

二氧化氯的测定

杨卫权

(土木工程系)

摘 要 对应用碘量法、直接分光光度法和联邻甲苯胺法测定二氧化氯的方法、特性及适用范围进行的研究表明,碘量法主要用于二氧化氯临时标准溶液的标定;直接分光光度法适用于测定二氧化氯发生器出口含量,控制现场投加量;联邻甲苯胺法则可满足常规的水质检验的要求。

关键词 碘量法;直接分光光度法;联邻甲苯胺法;测定;二氧化氯

分类号 TU991.21

0 引 言

氯是一种强氧化剂。当水中有腐殖酸、富里酸等有机物时,加氯后会产生卤代烃类有机物,其中有的是致癌或可疑致癌的。1974年,美国发现饮用水氯化后有三卤甲烷的形成,业已证明,三氯甲烷具有致癌作用^[1,2]。为此,1983年美国环保局提出饮用水中三卤甲烷含量必须小于0.1mg/L,并建议一系列有效的处理技术,以便使供水厂的水中含三卤甲烷最大污染量不超过此标准。其中有两种方法,一是用二氧化氯作替代消毒剂或氧化剂;二是用二氧化氯作为替代氯的预氧化剂,然后把氯推迟到处理系统的最后单元加入,这样,在后氯化之前,由于混凝、沉淀和过滤处理,去除了腐殖酸前驱物质,因而降低了氯代有机化合物的水平。Miltner等人的研究表明,由于二氧化氯氧化,会降低三卤甲烷的形成^[3]。

国外应用二氧化氯作氧化剂或消毒剂已有几十年的历史,对其研究较多,已有较为系统的测定方法。随着国内生活水平的提高,对水质的要求也更为严格,采用二氧化氯作氧化剂或消毒剂势所必然。然而目前对二氧化氯的性质、测试方法等研究较少,为加快二氧化氯应用的研究工作,《城市供水行业2000年技术进步发展规划》中建议对二氧化氯的测试工作进行研究,为二氧化氯在中国的应用提供合适的测试方法和仪器^[4]。限于国内水厂现有的仪器和技术水平,笔者对应用碘量法、直接分光光度法和联邻甲苯胺法测定二氧化氯的方法、特性和适用范围等进行了研究,以提高其应用的针对性。

收稿日期:1995-07-08.

杨卫权,男,1963年生,讲师.

1 二氧化氯溶液的制备

1.1 方案的确定

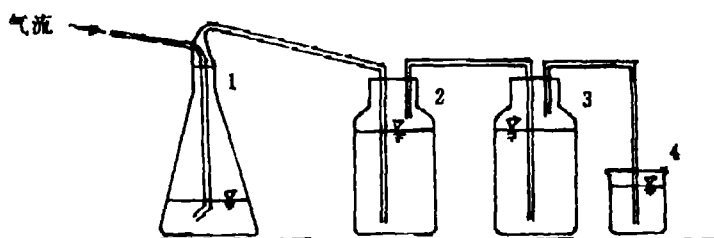
目前,制取二氧化氯在工业上主要采用两种方法:(1)亚氯酸钠和氯气反应;(2)亚氯酸钠和盐酸反应.由于亚氯酸钠无成品购买,所以,本文在实验室条件下选用以下两种方法进行比较:



第一种方法虽可制取 ClO_2 ,但反应过程中易产生 Cl_2 ,影响 ClO_2 溶液的纯度;第二种方法由于加入了还原剂 C,限制了 Cl_2 的产生,反应过程中虽会产生 CO_2 气体,不会影响 ClO_2 的测定.

1.2 装置与方法

二氧化氯的制取装置如图 1 所示,其操作方法如下:



1—反应器;2,3—集气瓶;4—尾气处理

图 1 二氧化氯发生装置

- (1) 称取 46.9 克 NaClO_3 溶于 100ml 水中,倒入反应器;
- (2) 称取 4.6 克木炭,倒入反应器;
- (3) 量取 1+2 硫酸 30ml 倒入反应器;
- (4) 启动气流泵,使进气缓慢均匀;
- (5) 收集二氧化氯溶液于棕色瓶中,冷藏贮存;
- (6) 为加快产气速度,控制反应温度 $50\sim 60^\circ\text{C}$.

