



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 586—2010  
代替 GB 11898—89

---

## 水质 游离氯和总氯的测定

### *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

Water quality—Determination of free chlorine and total chlorine—  
Spectrophotometric method using *N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine

2010-09-20 发布

2010-12-01 实施

---

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国国家环境保护标准  
水质 游离氯和总氯的测定  
*N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法  
HJ 586—2010

\*

中国环境科学出版社出版发行  
(100062 北京东城区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

\*

2010年12月第1版 开本 880×1230 1/16

2010年12月第1次印刷 印张 1.25

字数 50千字

统一书号: 135111·123

定价: 18.00元

# 中华人民共和国环境保护部 公告

2010年 第68号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》等五项标准为国家环境保护标准，并于发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》（HJ 583—2010）；
- 二、《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ 584—2010）；
- 三、《水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》（HJ 585—2010）；
- 四、《水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》（HJ 586—2010）；
- 五、《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》（HJ 587—2010）。

以上标准自2010年12月1日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述四项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定 气相色谱法》（GB/T 14677—93）；
- 二、《空气质量 苯乙烯的测定 气相色谱法》（GB/T 14670—93）；
- 三、《水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》（GB 11897—89）；
- 四、《水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》（GB 11898—89）。

特此公告。

2010年9月20日

## 目 次

前 言.....	iv
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（规范性附录） 水质 游离氯和总氯的测定 <i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺现场测定法.....	7
附录 B（规范性附录） 一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的分别测定.....	10

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中游离氯和总氯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、工业废水、医疗废水、生活污水、中水和污水再生的景观用水中的游离氯和总氯的 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法和现场测定法。

本标准是对《水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB 11898—89)的修订。

本标准首次发布于 1989 年，原标准起草单位：安徽省环境监测中心、中国预防医学科学院环境卫生监测所和安徽省芜湖环保监测中心站。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 修订了方法的适用范围；
- 增加了样品的保存方法，修改了缓冲溶液添加量；
- 调整了测定波长；
- 增加了低浓度校准曲线，降低了测定地表水游离氯和总氯的方法检出限；
- 增加了注意事项条款；
- 增加了游离氯和总氯的现场测定方法。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1989 年 12 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB 11898—89)废止。

本标准的附录 A 和附录 B 为规范性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、鞍山市环境监测中心、营口市环境监测中心、沈阳市环境监测中心和锦州市环境监测中心。

本标准环境保护部 2010 年 9 月 20 日批准。

本标准自 2010 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 游离氯和总氯的测定

## *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

警告：汞盐属剧毒化学品，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。检测后的废液应做妥善的安全处理。

### 1 适用范围

本标准规定了测定水中游离氯和总氯的分光光度法。

本标准适用于地表水、工业废水、医疗废水、生活污水、中水和污水再生的景观用水中的游离氯和总氯的测定。本标准不适用于测定较混浊或色度较高的水样。

对于高浓度样品，采用 10 mm 比色皿，本方法的检出限（以  $\text{Cl}_2$  计）为 0.03 mg/L，测定范围（以  $\text{Cl}_2$  计）为 0.12~1.50 mg/L。对于低浓度样品，采用 50 mm 比色皿，本方法的检出限（以  $\text{Cl}_2$  计）为 0.004 mg/L，测定范围（以  $\text{Cl}_2$  计）为 0.016~0.20 mg/L。

对于游离氯或总氯浓度高于方法测定上限的样品，可适当稀释后进行测定。

现场测定水中游离氯和总氯按照附录 A 执行。

### 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 5750.10 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标

GB/T 5750.11 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**游离氯** free chlorine

