

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.18.024

DPD分光光度法测定水中游离氯和总氯方法改进

罗 烨, 梁钟璇, 刘汉林

(遵义生态环境监测中心, 贵州 遵义 563000)

摘 要: 针对DPD分光光度法在测定水样中低浓度游离氯和总氯时校准曲线难以满足要求的问题,建立了高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系,并研究其替代标准方法中规定的碘酸钾-碘化钾标准溶液体系的可行性。试验表明,高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系可以解决低浓度点显色偏低的问题,而且该方法与原标准方法相比操作更简便、测定速度更快。方法检出限为0.003 mg/L,可满足低浓度水样(如地表水)中游离氯和总氯的测定要求。

关键词: 游离氯; 总氯; N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD); 校准曲线; 标准溶液

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)18-0129-05

Improvement of DPD Spectrophotometric Method for Determination of Free Chlorine and Total Chlorine in Water

LUO Ye, LIANG Zhong-xuan, LIU Han-lin

(Zunyi Ecological Environment Monitoring Center, Zunyi 563000, China)

Abstract: Calibration curve of DPD spectrophotometry is difficult to meet the requirements in the determination of low concentration free chlorine and total chlorine in water samples. To solve this problem, a potassium permanganate and potassium iodide standard solution system was established, and the feasibility of replacing the potassium iodate and potassium iodide standard solution system in standard method was investigated. The potassium permanganate and potassium iodide standard solution system effectively solved the problem of low color at low concentration points, and the method was simpler and faster than the original standard method. The method detection limit was 0.003 mg/L, which can meet the requirements for the determination of low concentration free chlorine and total chlorine in water samples (such as surface water).

Key words: free chlorine; total chlorine; N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine(DPD); calibration curve; standard solution

目前,因DPD分光光度法具有测定速度快、灵敏度高和稳定性好的优点而被广泛应用于测定水中游离氯、总氯以及氯胺等。《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(HJ 586—2010)是测定水质中游离氯和总氯的现行标准方法,该方法最低检出限为0.004 mg/L,但是在实际工作中绘制低浓度校准曲线并不容易,使得实验

室检出限无法满足标准规定,给分析人员在检测地表水、饮用水及低浓度污水中游离氯和总氯时带来困难。

已有许多研究^[1-6]针对该方法存在的问题做了各种研究和改进。改进的主要方式为延长酸化时间、改变操作过程、采取避光方式、控制反应温度以及删掉低浓度校准点等。张吉喆等^[1]采取删掉低浓

度校准点的方式以使校准曲线符合要求。王媛媛等^[2]认为标准溶液的酸化时间应由标准规定的1 min改为30 min,而范媛媛等^[3]认为对于低浓度曲线,加酸反应的时间应由1 min改到60 min,并保证反应过程全程避光。赵剑超等^[4]认为标准溶液不能先加入适量水再酸化,以免离子浓度被稀释后反应速率降低,从而导致反应不完全。孙世兵等^[5]研究认为应该将碘酸钾-碘化钾反应体系温度控制在30℃,反应时间控制在40 min。

由于氯标准溶液不易配制且不稳定,因此需要寻求可替代的标准溶液。陆喜红等^[6]研究表明高锰酸钾和DPD的反应产物与次氯酸钠和DPD的反应产物具有相似的吸收谱线,《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》(GB/T 5750.11—2006)中采用了高锰酸钾溶液来绘制校准曲线。而HJ 586—2010标准方法以碘酸钾为基准,用碘酸钾与碘化钾反应生成的 I_2 来代替 Cl_2 与DPD发生显色反应,由于同样物质的量的 I_2 和 Cl_2 与DPD反应显色效果相当,因此可建立 $KIO_3-I_2-Cl_2$ 的定量关系,用以测定实际水样中的游离氯或总氯。碘和氯为同族元素单质,性质比较相似,因此以碘标准溶液代替氯标准溶液比高锰酸钾标准溶液更为合理。但是由于碘酸钾的氧化能力不够,在低浓度酸化时与碘化钾反应速度慢,容易导致绘制低浓度校准曲线时线性较差。鉴于此,应选用一种氧化能力更强的氧化剂与碘化钾反应以生成 I_2 ,以加快低浓度标准溶液体系的反应速度。事实上,高锰酸钾本身就是一种比碘酸钾更强的氧化剂,可与碘酸钾快速反应生成 I_2 ,建立起 $KMnO_4-I_2-Cl_2$ 的定量关系。

