

水质 游离氯和总氯的测定 电化学法

2020-12-16 发布

2021-01-15 实施

目 次

前言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	1
5 试验条件.....	2
6 试剂或材料.....	3
7 仪器.....	3
8 样品.....	3
9 试验步骤.....	4
10 试验数据处理.....	4
11 精密度与测量不确定度.....	4
12 质量保证与控制.....	5
13 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录） 方法的精密度及准确度.....	7
附录 B（资料性附录） 二氧化氯吹脱装置和方式.....	8

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由黑龙江省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、英国百灵达有限公司。

本标准验证单位：黑龙江省生态环境监测中心，黑龙江省肇源生态环境监测中心，黑龙江省三江生态环境监测中心，黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心，黑龙江省牡丹江生态环境监测中心，黑龙江省绥化生态环境监测中心。

本标准起草人：白昕、马倩、石野、陈莹、王昊阳、张佳雨、刘洋、冯钢。

水质 游离氯和总氯的测定 电化学法

1 适用范围

本标准规定了利用电化学原理测定水中游离氯和总氯的方法。

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游离氯和总氯的测定。

本标准的方法检出限为游离氯和总氯： 0.02 mg/L （以 Cl_2 计），测定下限为游离氯和总氯： 0.08 mg/L （以 Cl_2 计）。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.11 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标

HJ 585 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 586 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

文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 游离氯

以次氯酸、次氯酸根离子和溶解态的单质氯形式存在的氯。

3.2 化合氯

以氯胺和有机氯胺形式存在的氯。氯胺指氨的一、二或三个氢原子被氯原子取代的产物（即一氯胺、二氯胺和三氯化氮）；有机氯胺指有机氮化合物的氯化产物。

3.3 总氯

以游离氯或化合氯，或两者共存形式存在的氯。

4 原理

工作电极组包含两根工作电极，分别用于游离氯和总氯的检测。游离氯电极涂有四甲基联苯胺，在施加固定电压后，游离氯在工作电极表面发生还原反应，获得电子并产生电流；总氯工作电极上涂有碘化钾，促使化合氯同样加入还原反应，获得电子并产生电流。

测定时，将工作电极组插入待测水样中，通过稳压器向工作电极施加固定工作电压，并实时记录

由此产生的电流-通电时间关系。产生的电流强度与水样中的游离氯和总氯的浓度成比例，符合公式（1）：

$$C_0 = \frac{i_t \pi^{1/2} F^{3/2}}{nFA D_0^{1/2}} \cdot K \quad (1)$$

式中：

- C_0 ——待测水样中目标物的浓度，mg/L(以 Cl_2 计)；
- i_t —— 极限电流强度，A；
- t —— 通电时间，s；
- n —— 还原反应中转移的电子数；
- F —— 法拉第常数，96485 C/mol；
- D_0 —— 待测样品中余氯的扩散系数， cm^2/s ；
- K —— 与化学反应速率常数有关的内置浓度转换系数；
- A —— 工作电极表面积， cm^2 ；
- π —— 圆周率，为一常数。

5 试验条件

5.1 二氧化氯干扰

二氧化氯会在工作电极表面发生与氯类似的还原反应，对氯检测产生干扰。

二氧化氯本身具有较强挥发性，可通过向水中空气吹脱 5 min 去除，具体吹脱方式见附录 B。也可通过测定二氧化氯浓度进行校正，参见 GB/T 5750.11 中二氧化氯的测定方法。