指以次氯酸、次氯酸盐离子和溶解的单质氯形式存在的氯。

#### 3.2

**化合氯** combined chlorine

指以氯胺和有机氯胺形式存在的氯。

#### 3.3

**总氯** total chlorine

指以“游离氯”或“化合氯”，或两者共存形式存在的氯。

#### 3.4

**氯胺** chloramines

指按本方法测定的氨的一、二或三个氢原子被氯原子取代的衍生物（如一氯胺，二氯胺，三氯化氮）和有机氮化合物的氯化衍生物。

游离氯和总氯的组成见表 1。

表 1 名词及其组成

名词		组成
游离氯（游离余氯）	活性游离氯	单质氯、次氯酸
	潜在游离氯	次氯酸盐
总氯（总余氯）		单质氯、次氯酸、次氯酸盐、氯胺

## 4 方法原理

### 4.1 游离氯测定

在 pH 为 6.2~6.5 条件下，游离氯直接与 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺（DPD）发生反应，生成红色化合物，于 515 nm 波长处测定其吸光度。

由于游离氯标准溶液不稳定且不易获得，本标准以碘分子或  $[I_3]^-$  代替游离氯做校准曲线。以碘酸钾为基准，在酸性条件下与碘化钾发生如下反应： $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$ ， $I_2 + I^- = [I_3]^-$ ，生成的碘分子或  $[I_3]^-$  与 DPD 发生显色反应，碘分子与氯分子的物质的量的比例关系为 1:1。

### 4.2 总氯测定

在 pH 为 6.2~6.5 条件下，存在过量碘化钾时，单质氯、次氯酸、次氯酸盐和氯胺与 DPD 反应生成红色化合物，于 515 nm 波长处测定其吸光度，测定总氯。

## 5 干扰和消除

### 5.1 其他氯化物的干扰

二氧化氯对游离氯和总氯的测定产生干扰，亚氯酸盐对总氯的测定产生干扰。二氧化氯和亚氯酸盐可通过测定其浓度加以校正，其测定方法参见 GB/T 5750.11 和 GB/T 5750.10。

高浓度的一氯胺对游离氯的测定产生干扰。可以通过加亚砷酸钠溶液（6.13）或硫代乙酰胺溶液（6.13）消除一氯胺的干扰，一氯胺的测定按照附录 B 执行。

### 5.2 氧化锰和六价铬的干扰

氧化锰和六价铬会对测定产生干扰。通过测定氧化锰和六价铬的浓度可消除干扰，其测定方法见 9.2。

### 5.3 其他氧化物的干扰

本方法在以下氧化剂存在的情况下有干扰：溴、碘、溴胺、碘胺、臭氧、过氧化氢、铬酸盐、氧化锰、六价铬、亚硝酸根、铜离子（ $Cu^{2+}$ ）和铁离子（ $Fe^{3+}$ ）。其中  $Cu^{2+}$ （ $<8\text{ mg/L}$ ）和  $Fe^{3+}$ （ $<20\text{ mg/L}$ ）的干扰可通过缓冲溶液和 DPD 溶液中的  $Na_2$ -EDTA 掩蔽，其他氧化物干扰加亚砷酸钠溶液（6.13）或硫代乙酰胺溶液（6.13）消除。铬酸盐的干扰可通过加入氯化钡消除。

## 6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

6.1 实验用水：为不含氯和还原性物质的去离子水或二次蒸馏水，实验用水需通过检验方能使用。

检验方法：向第一个 250 ml 锥形瓶中加入 100 ml 待测水和 1.0 g 碘化钾（6.3），混匀。1 min 后，加入 5.0 ml 磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 5.0 ml DPD 溶液（6.12）；再向第二个 250 ml 锥形瓶中加入 100 ml 待测水和 2 滴次氯酸钠溶液（6.4）。2 min 后，加入 5.0 ml 磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 5.0 ml DPD 溶液（6.12）。

第一个瓶中不显色，第二个瓶中应显粉红色。否则需将实验用水经活性炭柱处理使之脱氯，并按上述步骤检验其质量，直至合格后方可使用。

6.2 浓硫酸： $\rho=1.84$  g/ml。

6.3 碘化钾（KI）：晶体。

6.4 次氯酸钠溶液： $\rho(\text{Cl}_2)\approx 0.1$  g/L

由次氯酸钠浓溶液（商品名，安替福民）稀释而成。

6.5 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0$  mol/L

于 800 ml 水（6.1）中，在不断搅拌下小心加入 54.0 ml 浓硫酸（6.2），冷却后将溶液移入 1 000 ml 容量瓶中，加水（6.1）至标线，混匀。