本研究以高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系代替HJ 586—2010中的碘酸钾-碘化钾标准溶液体系,并试验论证其可行性。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722N型可见分光光度计,上海悦丰仪器仪表有限公司。

高锰酸钾贮备液(0.891 6 g/L):称取0.891 6 g高锰酸钾(GR,天津市科密欧化学试剂开发中心),用实验纯水溶解,最后定容至1 000 mL,得到的贮备液相当于1 000 mg/L氯标准溶液(需用0.050 0 mol/L的草酸钠溶液标定)。将此溶液稀释100倍得到浓

度为10.0 mg/L的标准溶液Ⅰ,再将标准溶液Ⅰ稀释10倍得到1.00 mg/L标准溶液Ⅱ。

碘化钾溶液(40 g/L):称取40 g碘化钾(AR,国药集团化学试剂有限公司)于烧杯中,用纯水溶解,最后定容至1 000 mL。

N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐溶液和磷酸盐缓冲溶液等其他溶液均按照HJ 586—2010配制。

实验用水为去离子纯水。

1.2 校准曲线绘制步骤

高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系:分别吸取0.00、2.00、4.00、8.00、12.0、16.0和20.0 mL标准溶液Ⅱ于100 mL棕色容量瓶中,以少量纯水冲洗容量瓶内壁附着的标液后,分别加入2.00 mL 40 g/L的碘化钾溶液,轻轻振荡摇匀,5 min后用纯水稀释至标线并摇匀。按HJ 586—2010中第9.1.2节准备好DPD溶液与磷酸缓冲溶液的混合液,快速将上述标准溶液加入锥形瓶,混匀后,于515 nm波长处,用50 mm比色皿测定各溶液的吸光度,显色后应尽快完成测定。高浓度校准曲线绘制参考上述过程,按照HJ 586—2010中第9.1.1节的浓度梯度,以5 mL DPD溶液显色。

碘酸钾-碘化钾标准溶液体系:参照HJ 586—2010中第9.1.2节规定的浓度梯度绘制低浓度校准曲线,但注意标准溶液加入容量瓶后无需加入少量水,直接加硫酸溶液酸化,并延长酸化时间至30 min。高浓度校准曲线按照HJ 586—2010中第9.1.1节规定的步骤绘制。

1.3 实际样品测定

分别按照HJ 586—2010中第9.2和9.3节的步骤测定实际样品中的游离氯和总氯。

2 方法性能测试结果

2.1 校准曲线

测定高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系和碘酸钾-碘化钾标准溶液体系,并分别绘制低浓度和高浓度校准曲线,结果见表1。

对于低浓度校准曲线,应用高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系绘制和用改进过步骤的碘酸钾-碘化钾标准溶液体系绘制的校准曲线相关系数分别为0.999 7和0.999 6,线性均能满足要求,两种方法绘制的曲线斜率值分别为1.157和1.164,证明两种标准溶液体系具有可比性。同样,对于高浓度校准曲

