

第3部分

卫生学实习

实习 14 大气的采样方法

采集大气中污染物样品或受污染空气样品的过程称为大气采样。大气采集方式一般分两大类：直接采样法和浓缩采样法。直接采样法适用于大气中被测物质浓度较高或者所用的检测手段非常灵敏的情况，此时直接采集少量气体就可以满足分析测试的要求。用直接法采样测得的样品结果能够反映大气污染物瞬时浓度或者短时间内的平均浓度。而浓缩采样法多用于大气中污染物的浓度较低，直接取样不能满足分析测试要求，需要将大气中的污染物进行浓缩，才能满足监测方法的要求。因为浓缩采样所需时间较长，所得分析结果一般能反映大气污染物在浓缩采样时间内的平均浓度。根据检测污染物的种类和性质、浓度高低以及检测方法的要求，正确选择符合要求的、科学的、可靠的、高效率的采样方法，进行大气样品的采集。

【实习目的】

- (1) 掌握常见的大气污染物的采样方法，正确操作使用采样设备；
- (2) 熟悉大气采样时的注意事项，能根据所测项目正确选择采样方法；
- (3) 了解空气采样质量保证的重要性，了解不同采样方法的原理、优缺点和适宜范围。

【实习内容】

一、大气中有害物质的存在状态

1. 气态和蒸汽态

以分子形式分散在大气中的有害物质称为气态或蒸汽态物质。常温下呈气态的有 CO 、 SO_2 、 SO_3 、 NO_x 、 Cl_2 、 H_2S 、 HF 、 HCl 、 NH_3 、PAN、醛、酮等，常温下汞、苯呈液态，碘是固体，易挥发、蒸发到大气中。这类物质的特点如下所述：

- (1) 以单分子存在，与空气分子随意混合，随大气的流动而流动。
- (2) 在大气中的扩散状况取决于相对密度。相对密度小的向上漂浮，反之则向下沉降。

2. 气溶胶

有害物质以固体微粒或液体微滴分散于空气中的分散系称为气溶胶。气溶胶粒径多在 $0.01\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ，是一个复杂的非均匀体系。根据所含成分不同可分为：雾（液态）、烟（固

态)、尘(固态)。尘是固态物质机械粉碎或爆破时产生的微粒,能长期悬浮于空气中。

根据颗粒物在重力作用下的沉降特性,可将尘分为两大类:

(1) 降尘,是指自然降落于地面的空气颗粒物,粒径多在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上,如水泥粉尘、金属粉尘、飞尘等,一般颗粒大,相对密度也大,在重力作用下,易沉降,危害性相对较小。

(2) 飘尘,是指悬浮在空气中的空气动力学当量直径 $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物,可长期漂浮在大气中,具有胶体性质。易随呼吸进入人体,危害健康,因此也称为可吸入颗粒物(IP或 PM_{10}),通常所说的烟、雾、尘均是用来描述飘尘存在形式的。

二、大气中有害物质浓度的表示方法

1. 质量体积浓度法

这是最常用的方法,适用于各种状态的物质,通常表示为 mg/m^3 或 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2. 体积分数法

用 mL/m^3 (或ppm)表示,该法只适用于气态和蒸汽态的物质。

当有害物质为气态或蒸汽态时,质量体积浓度和体积分数可以互相换算。体积分数(10^{-6} , 1 ppm)与质量体积浓度单位($1\text{ mg}/\text{m}^3$)的换算公式为:

体积分数(10^{-6} , 1 ppm) = $[22.4 \times \text{质量体积浓度}(1\text{ mg}/\text{m}^3)] / \text{分子质量}$

质量体积浓度($1\text{ mg}/\text{m}^3$) = $M_r/22.4 \cdot \text{体积分数}(10^{-6}, 1\text{ ppm}) \cdot [273/(273+T)] \times (1\text{ p}/101\text{ 325})$

式中: M_r ——被测物质的分子质量(g); T ——气温; p ——气压;22.4——摩尔体积。

3. 颗粒物

一般用 mg/m^3 、 $\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{月})$ 、颗粒数/ cm^3 表示颗粒物浓度。