6.6 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=2.0$  mol/L

称取 80.0 g 氢氧化钠，溶解于 800 ml 水（6.1）中，待溶液冷却后移入 1 000 ml 容量瓶，加水（6.1）至标线，混匀。

6.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1.0$  mol/L

称取 40.0 g 氢氧化钠，溶解于 500 ml 水（6.1）中，待溶液冷却后移入 1 000 ml 容量瓶，加水（6.1）至标线，混匀。

6.8 碘酸钾标准贮备液： $\rho(\text{KIO}_3)=1.006$  g/L

称取优级纯碘酸钾（预先在 120~140℃ 下烘干 2 h）1.006 g，溶解于水（6.1）中，移入 1 000 ml 容量瓶，加水（6.1）至标线，混匀。

6.9 碘酸钾标准使用液 I： $\rho(\text{KIO}_3)=10.06$  mg/L

吸取 10.00 ml 碘酸钾标准贮备液（6.8）于 1 000 ml 棕色容量瓶中，加入约 1 g 碘化钾（6.3），加水（6.1）至标线，混匀。临用现配。1.00 ml 标准使用液中含 10.06  $\mu\text{g}$   $\text{KIO}_3$ ，相当于 0.141  $\mu\text{mol}$ （10.0  $\mu\text{g}$ ） $\text{Cl}_2$ 。

6.10 碘酸钾标准使用液 II： $\rho(\text{KIO}_3)=1.006$  mg/L

吸取 10.00 ml 碘酸钾标准使用液 I（6.9）于 100 ml 棕色容量瓶中，加水（6.1）至标线，混匀。临用现配。1.00 ml 标准使用液中含 1.006  $\mu\text{g}$   $\text{KIO}_3$ ，相当于 0.014  $\mu\text{mol}$ （1.0  $\mu\text{g}$ ） $\text{Cl}_2$ 。

6.11 磷酸盐缓冲溶液： $\text{pH}=6.5$

称取 24.0 g 无水磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ）或 60.5 g 十二水合磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ），以及 46.0 g 磷酸二氢钾（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ），依次溶于水中，加入 100 ml 浓度为 8.0 g/L 的二水合 EDTA 二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶液或 0.8 g EDTA 二钠固体，转移至 1 000 ml 容量瓶中，加水（6.1）至标线，混匀。必要时，可加入 0.020 g 氯化汞以防止霉菌繁殖及试剂内痕量碘化物对游离氯检验的干扰。

6.12 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐（DPD）溶液： $\rho[\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]=1.1$  g/L

将 2.0 ml 硫酸（6.2）和 25 ml 浓度为 8.0 g/L 的二水合 EDTA 二钠溶液或 0.2 g EDTA 二钠固体，加入 250 ml 水（6.1）中配制成混合溶液。将 1.1 g 无水 DPD 硫酸盐或 1.5 g 五水合物，加入上述混合溶液中，转移至 1 000 ml 棕色容量瓶中，加水（6.1）至标线，混匀。溶液装在棕色试剂瓶内，4℃ 保存。若溶液长时间放置后变色，应重新配制。

注：也可用 1.1 g DPD 草酸盐或 1.0 g DPD 盐酸盐代替 DPD 硫酸盐。

6.13 亚砷酸钠溶液或硫代乙酰胺溶液： $\rho(\text{NaAsO}_2)=2.0$  g/L， $\rho(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)=2.5$  g/L。



## 7 仪器和设备

7.1 可见分光光度计：并配有 10 mm 和 50 mm 比色皿。

7.2 天平：精度分别为 0.1 g 和 0.1 mg。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

注：实验中的玻璃器皿需在次氯酸钠溶液（6.4）中浸泡 1 h，然后用水（6.1）充分漂洗。

## 8 样品

### 8.1 样品采集

游离氯和总氯不稳定，样品应尽量现场测定，现场测定方法见附录 A。如样品不能现场测定，则需对样品加入固定剂保存。可预先加入采样体积 1% 的 NaOH 溶液（6.6）到棕色玻璃瓶中，采集水样使其充满采样瓶，立即加盖塞紧并密封，避免水样接触空气。若样品呈酸性，应加大 NaOH 溶液的加入量，确保水样 pH 大于 12。

