向第一个瓶中加入硫酸(1+1)至呈酸性(产生黄橙色气体),用 500 mL/min 的流量抽气,将二氧化氯吸收于纯水中。当第四个瓶纯水吸收液中黄色较深时停止抽气,取第四个瓶中的标准溶液储于棕色瓶内, $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 冰箱内保存。按以下步骤准确测定二氧化氯标准储备溶液的质量浓度。

- 向 250 mL 碘量瓶内加入 100 mL 无需氯纯水、1 g 碘化钾及 5 mL 冰乙酸,摇动碘量瓶,让碘化钾溶完。加入 10.00 mL 二氧化氯标准溶液,在暗处放置 5 min。用 $0.100 0 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(5 g/L),继续滴定至终点。
- 空白滴定:向碘量瓶内按测定二氧化氯步骤加入相同量的试剂(仅不加二氧化氯),如果加入淀粉溶液后溶液显蓝色,则用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失,记录用量。如果加入淀粉溶液后不显蓝色,则加入 1.00 mL $0.100 0 \text{ mol/L}$ 碘标准溶液,使溶液呈蓝色,再用硫代硫酸钠标准溶液滴定至终点,记录用量。在计算二氧化氯浓度时,应减去空白。如果加有碘标准溶液,则应加入空白(此时空白值为 1 mL 碘标准溶液相当的硫酸钠标准溶液的体积减去滴定的体积)。
- 按式(7)计算二氧化氯标准储备溶液的质量浓度:

$$\rho(\text{ClO}_2) = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times 13.49}{V_2} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$\rho(\text{ClO}_2)$ ——二氧化氯标准储备溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定二氧化氯所用硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——二氧化氯体积,单位为毫升(mL);

13.49——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.100\ 0\ \text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的二氧化氯的质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

8.3.3.11 二氧化氯标准使用溶液:取二氧化氯标准储备溶液,用纯水稀释为 1 mL 含 5 μg 二氧化氯。

8.3.4 仪器设备

8.3.4.1 具塞比色管:25 mL。

8.3.4.2 分光光度计。

8.3.5 试验步骤

8.3.5.1 量取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中,加两滴甲基橙指示剂溶液,用盐酸溶液(1+23)滴定至浅橙红色,记录用量。

8.3.5.2 取 25 mL 水样于比色管中,根据 8.3.5.1 步骤中盐酸用量加入盐酸(一般地面水需加 2 滴)。

8.3.5.3 取 25 mL 比色管 7 支,分别加入二氧化氯标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、0.75 mL、1.00 mL 及 1.25 mL,加纯水至标线。再各加 1 滴盐酸溶液(1+23)。

8.3.5.4 向样品及标准管中各加 0.5 mL 柠檬酸盐缓冲溶液(pH=3)摇匀。再各加 0.5 mL 甲酚红溶液,摇匀后室温放置 10 min。

8.3.5.5 各加 1 mL 8 g/L 氢氧化钠溶液,摇匀。

8.3.5.6 于 573 nm 波长、用 5 cm 比色皿、以纯水作参比,调透光率 40%,测定水样和标准的吸光度。

8.3.5.7 以吸光度为纵坐标,以二氧化氯质量为横坐标,绘制标准曲线,从标准曲线上查出样品管中二氧化氯的质量。

8.3.6 试验数据处理

水样中二氧化氯的质量浓度按式(8)计算:

$$\rho(\text{ClO}_2) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$\rho(\text{ClO}_2)$ ——水中二氧化氯的质量浓度,单位为克每升(g/L);

m ——从标准曲线上查得的二氧化氯质量,单位为毫克(mg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

8.3.7 精密度和准确度

4 个实验室向天然水中加入 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 二氧化氯,测定 5 份,回收率为 88.5%~106%,平均为 95.4%,相对标准偏差为 9.3%。

8.4 现场 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)法

8.4.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

本方法适用于经二氧化氯消毒后的生活饮用水中二氧化氯的测定,质量浓度为 0 mg/L~5.50 mg/L 的水样直接测定。超出此范围的水样稀释后会造成水中二氧化氯损失。

