

氯和二氧化氯的快速测定

杨卫权¹ 许化学² 易南雄³

(1土木工程系 2武昌铁路水电段 3铁道部第十六工程局)

摘 要 根据氯和二氧化氯与碘化钾反应生成碘,而碘在460 nm 波长下有最大吸收峰的特点,提出了快速测定氯和二氧化氯的方法,并对其测定方法、范围及离子干扰等进行了研究¹⁹结果表明,在中性及酸性条件下,其吸光度与浓度之间有显著的线性关系,用3 cm 比色皿可测定0.4~35 mg/L 范围内氯的浓度,可测定0.16~13 mg/L 范围内二氧化氯的浓度¹⁹.

关键词 氯;二氧化氯;碘;直接分光光度法

分类号 TU 991.25

0 引 言

氯和二氧化氯是常用的消毒剂,其常用的测定方法是DPD 法^[1,2],但DPD 与氯和二氧化氯反应生成的络合物不稳定,在应用中存在着测定结果差的缺点^[3]¹⁹.

氯在酸性和中性条件下,与碘化钾反应生成碘,如式(1)所示



二氧化氯在中性条件下,与碘化钾反应如下



而在酸性条件下,与碘化钾的反应如下



由式(1)~(3)可知,Cl₂、ClO₂与KI 反应均生成I₂,而I₂在460 nm 波长下有一最大吸收峰,可以定量测定I₂,也即可根据式(1)~(3)分别得到Cl₂、ClO₂的含量¹⁹利用草酸(或甘氨酸)只与Cl₂反应,不与ClO₂反应的特性,还可将Cl₂和ClO₂的混合溶液区分开来¹⁹本文以单质碘为基准物质,在460 nm 波长下对快速测定Cl₂和ClO₂的方法、测定范围、离子干扰等进行研究¹⁹.

1 实验部分

1.1 仪 器

(1) 721分光光度计;(2) 50 ml 具塞比色管.

1.2 试 剂

- (1) 冰乙酸; (2) 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH} = 6.86$)^[1];
 (3) 碘化钾晶体; (4) 0.5%碘化钾溶液;
 (5) 单质碘溶液^[1]; (6) 草酸;
 (7) 氯溶液; (8) 二氧化氯溶液.

1.3 实验方法

(1) 单质碘溶液的测定

取一定体积碘溶液(用碘量法标定)于50 ml 比色管中,加入5 ml 磷酸盐缓冲液(中性条件)或5 ml 乙酸(酸性条件),用3 cm 比色皿在460 nm 下测定其吸光度¹⁹.

(2) Cl_2 、 ClO_2 溶液的测定

取一定体积 Cl_2 或 ClO_2 溶液(标定方法同上)于50 ml 比色管中,加入5 ml 磷酸盐缓冲液(中性条件)或5 ml 乙酸(酸性条件),加入0.5 g KI 晶体,暗处反应5 min,稀释至刻度,用2 cm 或3 cm 比色皿在460 nm 下测定其吸光度¹⁹.

(3) Cl_2 、 ClO_2 混合溶液的测定

分别取 Cl_2 、 ClO_2 溶液2份混合,取其中一份混合液加入0.5 g 草酸,5 min 后二份同时加入0.5 g KI 晶体,暗处反应5 min,稀释至刻度,用2 cm 或3 cm 比色皿在460 nm 下测定其吸光度¹⁹.

2 结果与讨论

2.1 单质碘溶液吸收光谱曲线

图1是单质碘溶液的吸收光谱曲线¹⁹由图1可见,单质碘溶液在460 nm 处有一最大吸收峰,所以,合适的测定波长为460 nm¹⁹.

2.2 单质碘溶液标准曲线

图2、3是单质碘溶液在中性和酸性条件下的标准曲线¹⁹由图2、3可得,在酸性条件下,其线性回归方程为

$$A = 0.50 \times 10^3 bc. \quad (4)$$

式中 A —— 吸光度;

b —— 碘液浓度, 10^{-3} mol/L;

c —— 比色皿长度, cm¹⁹.