线,两种标准溶液体系绘制的校准曲线均能满足要求,也具有可比性。

表 1 校准曲线对比结果

Tab.1 Comparison of calibration curves

项 目		测定值								线性方程
低浓度	标准系列浓度/(mg·L ⁻¹)	0.00	0.02	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20		
	高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系吸光度值	0.003	0.023	0.048	0.097	0.143	0.189	0.231		y=1.157x-0.001, r=0.999 7
	碘酸钾-碘化钾标准溶液体系吸光度值	0.003	0.025	0.050	0.099	0.147	0.191	0.233		y=1.164x+0.001, r=0.999 6
高浓度	标准系列浓度/(mg·L ⁻¹)	0.00	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00	1.50		
	高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系吸光度值	0.003	0.027	0.050	0.070	0.119	0.230	0.341		y=0.225 2x+0.001, r=0.999 9
	碘酸钾-碘化钾标准溶液体系吸光度值	0.003	0.020	0.049	0.069	0.117	0.225	0.332		y=0.220 8x-0.000 1, r=0.999 6

注: 线性拟合包含零点,且以扣除零点后的吸光度值计算。

应注意应用碘酸钾-碘化钾标准溶液体系绘制校准曲线如果完全按照 HJ 586—2010 的步骤操作,加水稀释后再加酸酸化,会因浓度太低导致反应慢,造成低浓度点显色不正常。

笔者曾多次尝试完全按 HJ 586—2010 步骤绘制低浓度校准曲线,得到的校准曲线线性相关系数均无法达到 0.999 以上,而且得到截距为负值且偏离零点较远的校准曲线,若用这样的曲线去测定低浓度样品,结果会有明显偏差,测定本身不含游离氯的水样时还会得出检出的错误结论,因此在绘制低浓度校准曲线时,应注意将标准溶液加入容量瓶后要直接加硫酸溶液酸化,并且适当延长酸化时间。

2.2 空白测试

按照上述绘制低浓度校准曲线的测定步骤做 7 次空白,吸光度测定结果分别为 0.002、0.003、0.003、0.004、0.002、0.003 和 0.004,说明该方法空白值比较稳定。而按照 HJ 586—2010 中第 9.2 节以纯水作样品空白平行测定 7 次,吸光度值均为 0.000。*F* 检验和 *T* 检验结果表明两种空白存在显著性差异,说明碘化钾的加入对显色反应有一定影响。

2.3 方法检出限

由于空白实验未检出目标物,本实验将市售 84 消毒液(含氯量约为 4%~6%)逐级稀释至 500 万倍,按照 HJ 586—2010 测定其游离氯,平行测定 7 次的吸光值分别为 0.011、0.012、0.011、0.010、0.012、0.010 和 0.012,以低浓度校准曲线 I 计算所得结果分别为 0.008 6、0.009 5、0.008 6、0.007 8、0.009 5、0.007 8 和 0.009 5 mg/L,按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A 中

A. 1.1 相关方法计算出方法检出限(以 Cl₂ 计)为 0.003 mg/L,与 HJ 586—2010 规定的检出限(0.004 mg/L)接近,可满足低浓度样品(如地表水)中活性氯(限值为 0.01 mg/L)的分析要求。

2.4 方法准确度测试

将水中总余氯标准溶液(BWZ 6899—2016, 1 000 μg/mL)稀释配制成 1.00 mg/L 和 0.100 mg/L 的标准溶液,按 HJ 586—2010 各测定 6 次,并分别使用高浓度校准曲线 I 和低浓度校准曲线 I 计算,结果如表 2 所示。

表 2 标样测定结果统计

Tab.2 Statistics of the determination results of standard samples

项 目	高浓度标样	低浓度标样
测定值/(mg·L ⁻¹)	0.977,0.981,0.986,0.990,0.986,0.968	0.093,0.095,0.094,0.092,0.093,0.094
平均值/(mg·L ⁻¹)	0.981	0.094
标准偏差/(mg·L ⁻¹)	0.008	0.001
变异系数/%	0.81	1.0
保证值/(mg·L ⁻¹)	1.00	0.100
相对误差/%	-1.9	-6.0

实测高浓度标样的相对误差为-1.9%,变异系数为 0.81%;低浓度标样测定的相对误差为-6.0%,变异系数为 1.0%,表明由高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系建立的校准曲线测定水中游离氯具有较高的准确度。

