

DPD 分光光度法对氯和二氧化氯的区分测定

杨卫权

胡春燕

(土木工程系)

(江西农业大学)

摘要 利用 DPD 分光光度法对氯和二氧化氯的区分测定进行了研究^[1]。结果表明, DPD 法可准确区分两者的含量, 该方法既可用于确定二氧化氯发生器的产物成分, 确定其产率, 并调整工艺参数, 提高工作效率, 同时也可用于确定投加量和测定残余量的成分^[1]。

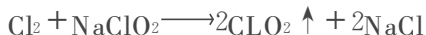
关键词 DPD; 分光光度法; 区分;

分类号 TU 991.25

由于二氧化氯能在较大的 PH 值范围内杀灭细菌和病毒, 且不会产生三卤甲烷而被广泛用于替代氯作为预氧化剂和消毒剂^[1]。但二氧化氯不能运输和贮存, 只能利用二氧化氯发生器现场制取, 就地投加^[2]。目前二氧化氯发生器的类型主要有以下两种:

(1) 化学法

通常以24%的亚氯酸钠水溶液作原料来合成二氧化氯, 其反应如下:



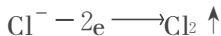
然而这种合成方法, 有一个缺点, 因按反应方程中 Cl_2 与 NaClO_2 的重量比是1:2, 但在实际应用时为加快反应, 往往改为1:1, 其后果是合成二氧化氯时往往含有自由氯^[2]。

(2) 电解法

通常利用隔膜式电极进行电解, 其反应如下^[3]:



实际上, 在阴极还会发生如下反应:



因此, 产物中也会含有 Cl_2 ^[3]。

由此可见, 不管是化学法还是电解法生产二氧化氯, 其产物中经常含有 Cl_2 。残余在溶液中的 Cl_2 在消毒过程中易产生三卤甲烷。因此, 为提高二氧化氯发生器生产二氧化氯的产率, 减少产物中 Cl_2 的含量, 降低运行费用, 有必要监测其产物的成分, 同时分析其消毒残余物的成分^[1]。通常二氧化氯发生器产物中二氧化氯的含量在10~1000mg/L, 而消毒投加量和残余量小于或等于1mg/L。本文就 DPD 分光光度法对二氧化氯和氯区分测定的方法进行研究^[1]。

1 实验部分

1.1 测定原理

氯在中性溶液中与碘化钾反应生成碘,反应如下:



0.279g Cl_2 反应生成 1g I_2 。

二氧化氯在中性或微碱性溶液中与碘化钾有如下的反应:



其中 0.53g ClO_2 (以 Cl_2 计) 反应生成 1g I_2 。

由式(1)、(2)可知, Cl_2 和 ClO_2 与 KI 反应均生成碘(I_2), 而碘在中性条件下与 DPD 反应生成红色络合物, 于 560nm 处有一最大的吸收峰¹⁹。利用这一特性, 可以简捷地测定溶液中 ClO_2 和 Cl_2 的浓度; 利用草酸只与 Cl_2 反应的特性, 可将两者进行区分测定¹⁹。

1.2 仪器

- (1) 721分光光度计, 上海第三分析仪器厂;
- (2) 50ml 具塞比色管¹⁹。

1.3 试剂

- (1) 磷酸盐缓冲溶液^[4];
- (2) 对氨基-N,N-二乙基苯胺(DPD)指示剂¹⁹。

溶解对氨基-N,N-二乙基苯胺 1.5g 于 8ml 1+2 H_2SO_4 中, 加 200mg EDTA, 用无需氯蒸馏水中配制 1升溶液, 贮于棕色瓶中¹⁹。如发现溶液变色, 应立即弃去¹⁹。注: 以下所用蒸馏水均指无需氯蒸馏水¹⁹。

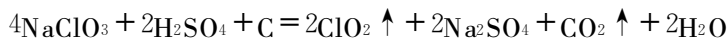
(3) 饱和草酸溶液¹⁹称取 110g 草酸, 加到 1L 蒸馏水中, 加热助溶¹⁹等到溶液冷却至室温后, 把上层清液慢慢倾入储液瓶中, 测定时只能使用清液¹⁹。

(4) 0.5% 碘化钾¹⁹称取 5g KI 晶体溶于少量水中, 补充至 1L, 贮于棕色瓶中¹⁹。

(5) 次氯酸钠溶液¹⁹购置, 其有效氯含量不低于 5.2%¹⁹。

1.4 实验方法

二氧化氯溶液以氯酸钠为原料制取, 其反应原理如下:



(配比及操作方法参见文献^[5])

取一定体积二氧化氯贮存液(其浓度用碘量法标定^[4]), 按一定比例稀释至 1L¹⁹。

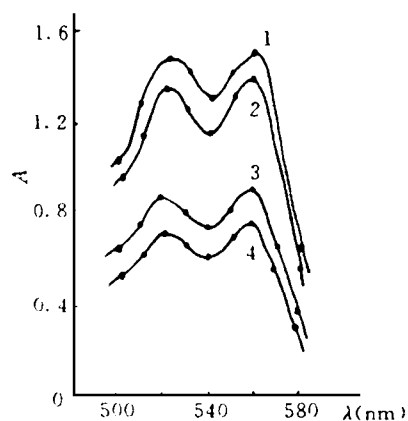
氯溶液以购置的次氯酸钠溶液加少量盐酸配成¹⁹取一定体积氯溶液(用碘量法标定^[4]), 稀释至 1L¹⁹。

分别吸取一定体积配制的二氧化氯、氯溶液及二份按一定比例混合而成的二氧化氯和氯的混合溶液于 50ml 比色管中, 向其中一个混合溶液中加入 1ml 草酸溶液¹⁹30 分钟后各加入 2.5ml KI 溶液, 5 分钟后加入 5ml 缓冲溶液和 DPD 的混合液(1 藁)¹⁹稀释至刻度, 混匀后 5min 在 560nm 波长下, 用 5cm 比色皿, 以蒸馏水为参比, 分别测定各溶液的吸光度¹⁹。

2 结果与讨论

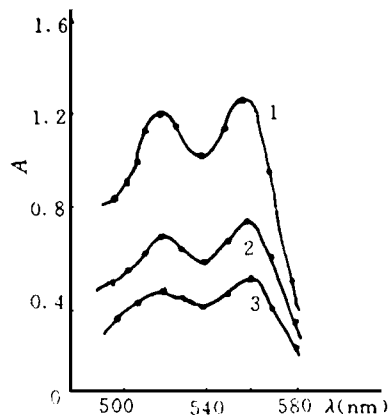
2.1 吸收光谱的选择

由图1、2可见,二氧化氯和氯的吸收光谱曲线形状相似,均是一条双峰线,在520和560nm处各有一吸收峰,其中在560nm处吸光度最大¹⁹。所以,560nm既可作为单独测定二氧化氯或氯的吸收波长,也可作为二者混合溶液的吸收波长¹⁹。



1 $\text{ClO}_2 = 3.0 \text{ mg/L}$; 2 $\text{ClO}_2 = 2.4 \text{ mg/L}$;
3 $\text{ClO}_2 = 1.5 \text{ mg/L}$; 4 $\text{ClO}_2 = 1.2 \text{ mg/L}$;
(5cm 比色皿, 蒸馏水参比)

图1 二氧化氯吸收光谱曲线



1 $\text{Cl}_2 = 1.17 \text{ mg/L}$ 2 $\text{Cl}_2 = 0.702 \text{ mg/L}$
3 $\text{Cl}_2 = 0.468 \text{ mg/L}$
(5cm 比色皿, 蒸馏水参比)

图2 氯吸收光谱曲线

2.2 二氧化氯和氯溶液的标准曲线

由图3可见,在560nm下,用5cm 比色皿,二氧化氯在0.075~2.5mg/L (以 Cl_2 计) 范围内,其浓度与吸光度呈显著的线性关系¹⁹。根据朗伯-比尔定律,其线性回归方程为

$$A = 0.118b_1c + 0.04 \quad (3)$$

式中, A —— 吸光度;

b_1 —— 二氧化氯浓度, mg/L, 以 Cl_2 计;

c —— 比色皿长度, cm,

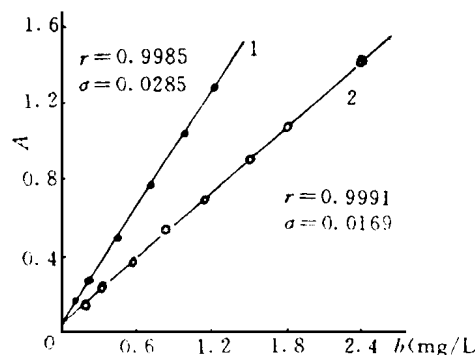
同样,在0.05~1.2mg/L 范围内,氯溶液浓度与吸光度呈显著的线性关系,其线性回归方程为