8.4.2 原理

水中二氧化氯与 DPD 反应产生粉色,其中二氧化氯中 20% 的氯转化成亚氯酸盐,显色反应与水中二氧化氯含量成正比,于特定波长下比色定量。

8.4.3 试剂或材料

8.4.3.1 DPD 试剂或含 DPD 试剂的安瓿³⁾。试剂主要成分包括 DPD、磷酸氢二钠、乙二胺四乙酸二钠。

8.4.3.2 甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)溶液(100 g/L)。

8.4.4 仪器设备

8.4.4.1 分光光度计或比色计。

8.4.4.2 比色杯。

8.4.4.3 烧杯:50 mL。

8.4.5 试验步骤

警示——亚砷酸钠溶液为剧毒化学品。

8.4.5.1 二氧化氯在水中稳定性差,故最好现场取样,立即测定。

8.4.5.2 按照仪器说明书操作步骤进行测定,也可参考 8.4.5.3~8.4.5.5 步骤进行操作。

8.4.5.3 将待测样品倒入比色杯中,作为空白对照。将此比色杯置于比色池中,盖上器具盖,按下仪器的“ZERO”键,此时显示 0.00。

8.4.5.4 取适量水样于比色杯中,立刻加入甘氨酸试剂(每 10 mL 水样加入 4 滴),摇匀。加入 1 包 DPD 试剂,轻摇 20 s,静置 30 s 使不溶物沉于底部。

或于 50 mL 烧杯中取 40 mL 水样,加入 16 滴甘氨酸溶液,摇匀。将含有 DPD 试剂的安瓿倒置于待测水样的烧杯中(毛细管部分朝下),用力将毛细管部分折断,此时水将充满安瓿,待水完全充满后,快速将安瓿颠倒数次混匀,擦去安瓿外部的液体及手印,静置 30 s 使不溶物沉于底部。操作见图 2。

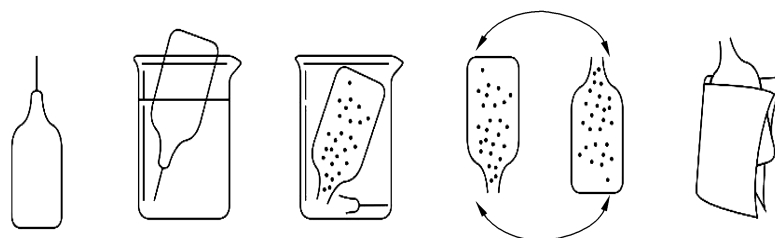


图 2 操作示意图

8.4.5.5 将装有样品的比色杯或安瓿放置于比色池中,盖上器具盖,按下仪器的“READ”键,仪器将显示测定水样中二氧化氯的质量浓度(以 mg/L 为单位)。要严格掌握反应时间,样品静置后的比色测定应在 1 min 内完成。

3) 与相应的分光光度计或比色计匹配。

8.4.5.6 存在干扰时,采用以下方式进行去除:

- a) 当水样碱度 >250 mg/L(以 CaCO_3 计)或酸度 >150 mg/L(以 CaCO_3 计)时,可以抑制颜色生成或生成的颜色立即褪色,用 0.5 mol/L 硫酸溶液或 1 mol/L 氢氧化钠溶液将水样调节至 pH $6\sim7$,测定结果要进行体积校正;
- b) 一氯胺浓度较高时将干扰二氧化氯测定,加入试剂后 1 min 内 3.0 mg/L 的一氯胺将引起约 0.1 mg/L 二氧化氯的增加;
- c) 氧化态的锰和铬干扰测定结果,于 25 mL 水样中加入 3 滴 30 g/L 碘化钾反应 1 min 或通过加入 3 滴 5 g/L 亚砷酸钠去除锰和铬的干扰;某些其他金属与甘氨酸反应也会干扰测定结果,可以通过多加甘氨酸溶液去除此干扰;
- d) 溴、氯、碘、臭氧有机胺和过氧化物干扰测定的结果。

8.4.6 精密度

5 个实验室分别对含二氧化氯低、中、高 3 种不同质量浓度的水样进行了精密度试验,低浓度(0.1 mg/L)精密度测定结果平均相对标准偏差(RSD)为 0.1% ;中浓度(1.3 mg/L)精密度测定结果平均相对标准偏差(RSD)为 1.1% ;高浓度(3.7 mg/L)精密度测定结果平均相对标准偏差(RSD)为 2.0% 。