2.5 实际样品测试及加标测定

取某地表水和实验室自来水按照 HJ 586—2010 测定总氯,结果如表 3 所示。

由表 3 中的数据可见,实际样品测试平行性较好,地表水和自来水加标回收率分别为 90.8% 和 95.5%,满足分析要求。

表3 实际样品测定结果统计
Tab.3 Statistics of the determination results of actual samples

项 目	地表水	自来水
平行样 1/(mg·L ⁻¹)	ND	0.062
平行样 2/(mg·L ⁻¹)	ND	0.058
平均值/(mg·L ⁻¹)	ND	0.060
相对偏差/(mg·L ⁻¹)	0	3.3
加标回收率/%	90.8	95.5
注：地表水加标量为 1.00 mg/L×1.00 mL，自来水加标量为 10.0 mg/L×1.00 mL。		

3 结果与讨论

3.1 标准溶液体系反应原理和浓度

高锰酸钾和碘化钾在不同条件下会产生不同反应,当低浓度高锰酸钾与过量碘化钾反应时 Mn^{7+} 被还原为 Mn^{2+} , I^- 被氧化为 I_2 ,该反应可以在中性条件进行。发生反应的高锰酸钾与碘化钾物质的量之比为 1:5,理论计算出 0.891 6 g/L 的高锰酸钾标准溶液相当于 1 000 mg/L 的氯标准溶液。配制好的高锰酸钾溶液贮备液,应用草酸钠标准溶液标定其准确浓度。这种中性高锰酸钾标准溶液稳定性较高,可以长期贮存^[7]。

3.2 新标准溶液体系的优势

高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系在绘制低浓度校准曲线时优于碘酸钾-碘化钾标准溶液体系。这主要是因为高锰酸钾氧化能力强于碘酸钾,所以在低浓度时也能快速将碘化钾还原生成 I_2 或 $[\text{I}_3]^-$,从而可以轻松作出满足要求的工作曲线。另外,在本实验所使用的高锰酸钾-碘化钾体系溶液的浓度条件下,高锰酸钾氧化碘化钾时不需要加酸酸化,更不需要延长酸化时间,不但操作更加简单快速,还可减少硫酸和碱等有害试剂的使用。

3.3 方法性能指标符合 HJ 586—2010 要求

由高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系建立的校准曲线用以校准测定标样和实际样品都能取得满意的结果,说明该方法准确度较高。以低浓度校准曲线测定方法检出限(以 Cl_2 计)为 0.003 mg/L,测定下限(以 Cl_2 计)为 0.012 mg/L,可满足低浓度水样(如地表水)中游离氯和总氯的测定要求。

3.4 实际工作中应注意的事项

① 显色剂的保存时间。王媛媛等^[2]研究认为 DPD 溶液应在 4℃ 保存并不超过 7 d。

② 制作校准曲线实验中应采用棕色容量瓶,尽量使高锰酸钾和碘化钾的反应全程避光。

③ 为了保证反应的离子浓度,当高锰酸钾标准溶液加入容量瓶后,以少量纯水冲洗内壁即可加入碘化钾溶液,等待反应 5 min 后再定容。

④ 应严格控制显色时间。DPD 分光光度法虽然灵敏度高,但是显色不太稳定。图 1 为低浓度标线系列显色后不同时间比色测定得到的校准曲线对比。当样品或标准溶液加入锥形瓶反应后,应快速比色测定,否则吸光度值不稳定,具体表现为低浓度样品吸光度值随时间推移变高,而高浓度样品吸光度值逐渐降低,这与陆喜红等^[6]的研究结果一致。虽然 HJ 586—2010 规定可以在 60 min 内比色,但本研究推荐显色时间在 2 min 内。