三、空气样品的采集

空气中的有害物质,大多数来源于燃料燃烧以及交通工具所排放的废气及烟尘。空气中有害物质存在状态由它本身的理化性质、生产过程和环境状况决定。有的以气态或蒸气存在,有的以气溶胶(雾、烟、尘)存在,有的以多种状态存在。存在状态不同,采样方法各不相同。另外还要根据浓度、现场气象条件、采样目的、测定方法及其灵敏度选定采样点、采样方法、采样时间、采样频度和采样数量等。空气样品的采集方法主要有集气法和富集法两大类。

1. 集气法

此法适用于空气中被测物质浓度较高或测定方法灵敏度较高,只需采集少量气体($<1\text{ L}$)就足够做分析用时。方法是玻璃容器或大注射器、橡皮球胆、塑料铝箔复合膜袋以真空吸取或置换、充气的原理收集,但必须注意待测物质的渗透、吸附等化学特性。该采样方法所得测定结果为待测物质的瞬间浓度,本法亦不适用气溶胶样品的采集。

2. 富集法

由于空气中待测物质浓度一般都较低,为了使所采集样品中的待测物质能达到分析所需的适宜浓度,需将大量空气通过收集器吸收或吸附、阻留待测物质,从而达到分离和富集的效果。此法所得测定结果是采样时间内待测物质的平均浓度。根据收集器的不同,富集法又

可分为液体吸收法、固体吸附法、冷冻浓缩法、静电沉降法和个体计量器法等,最常用的是前两种。

1) 液体吸收法 是用吸收液采集气态、蒸汽态和某些气溶胶等被测物质。方法是:让空气通过吸收液,将待测物质迅速溶解或经化学反应溶于其中。吸收液主要通过有害物质和所用分析方法选定。常用的吸收液有水、水溶液和有机溶剂。液体吸收法的缺点是:携带不便;吸收效率不够高;用有机溶剂吸收时,容易挥发而造成损失和污染环境。

2) 固体吸附法 固体吸附剂主要有颗粒状吸附剂、纤维状滤料和筛孔状滤料三种。其中以颗粒状吸附剂最为常用,常用活性炭、硅胶和高分子多孔微球等。此法具有携带方便、吸收效率高、采样量大、易保存等优点。

3) 其他

(1) 自然积集法:利用物质的自然重力、空气动力和浓度差扩散作用采集大气中的被测物质,如测定自然降尘量、硫酸盐化速率、氟化物等大气样品的采集。

(2) 低温冷凝法:原理是借制冷剂的制冷作用使空气中某些低沸点气态物质被冷凝成液态物质,以达到浓缩的目的。适用于大气中某些沸点较低的气态污染物质,如烯烃类、醛类等。

四、采样仪器

工艺流程:空气→收集器→流量计→抽气动力→排气。

1. 收集器

气泡吸收管、多孔玻板吸收管、可吸入颗粒采样器。

2. 流量计

转子流量计(可用皂膜流量计校准)。

3. 抽气动力

大气采样器、粉尘采样器、注射器等。

五、采气量及采气时间

根据测定方法的最低检出限值和空气中有害物质的含量而定。一般一次采样时间为15 min,现场浓度高时,最短不小于5 min,浓度低时,要增加采样时间,最长不超过60 min。

【示教内容】 现场空气采样及注意事项。

1. 注意事项

- (1) 室外设点应避开树木和建筑物的遮挡,以及局部污染源的影响;
- (2) 室内采样距墙壁应大于1 m,一般也应离门窗一定距离;
- (3) 采样高度为呼吸带水平(1.5 m)。

2. 采样记录

风向、风速、气压、气湿、气温和采样起止时间、采样流速、采样地点、高度、现场情况以及有无尘土、可见烟雾、特殊气味等。

3. 结果分析

将样品带回实验室进行检验,一定要注意分析检验方法应该是国家统一的污染物监测方法,结果出来以后,要对结果进行核查、整理、分析并做出评价。

(崔 琰)