1.3 纯度的检验

- (1) 取 100ml 二氧化氯溶液,加入少量氨水,黄色不变;
- (2) 取 100ml 二氧化氯溶液,加入少量甘氨酸,吸光度不变;
- (3) 取 100ml 溶液加入少量丙二酸,吸光度不变.

由以上步骤可知,收集的为纯二氧化氯溶液.

2 二氧化氯的测定方法与测定结果

2.1 碘量法

2.1.1 基本原理

二氧化氯在酸性条件下能定量地与 KI 溶液反应,以淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定游离出来的碘。

2.1.2 试剂

(1) 浓冰乙酸;(2) 碘化钾晶体;(3) 0.01N 硫代硫酸钠溶液¹⁵;(4) 0.1000N 重铬酸钾溶液¹⁵;(5) 淀粉指示剂¹⁵。

2.1.3 测定步骤

(1) 0.01N 硫代硫酸钠溶液的标定可参见文献[5];

(2) 水样的体积:选用水样的体积,要以达到淀粉——碘化物终点所需的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不超过 20ml 又不少于 0.2ml 为度,因此,对含量为 1~10mg/L 可用 500ml,超过 10mg/L 要按比例减少;

(3) 滴定的准备:量取 5ml 醋酸,放入烧瓶内,大约加入 1 克 KI 晶体,倒入水样,用搅拌棒混合,放入暗处反应 5 分钟;

(4) 滴定:在阴凉处用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定,黄色变淡时,加入淀粉指示剂,继续滴定至紫色消失,记录用量;

(5) 空白滴定:用同体积的蒸馏水代替水样,重复上述操作。

2.1.4 结果与分析

(1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的标定

为保证测定结果的准确性,在测定期间对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行了标定,共计 15 次,结果表明, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度保持恒定。

(2) 水样的测定

表 1 碘量法测定结果($N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}=0.0098\text{N}$)

滴定结果		$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(\text{ml})$						$\text{ClO}_2(\text{ml/L})$
		1	2	3	4	空白	平均	
水样 A	100ml	7.95	8.10	7.98	8.14	0.015	8.045	10.62
	200ml	16.10	16.21	16.18	16.05	0	16.135	10.66
	50ml	3.95	4.02	3.90	4.16	0.01	4.021	10.63
水样 B	200ml	4.10	4.08	4.05	4.08	0	4.08	2.70
	200ml (稀释 2 倍)	2.04	2.10	1.98	2.08	0	2.05	1.36
	200ml (稀释 4 倍)	1.05	1.02	1.02	1.04	0.01	1.02	0.67
	200ml (稀释 8 倍)	0.52	0.48	0.54	0.50	0	0.51	0.34

在研究期间,用碘量法对二氧化氯进行了多次测定,结果如表 1 所示.从表中可见,碘量法可以准确地测出二氧化氯的浓度,但是使用这种方法不易区分 ClO_2 、 Cl_2 、 ClO_2^- 、 IO_3^- 和 OCl^- ,所以,它主要用于标定配制临时标准溶液的浓度,不适用于工业废水的分析.

2.2 直接分光光度法

由于二氧化氯溶液呈浅黄色,在 360nm 处,有一最大的吸收峰,可用直接分光光度法测定其含量, ClO_2^- 、 ClO_3^- 等不干扰测定,且不受温度、盐度、酸度和离子强度的影响, Cl_2 的干扰可用氨基磺酸掩蔽.

(1) 仪器:721 分光光度计.

(2) 吸收曲线的制作

任取一水样(如 20.10ml/L),在 721 分光光度计上,用 1cm 比色皿,以蒸馏水为参比溶液,在 350~400nm 之间,每隔 10nm 测定一次吸光度,吸收曲线如图 2 所示,在 360nm 处有一最大吸收峰.

