

采用 DPD 分光光度法检测饮用水中 氯消毒剂含量的研究

深圳市观澜自来水有限公司 黄晓平 钟笑颜

1 前言

虽然 DPD 法在许多版本的《标准检验法》中被推荐为检测饮用水中游离余氯或二氧化氯的首选方法,但在实际应用中,如果细节操作不当往往得不到满意的结果。对此笔者进行了一定的研究与总结,供同行参考。

2 DPD 比色法简介

DPD 分光光度法是我国国家标准《水质词汇与分析方法》GB11898-89 中用于检测游离余氯和总余氯的标准方法,在美国公共卫生协会、美国自来水厂协会和水污染控制联合会联合编著的《水和废水标准检验法》中,从第十五版开始对 DPD 法进行了发展,并且推荐为检验二氧化氯的首选标准方法。于 2001 年 6 月由卫生部发布的《生活饮用水卫生规范》中也将 DPD 分光光度法及滴定法分别作为游离余氯和二氧化氯确定的首选检测法。DPD 法的优点是能把二氧化氯和其它各种形式的氯(包括游离余氯、总余氯和亚氯酸盐等)分开,比较易于进行比色检验。这种方法不如电流滴定法那么准确,但所得结果可以满足多数一般性用途。

3 原理

在 pH 值为 6.2~6.5 条件下,ClO₂ 首先在第一步被还原成 ClO₂⁻ 与 DPD 反应生成红色化合物,但出现量只达到其总有效氯含量(相当于把 ClO₂ 还原为亚氯酸盐离子)的五分之一。如果水样在含有碘化物的情况下被酸化,亚氯酸盐和氯酸盐也起反应,当再加入重碳酸盐中和时,由此产生的颜色与 ClO₂ 的总有效氯含量相对应。游离氯的干扰可以通过加入甘氨酸(掩蔽剂)来抑制游离氯,其根据是甘氨酸能立即把游离氯转化为氯代氨基醋酸,但对 ClO₂ 不发生作用。

4 仪器

4.1 日本 AND HM200 型万分之一电子天平。

4.2 美国 HACH DR/2010 分光光度计。

5 试剂(所用试剂均为分析纯级)

5.1 碘酸钾标准储备液,1.006g/L:称取 1.006g 碘酸钾(KIO₃,经 120~140℃ 烘干 2h),溶解于高纯水,转入 1000mL 容量瓶稀释至标线,混匀。

5.2 碘酸钾标准使用液,10.06mg/L:取 10.0mL 储备液(5.1)于 1000mL 容量瓶中,加入约 1g 碘化钾(5.5),加水稀释至标线,混匀。在使用的当天配制,装在棕色瓶中。1.00mL 此标准使用液含 10.06μg KIO₃,相当于 1.00mg/L 有效氯。

5.3 磷酸盐缓冲液:溶解 24g 无水磷酸氢二钠和 46g 无水磷酸二氢钾于蒸馏水中,再混入溶有 800mg EDTA 二钠盐的蒸馏水 100mL。用蒸馏水稀释成 1L,可选择加入 20mg 氯化汞或 2 滴甲苯,以防止霉菌生长。加入 20mg 氯化汞可消除测自由氯时可能残留的痕量碘化物的干扰。(注意:氯化汞有毒,小心操作,避免摄入)

5.4 N,N-二乙基-对苯二胺(DPD)指示剂:溶解 1.5g 五水合 DPD 硫酸盐或 1.1g 无水 DPD 硫酸盐于含有 8mL 1+3 硫酸和 200mg EDTA 二钠盐的无氯蒸馏水中,稀释到 1 升,贮存在棕色磨口玻璃瓶中,放置在暗处保存。指示剂褪色后则需重配。定期检测空白样品的吸光值,若空白在比色皿 1cm 515nm 处的吸光值超过 0.002/cm,则需弃重配。

5.5 碘化钾(KI 晶体)。

5.6 亚砷酸钠溶液:溶解 5.0g NaAsO₂ 于蒸馏水中,稀释至 1 升。注意:NaAsO₂ 有毒,避免摄入!