### 8.2 样品保存

水样用冷藏箱运送，在实验室内 4℃、避光条件下保存，5 d 内测定。

## 9 分析步骤

### 9.1 校准曲线的绘制

#### 9.1.1 高浓度样品的校准曲线绘制

分别吸取 0.00、1.00、2.00、3.00、5.00、10.0 和 15.0 ml 碘酸钾标准使用液 I（6.9）于 100 ml 容量瓶中，加适量（约 50 ml）水（6.1）。向各容量瓶中加入 1.0 ml 硫酸溶液（6.5）。1 min 后，向各容量瓶中加入 1 ml NaOH 溶液（6.7），用水（6.1）稀释至标线。各容量瓶中氯质量浓度  $\rho(\text{Cl}_2)$  分别为 0.00、0.10、0.20、0.30、0.50、1.00 和 1.50 mg/L。

在 250 ml 锥形瓶中各加入 15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 5.0 ml DPD 溶液（6.12），于 1 min 内将上述标准系列溶液加入锥形瓶中，混匀后，于波长 515 nm 处，用 10 mm 比色皿测定各溶液的吸光度，于 60 min 内完成比色分析。

以零浓度校正吸光度值为纵坐标，以其对应的氯质量浓度  $\rho(\text{Cl}_2)$  为横坐标，绘制校准曲线。

#### 9.1.2 低浓度样品的校准曲线绘制

分别吸取 0.00、2.00、4.00、8.00、12.0、16.0 和 20.0 ml 碘酸钾标准使用液 II（6.10）于 100 ml 容量瓶中，加适量（约 50 ml）水（6.1）。向各容量瓶中加入 1.0 ml 硫酸溶液（6.5）。1 min 后，向各容量瓶中加入 1 ml NaOH 溶液（6.7），用水（6.1）稀释至标线。各容量瓶中氯质量浓度  $\rho(\text{Cl}_2)$  分别为 0.00、0.02、0.04、0.08、0.12、0.16 和 0.20 mg/L。

在 250 ml 锥形瓶中各加入 15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 1.0 ml DPD 溶液（6.12），于 1 min 内将上述标准系列溶液加入锥形瓶中，混匀后，于波长 515 nm 处，用 50 mm 比色皿测定各溶液的吸光度，于 60 min 内完成比色分析。

以零浓度校正吸光度值为纵坐标，以其对应的氯质量浓度  $\rho(\text{Cl}_2)$  为横坐标，绘制校准曲线。

## 9.2 游离氯测定

于 250 ml 锥形瓶中，依次加入 15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液（6.11）、5.0 ml DPD 溶液（6.12）和 100 ml 水样（或稀释后的水样），在与绘制校准曲线相同条件下测定吸光度。用空白校正后的吸光度值计算质量浓度  $\rho_1$ 。

对于含有氧化锰和六价铬的试样可通过测定两者含量消除其干扰。取 100 ml 试样于 250 ml 锥形瓶中，加 1.0 ml 亚砷酸钠溶液（6.13）或硫代乙酰胺溶液（6.13），混匀。再加入 15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 5.0 ml DPD 溶液（6.12），测定吸光度，记录质量浓度  $\rho_3$ ，相当于氧化锰和六价铬的干扰。若水样需稀释，应测定稀释后样品的氧化锰和六价铬干扰。

注：进行低浓度样品游离氯测定时，应加入 1.0 ml DPD 溶液（6.12）。

## 9.3 总氯测定

在 250 ml 锥形瓶中，依次加入 15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液（6.11）、5.0 ml DPD 溶液（6.12）、100 ml 水样（或稀释后的水样）和 1.0 g 碘化钾（6.3），混匀。在与绘制校准曲线相同条件下测定吸光度。用空白校正后的吸光度值计算质量浓度  $\rho_2$ 。