9 臭氧

9.1 碘量法



9.1.1 原理

臭氧能使碘化钾溶液释放出游离碘,再用硫代硫酸钠标准溶液滴定,计算出水样中臭氧含量。
本方法适用于经臭氧消毒后生活饮用水中残留臭氧的测定。

9.1.2 仪器设备

9.1.2.1 1 L 和 500 mL 标准的洗气瓶和吸收瓶,进气支管的末端配有中等孔隙度的玻璃砂芯滤板。

9.1.2.2 纯氮气或纯空气气源: 0.2 L/min ~ 1.0 L/min。

9.1.2.3 玻璃管或不锈钢管。

9.1.3 试剂

9.1.3.1 碘化钾溶液:溶解 20 g 不含游离碘、碘酸盐和还原性物质的碘化钾于 1 L 新煮沸并冷却的纯水,贮于棕色瓶中。

9.1.3.2 $0.100\ 0$ mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

9.1.3.3 硫代硫酸钠标准使用溶液:将硫代硫酸钠标准溶液临用前稀释为 $0.005\ 0$ mol/L,每 1 mL 相当于 $120\ \mu\text{g}$ 臭氧。

9.1.3.4 淀粉指示剂溶液(5 g/L)。

9.1.3.5 $0.050\ 0$ mol/L 碘标准溶液。

9.1.3.6 $0.005\ 0$ mol/L 碘标准使用溶液:取碘标准溶液临用前准确稀释为 $0.005\ 0$ mol/L。

9.1.3.7 硫酸溶液($1+35$)。

9.1.4 试验步骤

9.1.4.1 样品采集

用 1 L 洗气瓶,在进气支管的出口端配有玻璃砂芯滤板,采集水样 800 mL。

注:水中剩余臭氧很不稳定,因此要在取样后立即测定。在低温和低 pH 值时,剩余臭氧的稳定性相对较高。

9.1.4.2 臭氧吸收

用纯氮气或纯空气由洗气瓶底部的玻璃砂芯滤板通入水样中,洗气瓶与另一只含有 400 mL 碘化钾溶液的吸收瓶相串联,通气至少 5 min,通气流量保持在 0.5 L/min~1.0 L/min,供水中所有的臭氧都被驱出并吸收在碘化钾溶液中。

9.1.4.3 滴定

将吸收臭氧的碘化钾溶液移至 1 L 的碘量瓶中,并用适量的纯水冲洗吸收瓶,洗液合并在碘量瓶中。加入 20 mL 硫酸溶液(1+35),使 pH 降低到 2.0 以下。用硫代硫酸钠标准使用溶液滴定至淡黄色时,再加入 1 mL~2 mL 淀粉指示剂溶液,使溶液变为蓝色,再迅速滴定到终点。

9.1.4.4 空白试验

取 400 mL 碘化钾溶液,加 20 mL 硫酸溶液(1+35)和 1 mL~2 mL 淀粉指示剂溶液(5 g/L),进行下列一种空白滴定:

- a) 如出现蓝色,用硫代硫酸钠标准使用溶液(0.005 0 mol/L)滴定至蓝色刚消失;
- b) 如不出现蓝色,用碘标准使用溶液(0.005 0 mol/L)滴定至蓝色刚出现。

9.1.5 试验数据处理

水样中臭氧的质量浓度按式(9)计算:

$$\rho(\text{O}_3) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 24}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$\rho(\text{O}_3)$ ——水样中臭氧质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——水样滴定时所用硫代硫酸钠标准使用溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白滴定时所用硫代硫酸钠标准使用溶液的体积(取正值)或碘标准溶液的体积(取负值),单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准使用溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——水样体积,单位为毫升(mL);

24——与 1 mL 硫代硫酸钠溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的以毫克表示的臭氧的质量,单位为毫克每摩尔(mg/mol)。

9.1.6 精密度和准确度

单个实验室向水中分别注入 4 mg/L 及 5 mg/L 臭氧,测定 11 次,剩余臭氧平均值为 0.339 mg/L 及 0.424 mg/L,标准偏差为 0.018 mg/L 与 0.025 mg/L,相对标准偏差为 5.3% 及 5.9%。

9.2 靛蓝分光光度法

9.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

本方法适用于经臭氧消毒后生活饮用水中残留臭氧的测定。过氧化氢和有机过氧化物可以使靛蓝缓慢褪色。若加入靛蓝后 6 h 内测定臭氧即可预防过氧化氢的干扰。有机过氧化物可能反应更快。三价铁不会产生干扰,二价锰也不会产生干扰,但会被臭氧氧化,而氧化后的产物会使靛蓝褪色。通过设立对照(事先选择性地去掉臭氧),来消除这些干扰。否则,0.1 mg/L 被氧化的锰即可产生 0.08 mg/L