$$A = 0.220b_2C + 0.04 \quad (4)$$

式中, b_2 —— 氯溶液浓度, mg/L 以 Cl_2 计¹⁹。

式(3)、(4)虽在5cm 比色皿下求得,但也可用于

小于5cm 情况,表1是在不同比色皿长度下测定二氧化氯的结果¹⁹。从表1可见,测定结果也可满足实际需要¹⁹。



直线1—二氧化氯标准曲线

直线2—氯溶液标准曲线

图3 标准曲线

如式(3)、(4)以二氧化氯和氯与碘化钾的反应产物碘计,则可分别写成

$$A=0.609b_1C+0.04$$
$$A=0.609b_2C+0.04$$

(5)

(6)

表1 不同光程下二氧化氯的测定结果

水样	理论值	比色皿长度	式(3)计算值	回收率
	mg/L	cm	mg/L	%
1	0.68	1	0.695	102.21
		3	0.705	103.69
		5	0.695	102.21
2	0.85	1	0.808	95.06
		3	0.748	88.00
3	1.36	5	0.755	88.82
		1	1.278	94.00
4	1.70	1	1.503	88.41

注:(1)理论值为碘量法测定值;(2)每次实验分两组,共6个测定值的平均值

由式(5)、(6)完全相等可以知道,二氧化氯与氯的混合溶液的浓度与吸光度之间的关系可以写成下式

$$A=(0.118b_1+0.220b_2)C+0.04$$

(7)

因此,根据草酸只与氯反应的特点,利用式(3)、(7)可用分光光度法分别测定混合溶液中二氧化氯和氯的含量¹⁹.

2.3 KI 用量的影响

由式(1)、(2)可知,为保证反应的进行,需加入一定量的 KI¹⁹。投量不足,反应不完全;投量过多,则会干扰 I₂ 与 DPD 的反应,抑制红色络合物的形成¹⁹。KI 用量对测定结果的影响见表²¹⁹.

表2 KI 用量对二氧化氯测定的影响

										mg/L
KI	2.5	50	100	150	200	250	400	1000	2500	0.5g ^①
A	0.210	0.210	0.215	0.266	0.310	0.310	0.310	0.297	0.269	0.206

注:①指在50ml比色管中加入KI晶体量¹⁹②水样二氧化氯含量为0.21mg/L,以ClO₂计

由表可见,KI 用量在200~400mg/L 范围内比较合适,式(1)、(2)反应完全而干扰最小,为此,本实验中 KI 用量控制在250mg/L 左右¹⁹.

2.4 草酸用量的影响

草酸用于测定二氧化氯时去除氯,其用量太少,会使其与氯反应不完全,太多则会使溶液 PH 值偏低¹⁹因此,用量以0.5~1ml 为宜,本实验中草酸用量为1ml¹⁹.

2.5 混合溶液的测定

表3 水样1 ($\text{Cl}_2 = 1.473\text{mg/L}$, $\text{ClO}_2 = 3.29\text{mg/L}$)

水样体积 ml	理论值 mg/L					混合溶液 mg/L				
	ClO_2	Cl_2	$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$	ClO_2	回收率%	Cl_2	回收率%	$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$	回收率%	
5	0.329	0.147	0.476	0.339	103.40	0.140	95.24	0.479	100.63	
10	0.658	0.295	0.953	0.678	103.04	0.281	95.25	0.959	100.63	
15	0.987	0.442	1.416	1.080	109.42	0.431	97.51	1.511	107.09	
20	1.316	0.589	1.905	1.407	106.91	0.553	93.89	1.960	102.89	

注:1.理论值为碘量法测定值;2.表中数值是六个测定值的平均值,以 Cl_2 计,以下同¹⁹.