对于含有氧化锰和六价铬的试样可通过测定其含量消除干扰，其测定方法见 9.2。

注：进行低浓度样品总氯测定时，应加入 1.0 ml DPD 溶液（6.12）。

## 9.4 空白试验

用水（6.1）代替试样，按照 9.2 和 9.3 进行测定。空白试样应与样品同批测定。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 游离氯的计算

游离氯的质量浓度  $\rho(\text{Cl}_2)$  按式（1）进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = (\rho_1 - \rho_3) \times f \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{Cl}_2)$ ——水样中游离氯的质量浓度（以  $\text{Cl}_2$  计），mg/L；

$\rho_1$ ——试样中游离氯的质量浓度（以  $\text{Cl}_2$  计），mg/L；

$\rho_3$ ——测定氧化锰和六价铬干扰时相当于氯的质量浓度，mg/L，若不存在氧化锰和六价铬，

$\rho_3 = 0$  mg/L；

$f$ ——水样稀释比。

### 10.2 总氯的计算

总氯浓度  $\rho(\text{Cl}_2)$  按式（2）进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = (\rho_2 - \rho_3) \times f \quad (2)$$

式中： $\rho(\text{Cl}_2)$ ——水样中总氯的质量浓度（以  $\text{Cl}_2$  计），mg/L；

$\rho_2$ ——试样中总氯的质量浓度（以  $\text{Cl}_2$  计），mg/L；

$\rho_3$ ——测定氧化锰和六价铬干扰时相当于氯的质量浓度，mg/L，若不存在氧化锰和六价铬，

$\rho_3 = 0$  mg/L；

$f$ ——水样稀释比。

### 10.3 结果表示

当测定结果小于 0.01 mg/L 时，保留到小数点后三位；大于等于 0.01 mg/L 且小于 10 mg/L 时，保留到小数点后二位；大于等于 10 mg/L 时，保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

5 家实验室对含碘酸钾质量浓度为 0.15、0.76、1.36 mg/L 的统一样品进行了测定：  
实验室内相对标准偏差分别为：8.9%~11.6%，2.5%~3.9%，1.3%~2.2%；  
实验室间相对标准偏差分别为：2.7%，8.7%，0.4%；  
重复性限分别为：0.05 mg/L，0.07 mg/L，0.07 mg/L；  
再现性限分别为：0.05 mg/L，0.07 mg/L，0.06 mg/L。

### 11.2 准确度

5 家实验室对分别来源于自来水、医疗废水和生活污水的 3 个实际样品用次氯酸钠加标测定：  
加标回收率分别为：96.7%~102%，99.4%~104%，98.3%~103%；  
加标回收率最终值分别为：99.2%±4.9%，103%±3.8%，102%±4.0%。  
同一实验室对含碘酸钾质量浓度为 0.02、0.04、0.08 和 0.12 mg/L 的标准溶液平行六次测定，相对标准偏差分别为 11.1%，6.6%，3.8%，2.0%；相对误差分别为 10.0%，10.0%，5.0%，2.5%。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线回归方程的相关系数应大于等于 0.999。

12.2 每批样品应带一个中间校核点，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 15%。

## 13 注意事项

13.1 当样品在现场测定时，若样品过酸、过碱或盐浓度较高，应增加磷酸盐缓冲溶液的加入量，以确保试样的 pH 值在 6.2 至 6.5 之间。测定时，样品应避免强光、振摇和温热。

13.2 若样品需运回实验室分析，对于酸性很强的水样，应增加固定剂 NaOH 溶液的加入量，使样品 pH>12；若样品 NaOH 溶液加入体积大于样品体积的 1%，样品体积应进行校正；对于碱性很强的水样 (pH>12)，则不需加入固定剂，测定时应增加磷酸盐缓冲溶液的加入量，使试样的 pH 值在 6.2 至 6.5 之间；对于加入固定剂的高盐样品，测定时还需调整磷酸盐缓冲溶液的加入量，使试样的 pH 值在 6.2 至 6.5 之间。