5.7 硫代乙酰胺溶液:溶解 125mg 硫代乙酰胺于 100mL 蒸馏水中。注意硫代乙酰胺为可疑致癌物,勿接触皮肤或吸入。

5.8 甘氨酸溶液:溶解 20g 甘氨酸于不耗氯水



中,稀释至 100mL。冷冻保存。出现浑浊时需重配。

5.9 硫酸溶液(约 1mol/L): 5.4mL 浓 H_2SO_4 溶入 100mL 蒸馏水中。

5.10 氢氧化钠溶液(约 2mol/L): 称取 8gNaOH, 溶于 100mL 纯水中。

6 校准(工作)曲线

向一系列 50 比色管中, 分别加入 0.0, 0.25, 0.50, 1.50, 2.50, 3.75, 5.00, 10.00mL 碘酸钾标准使用液, 各加入约 1g 碘化钾、0.5mL 硫酸溶液, 混匀并静止 2min, 然后加入 0.5mL 氢氧化钠溶液, 稀释至标线。则各瓶中的浓度分别相当于 0.00, 0.05, 0.10, 0.30, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00mg/L 的有效氯。

加入 2.5mL 磷酸盐缓冲液和 2.5mLDPD 指示液, 混匀, 立即(在 2min 内)在 515nm 处, 用 1 英寸比色皿测定吸光度。绘制标准曲线, 求出回归方程。

7 测定步骤

7.1 二氧化氯: 加 1mL 甘氨酸溶液于 50mL 水样中混合, 再加入 2.5mL 磷酸盐缓冲液和 2.5mLDPD 指示液, 混匀, 立即(在 2min 内)测定吸光度(读数为 G)。

7.2 二氧化氯和游离性有效氯: 另取 50mL 水样, 加入 2.5mL 磷酸盐缓冲液和 2.5mLDPD 指示液, 混匀, 立即(在 2min 内)测定吸光度(读数为 A)。

7.3 二氧化氯、游离性有效氯及化合性有效氯: 另取 50mL 水样, 加入大约 1g 碘化钾, 加入 2.5mL 磷酸盐缓冲液和 2.5mLDPD 指示液, 混匀, 立即(在 2min 内)测定吸光度(读数为 C)。

7.4 包括二氧化氯、亚氯酸盐、游离余氯和化合性余氯在内的总有效氯: 在取得读数 C 后, 于同一比色瓶的水样中加入 0.5mL 硫酸溶液, 混匀后静止 2min, 再加入 0.5mL 氢氧化钠溶液, 混匀后立即测定吸光度(读数为 D)。

8 结果计算

$$ClO_2 = 1.9G \text{ (以 } ClO_2 \text{ 计)}$$

式中 1.9 为 $1molClO_2$ 与 $1/2molCl_2$ 的比值; 以下结果均以有效氯表示:

$$\text{游离有效氯} = A - G$$

$$\text{化合性有效氯} = C - A$$

$$\text{总有效氯} = D$$

$$\text{亚氯酸盐} = D - (C + 4G)$$

9 研究与讨论

9.1 干扰及消除。

9.1.1 锰的影响: 在饮用水中遇到的最主要的干扰物质是氧化锰。当水的锰含量还不超过国标(即 $\leq 0.1mg/L$)时就能引起较大的系统误差。消除方法是在加入磷酸盐缓冲液(5.3)后, 加入 0.5~1.0mL 亚砷酸钠溶液(5.6), 然后再加入 DPD 指示剂, 测定吸光度。从读数 A 中减去这个读数, 以消除氧化锰的干扰。

9.1.2 温度的影响: 在目前所有能区分 ClO_2 、游离氯和化合性氯的分析方法中, 包括电流滴定法、连续碘量法等, 温度都会影响区分的准确性。温度较高时, 会促使化合性氯(氯胺)提前参加反应, 从而导致 ClO_2 、尤其是游离氯的结果偏高。控制的办法一是控制温度, 最好在 $20^\circ C$ 左右, 二是可以在水样加入 DPD 并混匀后, 立即加入 0.5mL 硫代乙酰胺溶液(5.7)就能停止化合性余氯(氯胺)于 DPD 的反应。

