

DPD 光度法测定二氧化氯

杨卫权 胡锋平

(土木工程系)

摘要 本文提出了以单质碘溶液作为测定二氧化氯标准物质的方法. 试验结果表明, 该方法可行的, 用 5cm 比色皿在 0.035~1.0mg/L 范围内吸光度与二氧化氯浓度呈显著的线性关系. 该方法操作方便, 测定精度高, 可用于二氧化氯低浓度的测定. 同时, 该方法还可用作测定余氯等的标准物质, 具有广泛的实用性.

关键词 二氧化氯; 消毒; DPD; 光度法; 测定

分类号 TU991.25

0 引言

自从 1974 年美国发现饮用水氯化过程中会产生三卤甲烷以来, 二氧化氯被优先选为替代氯的预氧化剂或消毒剂而得到广泛应用^[1]. 国内近年来也已开始应用二氧化氯, 但对其性质、测定方法等研究较少. 为加快二氧化氯应用的研究, 《城市供水行业 2000 年技术进步发展规划》建议对二氧化氯的测试工作进行研究^[2]. 鉴于国内水厂现有的仪器和技术水平, 采用光度法测定是比较合适的方法. 直接分光光度法由于其测定范围在 2.5~40mg/L, 只能用于测定二氧化氯发生器出口含量, 以控制投加量^[3]; 而邻甲苯胺光度法虽然其测定精度较高, 但由于其本身有毒, 在美国已停止使用^[4]. DPD 滴定法是比较流行的方法, 但测定低浓度二氧化氯时准确度较差, 因此, 近年来又开始应用 DPD/光度法, 并在生产中取得较好的效果^[5]. 本文根据二氧化氯(或余氯等)与碘化钾反应生成碘的特性, 提出了以单质碘溶液作为测定二氧化氯的标准物质的方法, 以解决低浓度的测定问题. 同时, 该方法还可用于测定余氯的标准物质.

1 DPD 光度法测定二氧化氯的原理

二氧化氯在中性或微碱性溶液中有如下的反应:



其中, 二氧化氯的氧化能力仅发挥了 1/5, 0.53 克 ClO_2 反应生成 1 克 I_2 .

碘在中性条件下与 DPD 反应生成红色络合物, 于 560nm 处有一最大吸收峰, 可以间接地定量测定水中二氧化氯的浓度. 余氯可用草酸去除, 氯酸根、亚氯酸根、次氯根等可用丙二酸掩

蔽.为消除干扰和防止和颜色的发展,可加入少量的亚砷酸钠.也可加入甘氨酸,抑制游离性氯,因为甘氨酸立即把游离氯转化为氯代氨基醋酸,但对二氧化氯不起作用^[4].

2 仪器和试剂

(1) 仪器:721 分光光度计,上海第三分析仪器厂;100ml 比色管

(2) 试剂:(a)磷酸盐缓冲溶液:配制方法参见文献[4];

(b)对氨基—N,N—二乙基苯胺(DPD)指示剂;

溶解对氨基—N,N—二乙基苯胺盐酸盐 1.5g 于 8ml 1+2 H₂SO₄,倒入含 200mg EDTA 的无需氯蒸馏水中,补充至 1L,贮于具玻塞的棕色瓶中.如发现溶液变色,应即弃去.

(c)甘氨酸:参见文献[4];

(d)0.5%碘化钾溶液:溶解 5gKI 于少量水中,补充至 1L,贮于棕色瓶中;

(e)单质碘(CR).

3 测定步骤与测定结果

3.1 碘标准曲线的绘制

3.1.1 碘标准溶液的配制

溶解 20g 单质碘于 300ml 水中,配制成饱和溶液.放置数小时,倾出上层碘溶液,量取 170ml 稀释至 2000ml.为提高其稳定性可加入少量的碘化钾.取少量稀释至 500ml,用硫代硫酸钠标定.计算碘的溶度:

$$I(\text{以 } I_2 \text{ 计, mg/L}) = \text{碘溶液的当量浓度} \times 126.9$$

3.1.2 碘溶液吸收光谱

碘溶液吸收光谱曲线如图 1 所示.由图可见,光谱曲线是一条双峰线,在 560nm 处吸光度最大,因此,适宜测定波长为 560nm.