在中性条件下,其线性回归方程为

$$A = 0.483 \times 10^3 bc. \quad (5)$$

因此,用3 cm 比色皿可测定 $0.012 \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 之间的碘液浓度¹⁹如用于测定 Cl_2 , 则可测定 $0.4 \sim 35$ mg/L 范围内的浓度;如用于测定 ClO_2 , 则可测定 $0.16 \sim 13.5$ mg/L 范围内的浓度¹⁹.

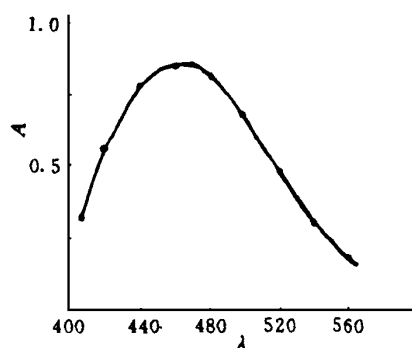


图1 吸收光谱曲线

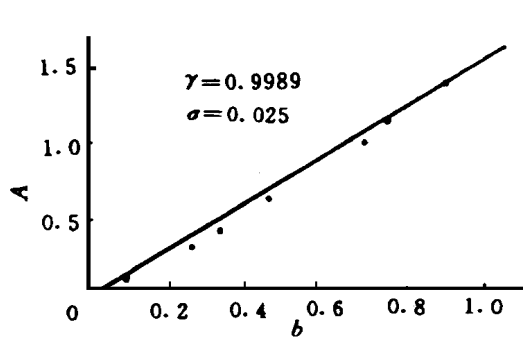


图2 酸性条件下碘标准曲线

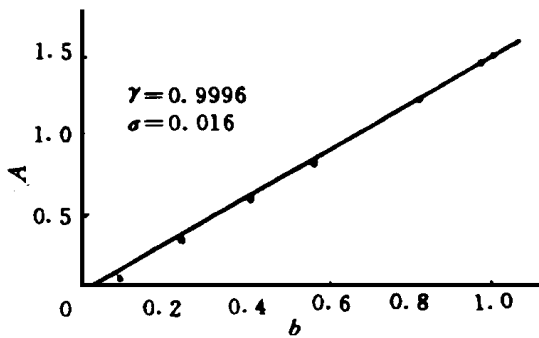


图3 中性条件下碘标准曲线

2.3 应用

2.3.1 氯的测定

由式(1)可知,氯的测定既可在中性也可在酸性条件下进行。表1是在中性条件下的测定结果。由表1可见,Cl₂的回收率在90%~103.5%之间,精密度在1.85%~4.5%之间。

表1 中性条件下氯的测定

水样	碘量法 / $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$	分光光度法		回收率 /%	精密度 /%
		比色皿长度	测定值		
		/cm	/ $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$		
1	0.0648	2	0.0662	102.2	3.00
			0.0651	100.5	
			0.0683	101.9	
		3	0.0586	90.40	4.50
			0.0621	95.40	
			0.0641	98.90	
2	1.4944	2	1.469	98.00	3.10
			1.553	103.5	
			1.552	103.5	
		3	1.469	98.30	1.85
			1.517	101.5	
			1.517	101.5	

说明:以碘量法测定值为真值,以下同。

2.3.2 二氧化氯的测定

由式(2)、(3)可知,在中性条件下用式(5)可计算出游离ClO₂的含量,而在酸性条件下用式(4)可计算出总ClO₂的含量。表2是测定游离ClO₂的结果。由表2可见,ClO₂的回收率和精密度均很高,分别达到97.79%~107.68%和0.76%~3.02%。

表2 中性条件下二氧化氯的测定

水样	碘量法 $/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	分光光度法		回收率 /%	精密度 /%
		比色皿长度 /cm	吸光度		
1	0.226	3	0.321	0.221	97.79
			0.324	0.234	103.54
			0.324	0.224	99.12
		2	0.218	0.226	100
			0.230	0.238	105.31
			0.223	0.231	102.21
2	0.452	3	0.458	0.474	104.87
			0.456	0.472	104.42
			0.463	0.479	105.97
		2	0.649	0.447	98.89
			0.650	0.448	99.11
			0.660	0.455	100.66
3	0.904	3	0.938	0.970	107.31
			0.920	0.952	105.31
			0.936	0.968	107.08
		2	1.37	0.945	104.54
			1.35	0.931	103.00
			1.32	0.910	100.66