5.2 pH 干扰

水样检测时可接受 pH 范围为 4~9，pH 过高或过低均会对检测造成影响。

6 试剂或材料

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 试验用水：

实验用水为无目标物的纯水。

6.2 标准溶液

可根据需要，由有证标准溶液配制。配制的溶液，应用 HJ 585 方法进行浓度标定。

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

称取 80 g 氢氧化钠，溶解于 500 ml 水（6.1）中，待溶液冷却后移入 1000 ml 容量瓶，加水（6.1）至标线，混匀。

7 仪器

7.1 便携式电化学氯分析仪

7.1.1 组成

便携式电化学氯分析仪（以下简称“仪器”）一般包括：分析仪、供电装置、样品测量杯、数据传输线等。

7.1.2 工作电极组

包含游离氯工作电极、总氯工作电极、参比电极和对电极。

7.1.3 性能要求

仪器应满足以下要求：

a) 工作环境：

环境温度，0℃~50℃；环境湿度，≤90%。

b) 仪器应有温度补偿功能。

c) 准确性性能：

游离氯：≤±0.05 mg/L，10±0.05 mg/L（20℃）；≤±2 mg/L，20±2 mg/L（10℃）。

总氯：≤±0.5 mg/L，10±0.5 mg/L（20℃）；≤±10 mg/L，200±10 mg/L（10℃）。

8 样品

8.1 样品要求

水样的浊度和色度对测定无任何影响，可直接测定。样品温度应处于2℃~35℃之间。

8.2 样品采集

游离氯和总氯不稳定，水样应尽量现场测定。如水样不能现场测定，则需预先加入采样体积1%的NaOH溶液（6.3）到棕色玻璃瓶中，采集水样使其充满采样瓶，立即密封，避免水样接触空气。若水样呈酸性，应加大NaOH溶液（6.3）的加入量，确保水样pH>12。

8.3 样品保存

水样在4℃、避光条件下保存，5 d内测定。

9 试验步骤

9.1 分析前，正确连接工作电极组和测量仪，进行仪器性能检查。

9.2 测试空白水样，测定值应小于方法检出限。

9.2 将水样 pH 调至 4~9，用水样润洗测量杯，再量取水样至刻度线。

9.3 在仪器上选择游离氯和总氯测量项目，将工作电极组（7.1.2）插入水样，待稳定后读数。

9.4 完成测定后，丢弃水样并清洗测量杯，关机断电，结束测定。

注：如果水样浓度超出仪器量程，应对水样稀释后再测定。

10 试验数据处理

10.1 游离氯和总氯浓度计算

游离氯和总氯浓度，由仪器显示屏直接读取实测结果(以Cl₂计)。如果水样测定前进行了稀释，游离氯和总氯浓度应为直接读取实测结果乘以稀释倍数。

10.2 化合氯浓度计算

化合氯浓度按公式(2)计算：

$$C_3 = C_2 - C_1 \quad (2)$$

C₃—— 水样中的化合氯浓度，mg/L(以 Cl₂ 计)；

C₂ —— 水样中的总氯浓度，mg/L(以 Cl₂ 计)；

C₁ —— 水样中的游离氯浓度，mg/L(以 Cl₂ 计)。

10.3 结果表示

测定结果小数位数和方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度与测量不确定度

11.1 方法精密度

六家实验室对加标量分别为0.50 mg/L和10.0 mg/L的空白加标水样进行精密度实验，目标物的实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~13%，2.2%~9.0%；实验室间相对标准偏差分别为：15%~17%，8.9%~9.0%；重复性限范围分别为：0.10 mg/L~0.11 mg/L，1.19 mg/L~1.28 mg/L；再现性限范围分别为：0.23 mg/L~0.24 mg/L，2.65 mg/L~2.75 mg/L。

六家实验室对加标量为0.50 mg/L的地表水和自来水两种实际加标水样进行精密度实验，目标物的实验室内相对标准偏差分别为：3.6%~11%，3.5%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：15%~16%，12%~15%；重复性限范围分别为：0.08 mg/L~0.09 mg/L，0.13 mg/L~0.18 mg/L；再现性限范围分别为：0.22 mg/L~0.23 mg/L，0.32 mg/L~0.33 mg/L。

数据详见附录 A。

11.2 方法准确度

六家实验室对加标量分别为0.50 mg/L和10.0 mg/L的空白加标水样进行准确度实验，加标回收率范围分别为：74.0%~120%，85.8%~112%。

六家实验室对加标量为0.50 mg/L的地表水和自来水两种实际加标水样进行准确度实验，地表水的加标回收率范围为72.3%~114%，自来水的加标回收率范围为75.0%~116%。