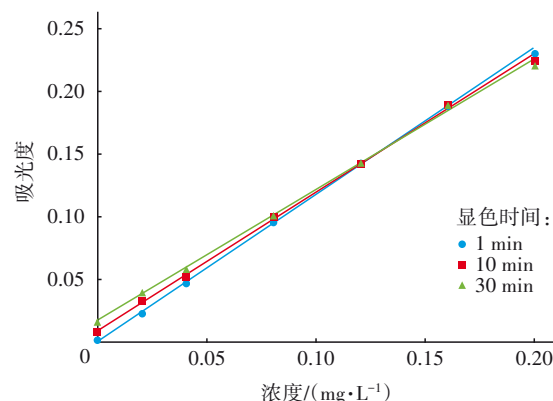


图1 显色时间对吸光度值的影响

Fig.1 Influence of color development time on absorbance value

4 结论和建议

实验研究表明,高锰酸钾-碘化钾标准溶液体系可完全替代碘酸钾-碘化钾标准溶液体系,该方法不仅可以解决低浓度校准点显色偏低的问题,而且还使校准曲线的绘制工作更加简单快速。在实际样品测定时,应严格控制显色时间,最好在显色反应后 2 min 内完成比色过程。

参考文献:

- [1] 张吉喆,张倩. DPD 分光光度法测定水质中余氯的方法研究[J]. 黑龙江环境通报,2014,38(1):29-31.
ZHANG Jizhe, ZHANG Qian. Discussion on determining residual chlorine in water with DPD photometry [J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2014,38(1):29-31 (in Chinese).

- [2] 王媛媛,王玲玲,李丹,等. 分光光度法测定水中活性氯的方法研究与改进[J]. 环境监控与预警,2012,4(5):21-22,26.
WANG Yuanyuan, WANG Lingling, LI Dan, *et al.* Study on the improvement of the determination method of active chlorine in water with spectrophotometric method [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2012, 4(5):21-22, 26 (in Chinese).
- [3] 范媛媛,岳卫平,钟琼,等. N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法中游离氯标准曲线绘制方法的改进研究[J]. 环境科学与管理,2016,41(12):122-125.
FAN Yuanyuan, YUE Weiping, ZHONG Qiong, *et al.* The improvement of free chlorine standard curve drawing method with N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine spectrophotometry [J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(12):122-125 (in Chinese).
- [4] 赵剑超,潘献辉,刘昱,等. DPD分光光度法测定水中余氯的标准方法的对比[J]. 中国给水排水,2016,32(20):106-110.
ZHAO Jianchao, PAN Xianhui, LIU Yu, *et al.* Comparison of standards for determination of residual chlorine in water by DPD Spectrophotometry [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32 (20) : 106-110 (in Chinese).
- [5] 孙世兵,李伟清,张秀丽,等. N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法游离氯和总氯校准曲线绘制探讨[J]. 四川环境,2020,39(6):122-126.
SUN Shibing, LI Weiqing, ZHANG Xiuli, *et al.* The discussion on free chlorine and total chlorine calibration curve drawing by N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine spectrophotometry [J]. Sichuan Environment, 2020, 39(6):122-126 (in Chinese).
- [6] 陆喜红,杨丽莉,叶瑾. DPD分光光度法测定水中游离余氯的探讨[J]. 环境监测管理与技术,2013,25(3):41-43,45.
LU Xihong, YANG Lili, YE Jin. Discussion on the residual chlorine determination by DPD photometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, 25(3):41-43, 45(in Chinese).
- [7] 丁建刚,黄桂荣,王伟. 中性高锰酸钾溶液稳定性研究[J]. 中国环境监测,2006,22(1):49-50.
DING Jiangang, HUANG Guirong, WANG Wei. Study on stability of neutral potassium permanganate liquid [J]. Environmental Monitoring in China, 2006, 22(1): 49-50(in Chinese).

作者简介:罗焱(1988-),男,贵州毕节人,硕士,高级工程师,主要从事环境监测分析工作,2019年获贵州省第二届生态环境监测大比武综合比武第一名,2020年获贵州省五一劳动奖章。

E-mail:764681855@qq.com

收稿日期:2021-05-06

修回日期:2021-07-14

(编辑:孔红春)

保护生态环境就是保护生产力

改善生态环境就是发展生产力