13.3 测定游离氯和总氯的玻璃器皿应分开使用，以防止交叉污染。

## 附录 A (规范性附录)

### 水质 游离氯和总氯的测定 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

#### A.1 适用范围

本附录规定了水中的游离氯和总氯的现场测定法。

本方法适用于工业废水、医疗废水、生活污水和中水中游离氯和总氯的测定。

本方法的检出限为 0.04 mg/L，测定下限为 0.16 mg/L。对于游离氯或总氯浓度高于仪器测定范围的样品，可适当稀释后进行测定。

#### A.2 术语和定义

参见本标准 3（术语和定义）。

#### A.3 方法原理

参见本标准 4（方法原理）。

#### A.4 干扰和消除

参见本标准 5（干扰和消除）。

#### A.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

A.5.1 实验用水（不含氯和还原性物质的水）：参见 6.1。

A.5.2 游离氯调零试剂：含有仪器推荐测定样品 1/20 体积的磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 1/20 体积的 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐溶液（6.12）的水（6.1）。如调零试剂长时间使用，其中可加入小于测定样品体积 1/20 的丙酮；如临用现配可不加丙酮。也可使用商品化的调零试剂。

A.5.3 磷酸盐缓冲溶液：参见 6.11，也可使用商品化的产品。

A.5.4 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐（DPD）溶液：参见 6.12，也可使用商品化的产品。

A.5.5 碘化钾溶液： $\rho(\text{KI})=150 \text{ g/L}$

称取碘化钾 15 g，溶于水（6.1）中，移入 100 ml 容量瓶，加水（6.1）至标线，混匀。

#### A.6 仪器和设备

A.6.1 便携式分光光度计：具 515 nm±5 nm 波长，并配有样品杯（管）。

A.6.2 一般实验室常用仪器和设备。

## A.7 分析步骤

### A.7.1 仪器调零

仪器测定时，将加入调零试剂（A.5.2）的空白管插入仪器，进行调零。

### A.7.2 校准曲线的绘制

可使用仪器内置的校准曲线进行样品测定，也可自行配制校准曲线，校准曲线的制备参见本标准 9.1.1。

### A.7.3 游离氯测定

在样品杯或管中加入推荐样品体积 1/20 的磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 1/20 的 DPD 溶液（6.12），然后加入仪器推荐样品体积的试样，混匀后比色测定。也可使用商品化的试剂管。

对于含有氧化锰和六价铬的试样可通过测定其含量消除干扰，其测定方法见本标准 9.2。

### A.7.4 总氯测定

在样品杯或管中加入推荐样品体积 1/20 的磷酸盐缓冲溶液（6.11）和 1/20 的 DPD 溶液（6.12），然后加入仪器推荐样品体积的试样，加入推荐样品体积 1/10 的碘化钾溶液（A.5.5），混匀后比色测定。也可使用商品化的试剂管。

对于含有氧化锰和六价铬的试样可通过测定其含量消除干扰，其测定方法见本标准 9.2。

### A.7.5 空白试验

用调零试剂（A.5.2）代替试样，进行比色测定。空白试样应与样品同批测定。

## A.8 结果计算与表示

可根据仪器的示值或通过校准曲线得出样品浓度。当样品浓度超过测定范围需要进行稀释，或需进行消除氧化锰和六价铬的干扰操作时，结果计算参见本标准 10。

## A.9 精密度和准确度

### A.9.1 精密度

5 家实验室对含碘酸钾质量浓度为 0.50、2.52、4.53 mg/L 的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：6.0%~8.6%，2.5%~3.5%，1.4%~2.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.3%，0.9%，1.0%；

重复性限分别为：0.10 mg/L，0.21 mg/L，0.30 mg/L；

再现性限分别为：0.10 mg/L，0.21 mg/L，0.31 mg/L。

### A.9.2 准确度

5 家实验室对分别来源于自来水、医疗废水和生活污水的 3 个实际样品用次氯酸钠加标测定：

加标回收率分别为：90.2%~107%，92.5%~100%，93.1%~99.5%；

加标回收率最终值分别为： $100\% \pm 13.1\%$ ， $96.5\% \pm 5.5\%$ ， $96.4\% \pm 5.0\%$ 。

#### A.10 质量保证和质量控制

A.10.1 校准曲线回归方程的相关系数应大于等于 0.999。

A.10.2 若自行配制调零试剂和绘制校准曲线，每次试验前应先检验水（6.1）的质量。

A.10.3 每批样品应带一个中间校核点，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 15%。

附录 B  
(规范性附录)