表4 水样2 ($\text{Cl}_2 = 2.455\text{mg/L}$, $\text{ClO}_2 = 3.29\text{mg/L}$)

水样体积 ml	理论值 mg/L					混合溶液 mg/L				
	ClO_2	Cl_2	$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$	ClO_2	回收率%	Cl_2	回收率%	$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$	回收率%	
5	0.329	0.246	0.575	0.342	103.95	0.228	92.68	0.572	99.48	
8	0.526	0.393	0.919	0.551	104.75	0.377	95.93	0.928	100.98	
10	0.658	0.491	1.149	0.695	105.62	0.463	93.91	1.158	100.78	
15	0.987	0.737	1.724	1.02	103.34	0.670	90.91	1.696	98.38	

表5 水样3 ($\text{Cl}_2 = 2.455\text{mg/L}$, $\text{ClO}_2 = 13.10\text{mg/L}$)

水样体积 ml	理论值 mg/L					混合溶液 mg/L				
	ClO_2	Cl_2	$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$	ClO_2	回收率%	Cl_2	回收率%	$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$	回收率%	
2	0.524	0.0982	0.622	0.542	103.44	0.105	106.92	0.647	104.02	
3	0.786	0.147	0.933	0.780	99.24	0.145	98.64	0.925	99.15	
5	1.310	0.246	1.556	1.340	102.29	0.226	91.99	1.566	100.64	
6	1.572	0.295	1.867	1.627	103.50	0.281	95.25	1.908	101.91	

表3、4、5是不同比例混合溶液的测定结果¹⁹从表中可见,DPD 分光光度法对低浓度二氧化氯和氯的区分测定结果准确, ClO_2 回收率在99.24%~109.4%, Cl_2 回收率在91.99%~106.92%之间,总含量回收率在99.15%~107.09之间¹⁹因此,该方法可用于低浓度的测定¹⁹对高浓度溶液经稀释或采用小于5cm 比色皿也可准确测定¹⁹.

2.6 注意事项

- (1) 锰的氧化物(主要是二氧化锰)的干扰的校准
当水中存在 Mn^{2+} 时,由于 $\text{ClO}_2 + \text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{Cl}^-$ 的存在, Mn^{2+} 在水中的含量并不高,对测定无影响¹⁹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 对测定无干扰¹⁹.
其他的常见离子对测定结果影响不大,至今尚未有干扰的报道¹⁹.
- (2) 当样品中含二氧化氯或氯浓度较高时,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¹⁹.
- (3) I_2 (或 ClO_2 、 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5min 内是可以完成的,得到的结果比较可靠^[7]¹⁹.
- (4) 浊度和颜色的补偿¹⁹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

氧化氯等损失¹⁹此时,可于50ml 水样中,加入5ml 硫代硫酸钠以补偿天然的颜色和浊度¹⁹按照前面所述的方法把试剂加入水样,以此作空白把光度计的吸光度调至零¹⁹.

3 结 论

(1) DPD 分光光度法对低浓度二氧化氯和氯区分测定的结果很准确, ClO_2 回收率在99.24%~109.4%, Cl_2 回收率在91.99%~106.92%, 总含量回收率在99.15%~107.09%¹⁹.

(2) 该方法可用于测定二氧化氯发生器的产物成分,从而确定其产率,为提高二氧化氯发生器的工作效率,调整工艺参数,降低运行费用提供依据¹⁹也可用于控制投加量和测定消毒后的残余量¹⁹.

参 考 文 献

- 1 黄君礼译¹⁹使用二氧化氯控制三卤甲烷¹⁹环境科学丛刊,1992,13(1):12~20¹⁹.
- 2 陈培康等编¹⁹给水净化新工艺¹⁹北京:学术书刊出版社,1990¹⁹63~166
- 3 王真杰¹⁹二氧化氯发生器在我国的研制简况¹⁹给水排水,1992¹⁹(5),43
- 4 宋仁元等译¹⁹水和废水标准检验法¹⁹第十五版¹⁹北京:建工出版社,1985,269~287
- 5 杨卫权¹⁹二氧化氯的测定¹⁹华东交通大学学报,1995,12(4):26~29
- 6 中华人民共和国卫生部颁布¹⁹生活饮用水标准检验法(GB5750~85)¹⁹北京:中国标准出版社,1985
- 7 Chiswell B· Halloran K· R· Analyst· 1991,116(6),657~661

Distinction between Chlorine and Chlorine Dioxide with DPD Spectrophotometry

Yang Wei quan Hu Chunyan

(Civil Engineering Department) (Jiangxi Agriculture University)

Abstract An experimental study has been made in this paper, which focuses on the distinction between chlorine and chlorine dioxide with DPD spectrophotometry. The results of the experiment indicate DPD spectrophotometry can be distinguished between chlorine and chlorine dioxide. The method can be used to determine the ratio of chlorine dioxide generator products in order to reorganise parameters of process and enhance efficiency. Moreover, the method can be used to determine dose and survivals in disinfection.

Key words DPD· spectrophotometry; distinction