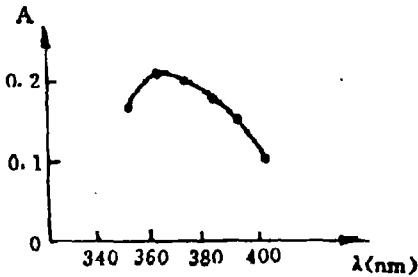


图 2 二氧化氯吸收曲线

(3) 标准曲线线性范围的确定

为确定直接分光光度法测定的线性范围,取二氧化氯溶液,按一定比例稀释,在 360nm 的波长下,用 1cm 比色皿,以蒸馏水为参比,分别测定各溶液的吸光度,同时用碘量法滴定其含量,结果如表 2 所示.根据表 2 可绘制标准曲

表 2

ClO_2 浓度(mg/L)	32.25	16.12	20.10	15.86	8.06	4.03	2.27	40.12
吸光度 A	0.350	0.175	0.216	0.172	0.090	0.044	0.025	0.432

线(见图 3).从图 3 可知,在二氧化氯浓度 2.5~40mg/L 的范围内,标准曲线呈明显的线性关系,其相关系数为 0.9827,标准离差为 0.0230.据此,可算出摩尔吸光系数为 $721.9\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.如果允许较大的误差,或使用大于或小于 1cm 的比色皿,可将测定范围扩大至 1.0~80mg/L,误差小于 15%.值得注意的是,在应用该法进行测定时,由于二氧化氯在 $>5\text{mg/L}$ 时易逸失,操作时一定要迅速,否则会有较大的误差.

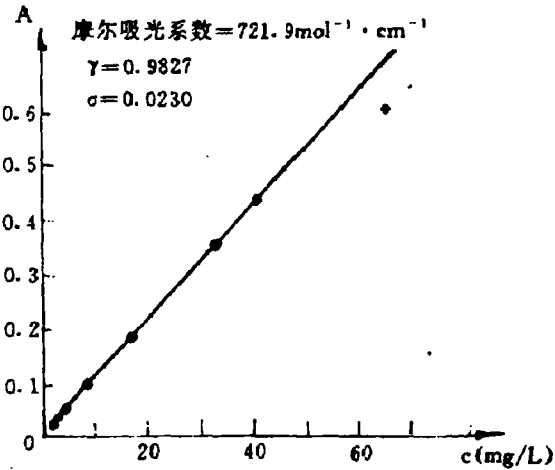


图 3 直接分光光度法标准曲线

2.3 联邻甲苯胺法

二氧化氯与联邻甲苯胺反应生成黄

色的络合物,在 440nm 处有一最大的吸收峰,可用于定量测定.余氯可用草酸去除,氯酸根、亚氯酸根、次氯酸根可用丙二酸掩蔽,为消除干扰和防止颜色的发展,加入少量的亚砷酸钠.

(1) 仪器:721 分光光度计.

(2) 试剂:a. 联邻甲苯胺溶液^[6];b. 亚砷酸钠溶液^[8].

(3) 吸收曲线的制作

任取一水样(如 1.006mg/L),在 721 分光光度上,用 1cm 比色皿,在 400~500nm 之间,每隔 10nm 测定一次吸光度,可得图 4 吸收曲线,由图 4 可见,在 440nm 处有一最大吸收峰.

(4) 标准曲线线性范围的确定

为确定联邻甲苯胺法测定二氧化氯浓度的线性范围,取一溶液在 50ml 比色管中按一定比例稀释,加 2.5ml 联邻甲苯胺液和同体积的亚砷酸钠溶液,在 440nm 的波长下,用 1cm 比色皿,分别测定各溶液的吸光度,同时用碘量法滴定其含量,结果见表 3. 据此可绘制标准曲线,见图 5 所示.