9.1.3 比色时间的影响: 一方面 ClO_2 等与 DPD 指示剂产生的红色不稳定, 颜色越深褪色或变色越快; 另一方面由于磷酸盐缓冲溶液与 DPD 指示剂混合后随着时间的延长, 自身也会产生假红色, 经验表明这种与时间有关的显色不稳定是导致数据精密度下降的主要原因。因此加快各操作步骤的速度, 同时控制各步骤所使用时间的标准化对提高精密度至关重要。根据经验: $0.5mg/L$ 浓度以下显色大约可以稳定 10~20min, $2.0mg/L$ 左右浓度的显色只能稳定大约 3~5min, $5.0mg/L$ 以上浓度的显色稳定时间将不足 1min。

9.1.4 其它氧化剂的干扰, 必要时扣除。

9.2 工作曲线的线性。

以碘酸钾做基准物质, 标准曲线有很好线性, 我们制作的 1 条标准曲线和 2 条工作曲线的相关系数都在 0.999 以上。

按(6)制作工作曲线如图 1 所示。

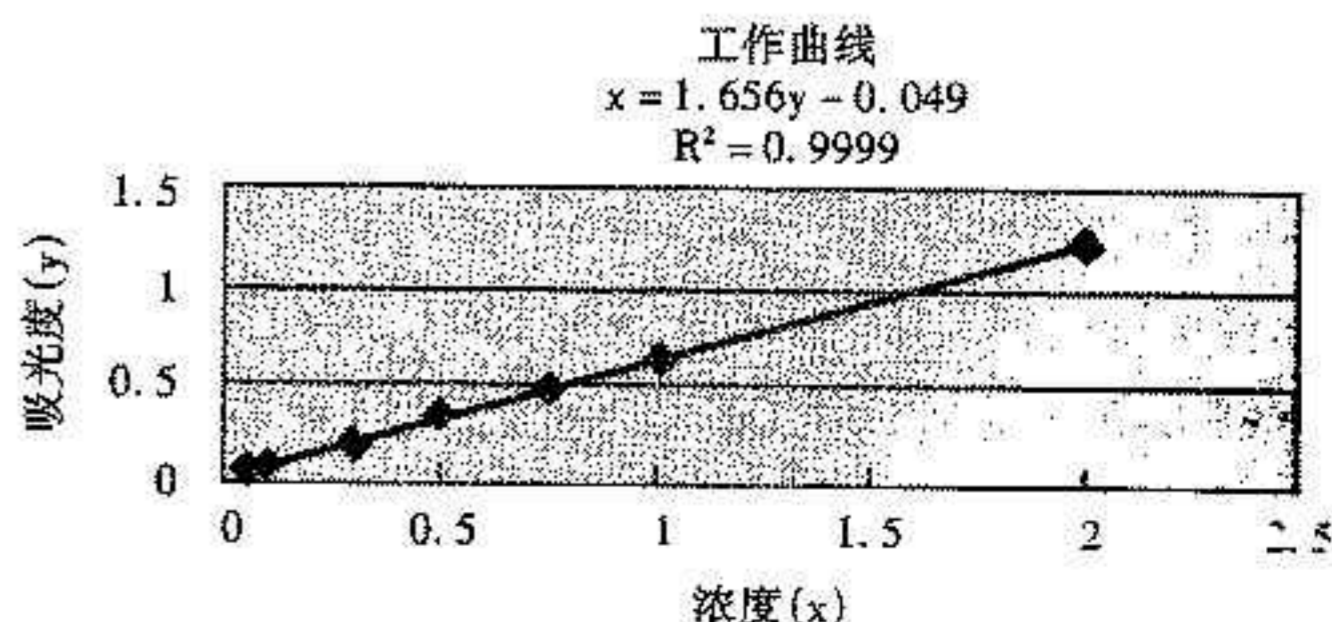


图 1



9.3 重复性。

我们取本公司茜坑水厂(用氯酸盐法二氧化氯发生器消毒,水中含有二氧化氯和余氯)出厂水做3~5个平行样,分别测定游离ClO₂和总有效氯,结果(见表1~5)表明:无论是测定游离ClO₂还是测定总有效氯,精密度主要与待测物含量有关,待测物浓度在检出限附近时相对标准偏差较大,达12.5%;而当待测物含量在1.0mg/L以上的“余氯”正常浓度下,相对标准差很低,最低只有0.57%。