数据详见附录 A。

12 质量保证与控制

12.1 校准

水样测试分析前，对仪器进行仪器性能检查，检查结果应符合仪器厂商的仪器性能要求。

如采用一次性电极进行水样测定时，应随机抽取两片同一批号的一次性电极测定已知浓度的标准溶液（6.2），两次测定结果相对偏差在5%以内。

每批样品（少于20个样品/批）测定前用已知浓度的标准样品（6.2）进行仪器校准，仪器测定浓度与标定浓度间的相对误差应小于20%。否则，应查找原因，重新校准。

12.2 空白测定

每批样品（少于20个样品/批）应至少测定一个空白水样，目标物浓度应小于方法检出限。

12.3 平行样测定

每批样品（少于20个样品/批）至少测定10%的平行样。两次平行测定结果相对偏差小于等于30%。

12.4 加标样测定

每批样品（少于20个样品/批）可测定5%的实际加标样品。实际加标样品的回收率应在70%~120%。

13 注意事项

13.1 仪器使用前，应检查电极连接插槽，确保没有水或污渍，并且电池电量不低于满电量的10%。

13.2 若待测水样经过NaOH固化，则在检测前需先调节pH至4~9。

13.3 测量完毕后应立即丢弃水样，不可留于仪器内。

13.4 仪器不使用时，应断开与工作电极的连接，并收入防护箱中置于干燥凉爽处存放。

13.5 如测定样品涉及“新冠疫情”，则应按疫情样品规范进行妥善处理，涉及人员按相关规范进行安全防护。

附 录 A
(资料性附录)
方法的精密度及准确度

表A.1 方法的精密度及准确度

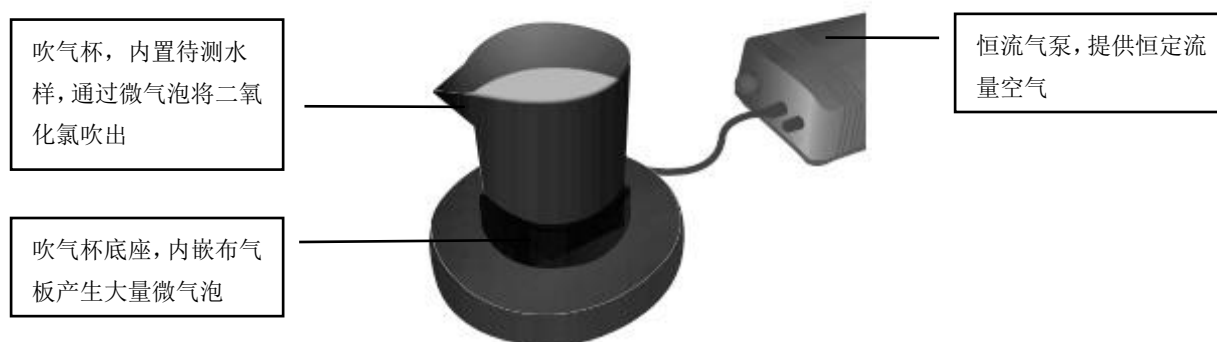
目标物		加标 浓度 (mg/L)	实际 含量 (mg/L)	测试 含量 (mg/L)	实验室 内 RSD (%)	实验室 间 RSD (%)	重复 性限 (mg/L)	再现 性限 (mg/L)	回收率 均值 (%)	加标回收率 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
空白 样品	游离氯	0.50	ND	0.47	4.8~13	17	0.10	0.24	93.9	93.9± 31
		10.0	ND	9.71	2.2~8.5	8.9	1.19	2.65	97.1	97.1± 17
	总氯	0.50	ND	0.49	4.9~12	15	0.11	0.23	98.7	98.7± 30
		10.0	ND	10.0	2.4~9.0	9.0	1.28	2.75	99.7	99.7± 18
地表 水	游离氯	0.50	ND	0.46	5.3~11	16	0.09	0.23	92.4	92.4± 30
	总氯	0.50	ND	0.49	3.6~11	15	0.08	0.22	98.3	98.3± 29
自来 水	游离氯	0.50	0.25	0.70	4.2~10	15	0.13	0.33	90.2	90.2± 26
	总氯	0.50	0.31	0.80	3.5~11	12	0.18	0.32	97.3	97.3± 24

注：ND表示未检出目标物

附 录 B
(资料性附录)
二氧化氯吹脱装置和方式

B.1 吹脱装置

可采用商品化的空气吹脱装置进行吹脱处理，装置示意图见图B.1：



图B.1 二氧化氯吹脱装置示意图

布气板可采用多孔高密度聚乙烯材质，平均孔径为 $25\ \mu\text{m}$ ~ $35\ \mu\text{m}$ ，孔隙率25%左右。布气板与恒流气泵相连，气泵以 $2.5\ \text{L}/\text{min}$ 流速将空气泵入。空气经过布气板后被分散成大量微气泡并进入吹气杯中，微气泡可有效提高吹脱效率，促使二氧化氯气体从水样中吹出。

其它类型具有等效吹气、曝气功能的吹脱装置均可采用。

B.2 吹脱方式

将吹脱装置连接好。量取 $50\ \text{ml}$ 待测水样并倒入吹气杯中，调整气泵流量后开始吹气。当二氧化氯浓度低于 $1\ \text{mg}/\text{L}$ 时，可将吹气时间控制在 $1\ \text{min}$ 。当二氧化氯浓度较高时，可适当延长吹气时间至 $5\ \text{min}$ 。