臭氧的相当的反应。氯会产生干扰,低浓度的氯($<0.1\text{ mg/L}$)可被丙二酸掩盖。溴被还原成溴离子,可引起干扰(1 mol 的 HBrO 相当于 0.4 mol 臭氧)。若 HBrO 或氯的质量浓度超过 0.1 mg/L ,不适合用该法来精确检测臭氧。

9.2.2 原理

在酸性条件下,臭氧可迅速氧化靛蓝,使之褪色,吸光率的下降与臭氧浓度的增加呈线性。

9.2.3 试剂或材料

9.2.3.1 靛蓝三磺酸钾:纯度为 $80\%\sim 85\%$ 。

9.2.3.2 磷酸($\rho_{20}=1.69\text{ g/mL}$)。

9.2.3.3 磷酸二氢钠。

9.2.3.4 靛蓝储备溶液(0.77 g/L):于 1 L 的容量瓶中加入约 200 mL 蒸馏水和 1 mL 磷酸($\rho_{20}=1.69\text{ g/mL}$),摇匀,加入 0.77 g 靛蓝三磺酸钾($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{K}_3\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$),加蒸馏水至刻度。储备溶液避光可保存 4 个月。

注: $1:100$ 的稀释液在 600 nm 的吸光度是 $(0.20\pm 0.010)/\text{cm}$,当吸光度降至 $0.16/\text{cm}$ 时,弃掉。

9.2.3.5 靛蓝溶液 I:在 1 L 的容量瓶中加入 20 mL 靛蓝储备溶液、 10 g 磷酸二氢钠、 7 mL 磷酸($\rho_{20}=1.69\text{ g/mL}$),加水稀释至刻度。

注:当吸光度降至原来的 80% 时,重新配制溶液。

9.2.3.6 靛蓝溶液 II:除需加入靛蓝储备溶液(0.77 g/L) 100 mL 外,配制过程如靛蓝溶液 I。

9.2.3.7 丙二酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$)溶液(50 g/L):取 5 g 丙二酸溶于水中,定容至 100 mL 。

9.2.3.8 甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)溶液(70 g/L):取 7 g 甘氨酸溶于 100 mL 蒸馏水中。

9.2.4 仪器设备

9.2.4.1 分光光度计。

9.2.4.2 容量瓶: 100 mL 。

9.2.5 样品

9.2.5.1 样品的稳定性:臭氧在水中稳定性很差($10\text{ min}\sim 15\text{ min}$ 即可衰减一半; 40 min 后浓度几乎衰减为零),故最好现场取样立即测定。而且对于臭氧质量浓度 $\geq 0.60\text{ mg/L}$ 的水样,水样稀释后会造成水中臭氧损失。

9.2.5.2 样品的采集:样品与靛蓝反应越快越好,因为残留物会很快分解掉。在收集样品过程中,要避免因气体处理而损失。不要将样品放置烧瓶的底部。加入样品后,持续摇晃,使得溶液完全反应。

9.2.6 试验步骤

9.2.6.1 臭氧质量浓度为 $0.01\text{ mg/L}\sim 0.1\text{ mg/L}$ 范围的测定:于 2 个 100 mL 的容量瓶中分别加入靛蓝溶液 I 10 mL ,其中一个加入样品 90 mL ,而另一个加入蒸馏水 90 mL 作为空白对照,于 600 nm 波长下, 5 cm 比色杯,测定两个溶液的吸光度,比色测定应在 4 h 内完成。

9.2.6.2 臭氧质量浓度为 $0.05\text{ mg/L}\sim 0.5\text{ mg/L}$ 范围的测定:将 9.2.6.1 过程中的 10 mL 靛蓝溶液 I 换成 10 mL 靛蓝溶液 II,其他步骤相同。

9.2.6.3 存在干扰时,采用以下方式进行去除。

- a) 若存在低浓度的氯($<0.1\text{ mg/L}$),可分别在两个容量瓶中加入 1 mL 的丙二酸溶液(50 g/L),去除氯的干扰,然后再加入样品并定容。尽快测量吸光度,最好在 60 min 内(Br^- 、 Br_2 、 HBrO 仅能被丙二酸部分去除)。