另外,在国标GB11898-89中提供了由安徽省环境检测中心站组织8个实验室验证了用本方法测定游离氯的室内精密度数据:在饮用水中游离氯浓度在0.36~.070mg/L范围内的相对标准偏差为1.1%。

表 1

时期(批次)	平行样次序	测定项目	测定值(mg/L)	批内标准偏差	批内相对标准差
2000/11/13	1	游离 ClO ₂	0.203	0.0233	10.9
	2	游离 ClO ₂	0.197		
	3	游离 ClO ₂	0.240		
	平均值		0.213		
	1	总有效氯	1.690	0.0347	2.1
	2	总有效氯	1.649		
	3	总有效氯	1.718		
	平均值		1.686		

表 2

时期(批次)	平行样次序	测定项目	测定值(mg/L)	批内标准偏差	批内相对标准差
2000/11/16	1	游离 ClO ₂	0.078	0.0089	12.5
	2	游离 ClO ₂	0.066		
	3	游离 ClO ₂	0.082		
	4	游离 ClO ₂	0.060		
	5	游离 ClO ₂	0.069		
	平均值		0.071		

9.4 加标回收实验。

以茜坑水厂出厂水作为本底样,加入不同浓度的标样(碘酸钾),由于标样不是ClO₂,因此回收实验只考察了总有效氯的测定。从实验数据(见表6)可以看出,本方法在低浓度(检测下限附近)加标量时常呈现回收率偏高的现象,其它加标量的回收率基本满意。

9.5 检出限和测定下限。

9.5.1 检出限。

国际理论和应用化学联合会(IUPAC)对检出限的规定:

$$\text{检出限 } L = k' S_b / k$$

式中 S_b ——空白多次测定信号的标准偏差;

k' ——根据一定置信水平确定的系数

k ——方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)

表 3

时期(批次)	平行样次序	测定项目	测定值(mg/L)	批内标准偏差	批内相对标准差
2000/11/16	1	总有效氯	1.469	0.047	3.3
	2	总有效氯	1.426		
	3	总有效氯	1.377		
	4	总有效氯	1.496		
	5	总有效氯	1.412		
	平均值		1.436		

表 4

时期(批次)	平行样次序	测定项目	测定值(mg/L)	批内标准偏差	批内相对标准差(%)
2000/11/30	1	游离 ClO ₂	1.01	0.0883	8.7
	2	游离 ClO ₂	1.10		
	3	游离 ClO ₂	1.04		
	4	游离 ClO ₂	0.89		
	平均值		1.01		

表 5

时期(批次)	平行样次序	测定项目	测定值(mg/L)	批内标准偏差	批内相对标准差
2000/11/17	1	游离 ClO ₂	0.154	0.0133	10.08
	2	游离 ClO ₂	0.132		
	3	游离 ClO ₂	0.132		
	4	游离 ClO ₂	0.123		
	5	游离 ClO ₂	0.120		
	平均值		0.132		
	1	总有效氯	1.262	0.0073	0.57
	2	总有效氯	1.277		
	3	总有效氯	1.277		
	4	总有效氯	1.281		
5	总有效氯	1.274			
平均值		1.274			