表 3

ClO ₂ 浓度(mg/L)	4.024	2.012	1.006	0.503	0.252	0.126	0.063	0.053	1.32	0.21
吸光度 A	1.62	0.796	0.400	0.210	0.106	0.063	0.027	0.023	0.564	0.09

由图可见,二氧化氯浓度在 0.05~4.0mg/L 范围内,标准曲线呈显著线性关系,其相关系数为 0.9977,标准离差 0.0366,据此,可算出摩尔吸光系数为 $26967\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 如使用小于 1cm 的比色皿,则可将测试范围扩大至 0.016~4.0mg/L.

由此可见,联邻甲苯胺法测定简单,操作方便,精度高,尽管联邻甲苯胺法有毒,但在目前来说,仍是一种可取的分析方法.

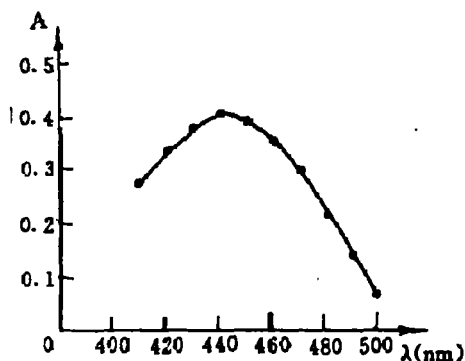


图 4 二氧化氯吸收曲线

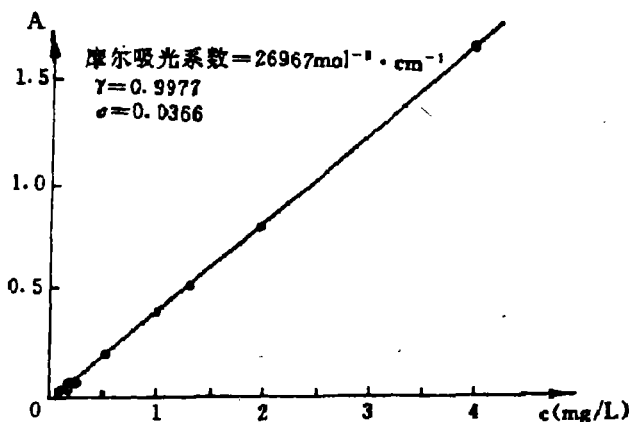


图 5 联邻甲苯胺法标准曲线

3 结 论

(1) 碘量法测定精度高,范围大,但易受其他离子的干扰,且滴定终点不易判断,主要用于二氧化氯临时标准溶液的标定。

(2) 直接分光光度法在 2.5~40mg/L 范围内精度较高,不受其他离子的干扰,适用于测定二氧化氯发生器出口含量,以控制现场投加量。

(3) 联邻甲苯胺法在 0.05~4.0mg/L 范围内精度很高,可用于一般的水质分析。

参 考 文 献

- 1 Cooper W J. Chemistry in Water Reuse. Ann Arbor Science Publishers Inc., 1981. 453~475
- 2 Gordon G 等. Minimizing Chlorite ion and Chlorate ion in Water Treatment, 1990, 82, 160~168
- 3 黄君礼译. 二氧化氯对 THMFP、TOXFP 和无机副产物形成的影响. 环境科学丛刊, 1992, 13(1), 21~28
- 4 汪光焘等主编. 城市供水行业 2000 年技术进步发展规划. 北京: 建工出版社, 1993. 264~267
- 5 宋仁元等译. 水和废水标准检验法. 第 15 版. 北京: 建工出版社, 1985. 256~263
- 6 中华人民共和国卫生部颁布. 生活饮用水标准检验法(GB5750—85). 1985. 91~94

Determination of Chlorine Dioxide

Yang Weiquan

Abstract This paper concerned with the analytical approaches, features and extents of iodometry, direct spectrometry and diaminoditolyl dye mordant methods for measuring concentrations of chlorine dioxide solutions. The results indicated, the iodometry was suit for measuring standandization chlorine-dioxide concentrations; direct spectrometry was suit for measuring chlorine dioxide concentrations from the generators to control disinfection doses; diaminoditolyl dye mordant method was suit for general water quality analysis.

Key words Iodometry; Direct spectrometry; diaminoditolyl Dye mordant method; Determination; Chlorine dioxide