- b) 若存在锰,则预先将样品经过氨基乙酸处理,破坏掉臭氧。将 0.1 mL 的氨基乙酸溶液加入 100 mL 的容量瓶(作为空白),另取一个加入 10 mL 的靛蓝溶液Ⅱ(作为样品)。用吸管吸取相同体积的样品加入上述容量瓶中。调整剂量,以至于样品瓶中的褪色反应可肉眼观察又不完全漂白(最大体积 80 mL)。在加入靛蓝前,确定空白瓶中的氨基乙酸和样品混合液的 pH 不低于 6,因为臭氧和氨基乙酸溶液(70 g/L)在低 pH 值下反应非常缓慢。盖好塞子,仔细混匀。加入样品 30 s~60 s 后,加入 10 mL 的靛蓝溶液Ⅱ到空白瓶中。向两个瓶中加入不含臭氧的水定容至刻度,充分混匀。然后在大致相同的时间里 30 min~60 min 内测定吸光度(若超过这个时间,则残留的氧化态锰会缓慢氧化靛蓝使之褪色,空白和样品的吸光度的漂移产生变化)。空白瓶中的吸光度的减少由氧化态锰引起,而样品中的吸光度则是由臭氧和锰氧化物共同作用引起。

9.2.7 试验数据处理

水样中残留臭氧的质量浓度按式(10)计算:

$$\rho(\text{O}_3) = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$\rho(\text{O}_3)$ ——水样中残留臭氧的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ΔA ——样品和空白吸光度之差;

f ——0.42[因子 f 以灵敏度因子 20 000/cm 为基础,即每升水中 1 mol 的臭氧引起的吸光度(600 nm)的变化,由碘滴定法获得];

b ——比色杯的厚度,单位为厘米(cm);

V ——样品的体积(一般是 90 mL),单位为毫升(mL)。

9.2.8 精密度

3 个实验室对臭氧质量浓度为 0.05 mg/L~0.5 mg/L 范围内水样进行了精密度的测定,测定结果相对标准偏差(RSD)在 0.8%~4.7%之间。

9.3 靛蓝现场测定法

9.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

本方法适用于经臭氧消毒后的生活饮用水中臭氧的测定,质量浓度为 0.01 mg/L~0.75 mg/L 的水样直接测定,超出此范围的水样稀释后会造成水中臭氧损失。氯会对结果产生干扰,含靛蓝试剂的安瓿中含抑制干扰的试剂。

9.3.2 原理

在 pH 2.5 的条件下,水中臭氧与靛蓝试剂发生蓝色褪色反应,于特定波长下定量测定。

9.3.3 试剂或材料

含靛蓝试剂的安瓿⁴⁾。试剂主要成分包括靛蓝三磺酸钾、无水磷酸二氢钠、丙二酸。

9.3.4 仪器设备

9.3.4.1 分光光度计或比色计。

4) 与相应的分光光度计或比色计匹配。

9.3.4.2 烧杯:50 mL。

9.3.5 试验步骤

9.3.5.1 按照仪器说明书操作步骤进行测定,也可参考 9.3.5.2~9.3.5.4 步骤进行操作。

9.3.5.2 于 50 mL 烧杯中取 40 mL 水样,另一个烧杯取至少 40 mL 空白样(不含臭氧的蒸馏水),用含有靛蓝试剂的安瓿分别倒置于空白样和待测水样的烧杯中(毛细管部分朝下),用力将毛细管部分折断,此时水将充满安瓿,待水完全充满后,快速将安瓿颠倒数次混匀,擦去安瓿外部的液体及手印(见图 2)。

9.3.5.3 将空白对照的安瓿置于比色池中(空白样颜色为蓝色),盖上器具盖,按下仪器的“ZERO”键,此时显示 0.00。

9.3.5.4 将装有样品的安瓿放置于比色池中,盖上器具盖,按下仪器的“READ”键,仪器将显示测定水样中臭氧的质量浓度(以 mg/L 为单位)。

注:臭氧在水中稳定性很差(10 min~15 min 即可衰减一半;40 min 后浓度几乎衰减为零),故要求现场取样立即测定。

9.3.6 精密度

5 个实验室对臭氧质量浓度为 0.05 mg/L~0.5 mg/L 范围内水样进行了精密度的测定,测定结果相对标准偏差(RSD)在 5.5%~11%之间。