一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的分别测定

B.1 适用范围

本附录规定区分一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的方法。本方法适用范围与游离氯和总氯相同(参见本标准 1)。

B.2 方法原理

在测定游离氯和总氯后,测定另外两个试样:

a) 将其中一个试样,加入到盛有磷酸盐缓冲溶液和 DPD 溶液的锥形瓶,再加入少量碘化钾,反应局限于游离氯和化合氯中的一氯胺;

b) 在另一个试样中,先加入少量碘化钾,再加入磷酸盐缓冲溶液和 DPD 溶液。此时,游离氯、化合氯中的一氯胺及 50%三氯化氮发生反应。

化合氯中的二氯胺在上述两种情况下都不反应。分别计算化合氯中一氯胺、二氯胺和三氯化氮的浓度。

B.3 试剂和材料

参见本标准 6 中(试剂和材料)和以下试剂:

碘化钾溶液,  $\rho(\text{KI})=5 \text{ g/L}$ 。临用现配,装在棕色瓶中。

B.4 仪器和设备

参见本标准 7。

B.5 分析步骤

B.5.1 游离氯和化合氯中一氯胺的测定

向 250 ml 锥形瓶中,依次加入 15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液(6.11)、5.0 ml DPD 溶液(6.12)和 100 ml 试样,并加入 2 滴(约 0.1 ml)碘化钾溶液(B.3)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5 mg),混匀,立即用与测定校准曲线相同的条件(9.1)测定溶液的吸光度,记录浓度 $\rho_4$ 。高浓度样品应稀释后测定。

B.5.2 游离氯、化合氯中一氯胺和 50%三氯化氮的测定

向 250 ml 烧杯中,依次加入 100 ml 试样,2 滴(约 0.1 ml)碘化钾溶液(B.3)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5 mg),混匀。在加入 15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液(6.11)和 5.0 ml DPD(6.12)的 250 ml 锥形瓶中,于 1 min 内加入上述混匀后的溶液,倒入比色皿,测定其吸光度,记录浓度 $\rho_5$ 。高浓度样品应稀

释后测定。

## B.6 结果计算与表示

### B.6.1 一氯胺的计算

化合氯中一氯胺质量浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ 按照式 (B.1) 进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = (\rho_4 - \rho_1) \times f \quad (\text{B.1})$$

式中： $\rho_4$ ——在测定 (B.5.1) 中所得氯的质量浓度 (以  $\text{Cl}_2$  计)，mg/L；  
 $\rho_1$ ——试样中游离氯的质量浓度 (以  $\text{Cl}_2$  计)，mg/L；  
 $f$ ——水样稀释比。

### B.6.2 二氯胺的计算

化合氯中二氯胺质量浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ 按式 (B.2) 进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = (\rho_2 + \rho_4 - 2\rho_5) \times f \quad (\text{B.2})$$

式中： $\rho_2$ ——试样中总氯的质量浓度 (以  $\text{Cl}_2$  计)，mg/L；  
 $\rho_4$ ——在测定 (B.5.1) 中所得氯的质量浓度 (以  $\text{Cl}_2$  计)，mg/L；  
 $\rho_5$ ——在测定 (B.5.2) 中所得氯的质量浓度 (以  $\text{Cl}_2$  计)，mg/L；  
 $f$ ——水样稀释比。

### B.6.3 三氯化氮的计算

化合氯中三氯化氮浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ ，按式 (B.3) 进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = 2(\rho_3 - \rho_4) \times f \quad (\text{B.3})$$

式中： $\rho_4$ ——在测定 (B.5.1) 中所得氯的质量浓度 (以  $\text{Cl}_2$  计)，mg/L；  
 $\rho_3$ ——在测定 (B.5.2) 中所得氯的质量浓度 (以  $\text{Cl}_2$  计)，mg/L；  
 $f$ ——水样稀释比。

---