3.1.3 碘溶液标准曲线的绘制

吸取标准碘溶液 0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、16.0ml,于 100ml 比色管中,加 5ml 甘氨酸,再加 5mlKI 溶液(注:此处加 KI 溶液是控制测定条件与 3.2 同),反应 5min 后稀释至刻度,加入 10ml 磷酸盐缓冲液和 DPD 指示剂混合液(1:1),混匀,5min 内在 560nm 的波长下,用 5cm 比色皿,以蒸馏水作参比,分别测定各溶液的吸光度,绘制标准曲线如图 2 所示.从图中可见,碘溶液浓度在 0.07~2.0mg/L 内,标准曲线呈显著的线性关系,相关系数 γ 为 0.9994,标准离差 σ 为 0.0146,据此吸光系数 ϵ 为 $0.149\text{mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

由图 2 及郎格—比尔定律可得:

$$A - 0.04 = 0.149bc \quad (2)$$

式中,A——吸光度;b——碘溶液浓度,以 I₂ 计,mg/L;c——比色皿长度,cm.

从式(1)可见,0.53 克 ClO₂ 反应生成 1 克 I₂,式(2)可写成:

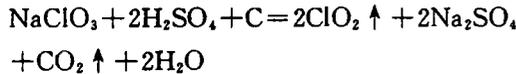
$$A - 0.04 = 0.281b_1c \quad (3)$$

式中, b_1 ——二氧化氯浓度,以 ClO_2 计, mg/L

因此,用 5cm 比色皿可测定 0.035~1.0mg/L 范围内二氧化氯的浓度.用小于 5cm 的比色皿或稀释后测定,则可在更大的范围内测定二氧化氯的浓度.

3.2 二氧化氯的测定

二氧化氯溶液以氯酸钠为原料制取,其反应原理为:



(配比及操作方法参见文献[3])

反应过程中虽会产生杂质气体 CO_2 ,但其溶于水对二氧化氯的测定无影响.

取一定体积二氧化氯贮存液(用硫代硫酸钠标定其浓度^[4]),按一定比例稀释至 1 升.

3.2.1 吸收光谱曲线

二氧化氯吸收光谱曲线如图 1 所示(操作方法见 3.2.2).从图中可见,其吸收光谱曲线与碘溶的吸收光谱曲线相似,也是一条双峰线,在 560nm 处吸光度最大,因此,可用碘溶液吸收波长作为测定二氧化氯的吸收波长.

3.2.2 二氧化氯的测定

分别吸取 8.0、10.0、12.0、16.0、20.0ml 二氧化氯溶液,于 100ml 比色管,加 5ml 甘氨酸,再加 5ml KI,反应 5min 后,稀释至刻度,加入 10ml 磷酸盐和 DPD 混合液(1:1),混匀后在 5min 内测定其吸光度,查图 2 或根据式(3)

计算,并与碘量法测定值比较,见表 1.

表 1 碘量法与标准曲线法的比较

水样	碘量法 mg/L	A	标准曲线法	回收率%	标准偏差%
1	0.28	0.426	0.275	98.21	3.8
2	0.35	0.537	0.345	98.86	2.9
3	0.42	0.660	0.441	105.07	6.2
4	0.56	0.795	0.537	95.89	3.3
5	0.70	1.050	0.719	102.71	2.5

注:(1)每个水样测定 6 次,以下同.(2)以碘量法测定值为真值.

从表中可见,标准曲线法测定结果与碘量法测定结果相比,回收率在 94~105% 之间,标准偏差在 2.5~6.2% 之间.同时,采用小于 5cm 比色皿的测定结果也较为准确(见表 2).所以,用