根据 IUPAC1975 年的建议取 $k = 3$ ，即大约为 90% 的置信水平。

以我们积累的 14 次空白值数据(如图 2)计算本方法的检出限 $L = 0.018\text{mg/L}$ 。

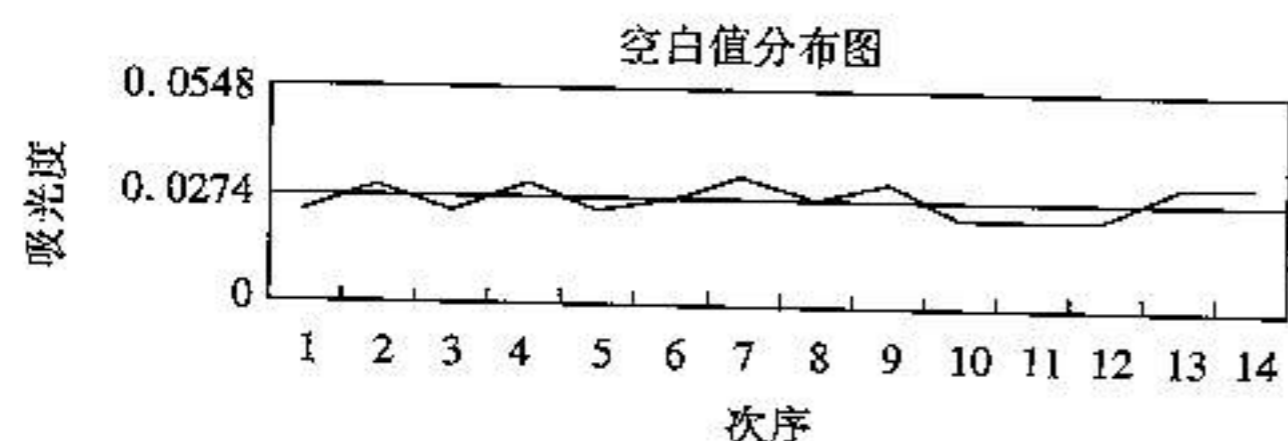


图 2

9.5.2 测定下限。

参照化学工业出版社出版的《环境水质检测质量保证手册》(第二版)的建议,测定下限 $L_D = 3.3L$,则本法的 $L_D = 0.059\text{mg/L}$ 。

表 6

本底样有效氯浓度 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收量 (mg/L)	回收率 (%)
0.256	0.05	0.057	114
	0.20	0.199	99.5
	0.40	0.399	99.8
	0.80	0.785	98.1
平均回收率			102.85
1.253	0.20	0.201	100.5
	0.40	0.384	96
	0.80	0.765	96.6
平均回收率			97.37

9.5.3 最佳测定范围。

根据检出限和测定下限和我们的经验,本方法的适用范围在 $0.02 \sim 3.0\text{mg/L}$; 最佳测定范围大约为 $0.06 \sim 2.5\text{mg/L}$ 。

10 结论与评价

10.1 能够比较简单地区分开 ClO_2 及其它各种形态的氯,这有助于了解余氯或剩余 ClO_2 的残留量的状况。

10.2 由于使用碘酸钾做标准溶液,标准曲线制作简单,可以避免用不稳定的 ClO_2 或氯气做标准所带来的需要经常标定的麻烦。

10.3 比色时间是影响数据重复性的最关键因

素。为保证有较好的精密度,每个样品的全部试剂注入过程应分别独立完成直至最后比色,不能采用通常的“流水式”作业,并且对于每个样品从加入第一个试剂开始所有步骤应该标准化的,有节奏且迅速地进行,每个步骤最好控制在 30 秒以内。

10.4 该方法有良好的线性、较好的精密度以及较低的检出限。

10.5 该方法在低浓度范围内对二氧化氯或各种形态的氯的区分准确性较差。

作者通联:(0755)27983340

国家计委、建设部将组织开展城市供水价格全国统一审价工作

[中国水协讯]从有关部门获悉,国家计委、建设部将组织开展城市供水价格全国统一审价工作,并以“计价格[2002]395号文”下发。

此次审价工作主要内容:全面审查供水企业 1999 年、2000 年、2001 年三年内供水价格调整后企业生产经营成本、费用、财务收支情况,以及附加在水价内外的各种基金、收费。包括:企业制供水成本;企业员工劳动效率;供水能力与高日供水量;企业缴纳的行政事业性收费、基金;企业供水总表与户表计量和费用分摊;企业财务收支情况。

审价工作的重点是 36 个大中城市。36 个大中城市以外其他市、县的审价工作,由各省、自治区、直辖市价格主管部门会同同级建设行政主管部门根据本地区具体情况制定方案并组织实施。按年度和按调价同期审查两种方式进行。在审价工作中,除检查供水企业各类报表、原始记录台帐外,还应对取水(购水)量、售水量、水费回收额及各项事业等整个生产经营过程进行全面、深入的调查、验证。

36 个大中城市审价工作从 2002 年 4 月 1 日开始。

这次审价工作国家计委、建设部要求做到,加强组织领导;保证审查质量;认真进行总结。