2.3.3 氯和二氧化氯混合溶液的测定

由于草酸只与氯反应,而与二氧化氯不反应,利用这一特性,可将两者的混合溶液进行区分测定19表3是对氯和二氧化氯混合液的测定结果19由表可见,其测定的结果是比较准确的19.

2.4 离子干扰

试验中对常见离子,如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等进行了研究19结果表明, Cl^- 、 SO_4^{2-} 对测定不影响; NH_3-N 对测定的影响小于5%;锰氧化物($[\text{Mn}^{2+}] < 5 \text{ mg/L}$ 时) 对测定也无影响19铁氧化物对测定有影响,但可用 KF 消除其干扰19.

另外,碘离子对测定有一定的影响,但只要保证加入的碘化钾量变化不大,对测定结果无大的影响19.

3 结 论

(1) 以单质碘液为基准物质,在460 nm 下,用直接分光光度法测定氯和二氧化氯是可行的19其浓度与吸光度呈显著的线性关系19在3 cm 比色皿的条件下,可测定0.4~35 mg/L 范围内的 Cl_2 及0.16~13 mg/L 范围内的 ClO_2 19.

(2) 该方法操作简单,结果准确,可用于 Cl_2 、 ClO_2 及其混合液的测定,也可用于直接测定碘的浓度19

表3 氯和二氧化氯混合溶液的测定

$/\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

水样	碘量法			分光光度法						
	ClO ₂	Cl ₂	ClO ₂ + Cl ₂	比色皿长度/cm	ClO ₂	回收率/%	Cl ₂	回收率/%	ClO ₂ + Cl ₂	回收率/%
1	0.045	0.16	0.205	2	0.0424	94.22	0.1596	99.75	0.202	98.54
					0.0434	96.44	0.1556	97.25	0.199	97.07
					0.0497	110.44	0.1473	92.06	0.197	96.10
				3	0.0434	96.44	0.1506	94.13	0.194	94.63
					0.0468	104.00	0.1512	94.50	0.198	96.59
					0.0448	99.56	0.1522	95.13	0.197	96.10
2	0.0675	0.24	0.3075	2	0.0610	90.37	0.2407	100.29	0.279	90.73
					0.0631	93.48	0.2229	92.88	0.286	93.01
					0.0631	93.48	0.2349	97.88	0.298	96.91
				3	0.0593	87.85	0.2407	100.29	0.300	97.56
					0.0621	92.00	0.2359	98.29	0.298	96.91
					0.0586	86.81	0.2364	98.50	0.295	95.93

参 考 文 献

1 美国公共卫生协会·水和废水标准检验法·十五版·北京:中国建筑工业出版社,1985
2 国家环保局·水和废水监测分析方法·第三版·北京:中国建筑工业出版社,1989
3 Chiswell B· Halloran K R· Analyst, 1991.116(6) .657~661

Quick Determination of Chlorine and Chlorine Dioxide

Yang Wei quan¹ Xu Huaxue² Yi Nanxiong³

(¹ Civil Engineering Department ² Wuchang water Supply and Electric Power Section of Railway ³ Sixteenth Engineering Bureau, MOR)

Abstract A quick method for determination of chlorine and chlorine dioxide has been proposed, which proceeds from the characteristic that iodine solution has the largest absorbency under 460 nm, and its process, range and ion interference have been studied. The experimental results indicate a notable linear relation between absorbenty and concentration. Concentration of chlorine can be determined in the range from 0.4 to 35 mg/L. Concentration of chlorine dioxide can be decided in the range from 0.16 to 13 mg/L by using 3 cm cell.

Key Words chlorine; chlorin dioxide; iodine; direct spectrophotometry