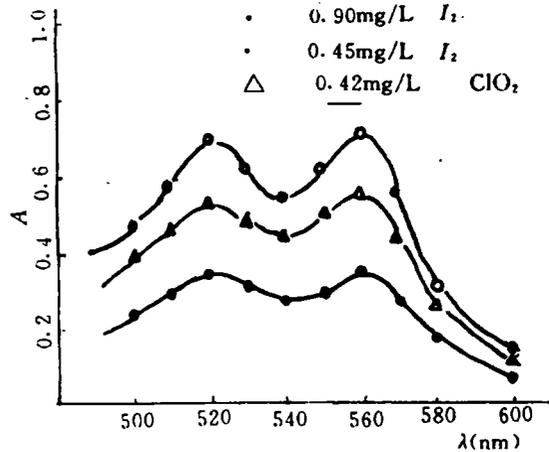


图 1 吸收曲线

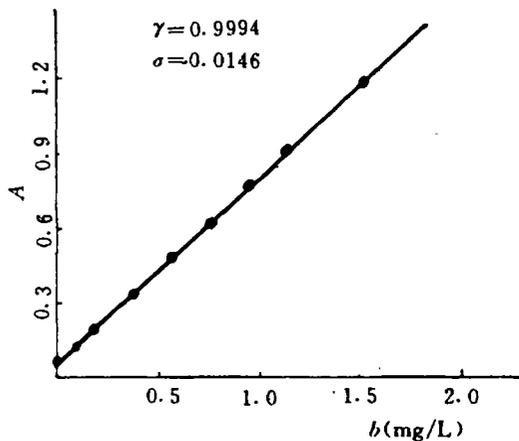


图 2 碘溶液标准曲线

碘溶液标准曲线法测定二氧化氯是完全可行的。

表2 不同光程下二氧化氯的测定结果

水样	碘量法 mg/L	比色皿长度 cm	碘标准曲线法	回收率%	标准偏差%
1	0.68	1	0.705	103.68	4.2
		3	0.715	105.15	3.7
		5	0.705	103.68	2.5
2	0.85	1	0.815	95.88	3.8
		3	0.767	90.24	7.5
		5	0.818	96.24	6.8
3	1.36	1	1.187	87.28	7.2
4	1.70	1	1.524	89.65	5.4

3.3 其它应用

3.3.1 总二氧化氯的测定

在酸性条件,二氧化氯与KI反应:

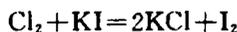


由于反应产物为 I_2 ,所以碘溶液标准曲线也可用于测定总二氧化氯.其操作只需在加KI的同时加入少量稀硫酸,5min后用 NaHCO_3 中和,即可测定(可参见文献[4]).测定结果可按下式计算:

$$\text{总 ClO}_2 = \frac{A-0.04}{0.281} \times \frac{1}{5} = \frac{A-0.04}{0.0604} \quad (\text{mg/L}) \quad (4)$$

3.3.2 余氯的测定

氯在中性条件下与KI反应:



反应结果生成 I_2 ,所以碘溶液标准曲线法可用于测定余氯的含量.由反应式可知,0.279克氯反应生成1克碘.故式(2)可写成:

$$A-0.04 = 0.533b_2c \quad (5)$$

式中, b_2 ——余氯浓度,mg/L,以 ClO_2 计.

应用碘溶液标准曲线法测定余氯的结果见表3.由表中可见,标准曲线法与碘量法测定结果相比,回收率在94~106%之间,标准偏差在1.6~6.2%之间.

表3 碘标准曲线法对余氯的测定结果

水样	碘量法	碘标准曲线法	回收率%	标准偏差%
1	0.089	0.084	94.44	4.2
2	0.178	0.169	94.86	3.8
3	0.266	0.270	101.57	1.6
4	0.355	0.375	105.69	4.1
5	0.444	0.465	104.80	6.2

利用甘氨酸(或草酸)只与氯反应的特性,用标准曲线法可以将二氧化氯和余氯区分测定,从而可应用于测定二氧化氯发生器产物成分,为调整工艺参数,降低运行费用提供依据,同时也可用于测定二氧化氯消毒残余产物的成分.

3.4 干扰校准

水中遇到的最大的干扰物,一是碘离子.由式(1)可见,为保证反应的进行,需加入一定量的KI.投量不足,会使反应不完全;若过量,则会造成干扰,抑制络合物的生成.由表4可见,KI的投加量在200~400mg/L内比较合适.式(1)反应完全而碘离子的干扰最小,为此在本试验

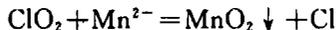
中控制碘离子含量在 250mg/L 左右.

表 4 KI 用量对吸光度的影响

KI (mg/L)	0.5 250	1.0 400	2.5 1000	50 2500	100 0.5g	150 1.0g	200
A	0.214 0.310	0.213 0.310	0.210 0.297	0.210 0.269	0.215 0.206	0.266 0.086	0.310

注:水样二氧化氯含量为 0.21mg/L,操作方法同前

二是锰的氧化物的干扰.二价锰离子由于下面的反应,在水中含量不高,对测定无影响.



而 MnO_2 是具有沉淀性质的物质,在水样中含量也不会太高,少量的 MnO_2 的干扰可用一个空白来补偿.其做法是:置 100ml 水样于 250ml 锥形瓶中,加入 1.0ml 亚砷酸钠溶液,再加入 5.0ml 缓冲溶液和 5.0ml DPD 指示剂,混匀,然后用硫酸亚铁铵标准滴定剂定至红色消失为止,从上述测定结果中减去这个读数即可.

其他常见离子如 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 对测定结果影响不大,另文讨论.

3.5 注意事项

(1) 样品中的二氧化氯极不稳定,测定应在现场立即进行,并自始至终避免强光、振荡和温热.

(2) 当样品中含二氧化氯浓度较高时,加入的 DPD 试剂所显红色很快就褪尽,这是因为被氧化而显色的试剂随即被二氧化氯漂白,此时应将样品稀释后再测定.

(3) I_2 (或 ClO_2 或 Cl_2) 与 DPD 反应后生成的红色络合物不太稳定,要求在显色后迅速测定^[4,6]. 只要操作熟练,5 分钟内是可以完成的,得到的结果比较可靠^[5,7].

(4) 浊度和颜色的补偿:当样品混浊或有色将影响光度法测定时,不可过滤或脱色,以免二氧化氯损失.此时,可于 50ml 水样中,加入 5ml 硫代硫酸钠溶液以补偿天然的颜色和浊度.按照前面所述方法把试剂加入水样,以此作空白把光度计的吸光度调至零.

4 结束语

(1) 碘溶液标准曲线法可用于测定低浓度的二氧化氯,同时可用于测定总二氧化氯和余氯,具有普遍的适用性.

(2) 用 5cm 比色皿可测定 0.035~1.0mg/L 范围内二氧化氯的含量.用小于 5cm 的比色皿则可测定更大范围内的含量.

(3) 碘离子严重干扰测定结果,应严格控制投加量.

参 考 文 献

- 1 黄君礼译.使用二氧化氯控制三卤甲烷.环境科学从刊.1992,13(1):12~20
- 2 汪光焘等编.城市供水行业 2000 年技术进步发展规划.北京:建工出版社,1993.266~267
- 3 杨卫权.二氧化氯的测定.华东交通大学学报,1995,12(4):26~29
- 4 宋仁元等译.水和废水标准检验法(第十五版).北京:建工出版社.序.269~287
- 5 华绍雄.工业冷却水中微量二氧化氯现场监测.工业水处理,1986,6(2):42~43
- 6 中华人民共和国卫生部.GB5750-85 生活饮用水标准检验法.北京:中国标准出版社,1985
- 7 Chiswell B, Halloran K R. Analyst. 1991, 116(6):657~661

(下转第 32 页)

深越好。由此推断,嵌岩桩合理嵌岩深度:在同一工程中桩径为 1~4 m 时,可选用 4~8 m;桩径为 1~3 m 时可选用 4~6 m 的嵌岩深度为宜。

参 考 文 献

- 1 城乡建设环境保护部. GBJ 7-89 建筑地基基础设计规范. 北京:中国建筑工业出版社,1989
- 2 中国建筑科学研究院. JGJ 94-94 建筑桩基技术规范. 北京:中国建筑工业出版社,1995
- 3 陈仲颐,叶乃麟主编. 基础工程学. 北京:中国建筑工业出版社,1991
- 4 温特科恩 HF,方晓阳主编. 基础工程手册. 北京:中国建筑工业出版社,1986

Research on the Reasonable Depth of Pile Segment Inlaid in Rock

Song Gonghe

(Civil Engineering Department)

Abstract The safety and cost of a pile foundation are rather critical in high rise buildings and highway bridge engineering in recent years. Following "Technical Code Requirements for Building Pile Foundation", issued for enforcement in 1995, this paper analyses the effect on the loading capacity of a single pile at different ratios of depth to diameter of a pile segment inlaid in rock. On the basis of statistics analysis and comparison of a large number of practical constructions in Nanchang district, a summarization of the reasonable and economical depth of a pile segment inlaid in rock is presented.

Key words technical code requirements; ratio of depth to diameter; loading capacity of a single pile; reasonable depth inlaid in rock.

(上接第 25 页)

Spectrophotometric Determination of Chlorine Dioxide with DPD

Yang Weiquan Hu Fengping

(Civil Engineering Department)

Abstract In this paper pure iodine solutions used to measure concentrations of chlorine dioxide solutions are presented. The results of the experiment indicate that a linear relation is obtained between the absorbance and the amount of chlorine dioxide in the range of 0.035 to 1.0 mg/L by using 5cm cell. The analytical approaches are simple and suitable for measuring low chlorine dioxide concentrations. Moreover, the method can be used to measure chlorine concentrations.

Key words Chlorine dioxide; disinfection; DPD; Spectrophotometry; determination.