实习 15 大气中二氧化硫的测定

二氧化硫(SO_2)是大气中最常见的污染物之一。 SO_2 对人的呼吸器官和眼具有刺激作用,吸入高浓度 SO_2 可发生喉头水肿和支气管炎。长期吸入 SO_2 会发生慢性中毒,不仅使呼吸道疾病加重,而且对肝、肾、心脏都有危害。另外,大气中 SO_2 对植物、动物和建筑物都有危害,特别是在大气中经阳光照射以及某些金属粉尘的催化作用,很容易氧化成三氧化硫(SO_3),与空气中水蒸气结合即成硫酸雾,严重腐蚀金属制品及建筑物,并使土壤和江河湖泊日趋酸化。

国家环境质量标准规定,居住区 SO_2 日平均浓度低于 0.15 mg/m^3 ,年平均浓度低于 0.06 mg/m^3 。空气中 SO_2 的测定常用盐酸副玫瑰苯胺比色法,吸收液通常用四氯汞钠或甲醛溶液。

甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺比色法

【实验目的】

熟悉大气采样方法和气体污染物检测方法,并根据检测结果对大气污染物进行评价。

【实验原理】

大气中的二氧化硫被甲醛溶液吸收后,生成稳定的羟基甲基磺酸加合物,在样品溶液中加入氢氧化钠使加合物分解,释放出的二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺(pararosaniline, PRA)作用,生成玫瑰紫红色化合物,根据颜色深浅来比色定量。

【实验仪器】

- (1) 小流量气体采样器,流量范围 $0.1 \sim 1 \text{ L/min}$ 。
- (2) 普通型多孔玻板吸收管。
- (3) 10 mL 具塞比色管。
- (4) 分光光度计。

【实验试剂】

本法所用试剂纯度除特别注明外均为分析纯,所有试剂均需用不含氧化剂的重蒸馏水或去离子水配制。

1. 吸收液(甲醛-邻苯二甲酸氢钾缓冲液)

称取乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA) 0.364 g 和邻苯二甲酸氢钾 2.04 g 溶于水中,移入 1 L 容量瓶,再加入 37% 甲醛溶液 5.30 mL ,用水稀释至刻度为贮备液,置 4°C 冰箱储存,可存放 1 年。临用时,稀释 10 倍为工作液。

2. 2 mol/L 氢氧化钠溶液

称取氢氧化钠 8.0 g 溶于 100 mL 重蒸馏水中。

3. 0.3% 氨基磺酸钠溶液

称取氨基磺酸 0.3 g ,加入 2 mol/L 氢氧化钠溶液 3.0 mL ,用重蒸馏水稀释至 100 mL 。

4. 1 mol/L 盐酸溶液

量取浓盐酸 (优级纯, $\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$) 86 mL, 用重蒸馏水稀释至 1 000 mL。

5. 0.25% 盐酸副玫瑰苯胺 (PRA) 储备液

称取 PRA ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl} \cdot 3\text{HCl}$) 0.125 g, 用 1 mol/L 盐酸溶液稀释至 50 mL。

6. 4.5 mol/L 的磷酸溶液

量取浓磷酸 307 mL, 用水稀释至 1 L。

7. 0.025%PRA 应用液

吸取 0.25% 的储备液 25 mL, 移入 250 mL 容量瓶中, 用 4.5 mol/L 的磷酸溶液稀释至刻度, 放置过夜后使用。此溶液避光密封保存, 可使用 9 个月。

8. 0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液

称取硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 25 g, 溶于新煮沸冷却后的水中, 加入无水碳酸钠 0.2 g, 并稀释至 1 000 mL, 储于棕色瓶中, 如混浊应过滤, 放置一周后用下述方法标定浓度。

标定方法: 精确量取 0.1 mol/L 碘酸钾标准溶液 25 mL 于 250 mL 碘量瓶中, 加入 75 mL 新煮沸后冷却的水, 加碘化钾 3 g, 冰乙酸 10 mL, 摇匀后, 暗处放置 3 min。用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加 0.5% 淀粉溶液 1 mL, 呈蓝色, 再继续滴定至蓝色刚刚褪去即为终点。记录所用硫代硫酸钠溶液用量的体积 V (mL)。硫代硫酸钠溶液浓度可用下式计算:

$$\text{硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L)} = \frac{0.1000 \times 25.00}{V}$$

9. 二氧化硫标准溶液

称取亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 0.2 g 及乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA) 0.01 g, 溶于 200 mL 新煮沸并冷却的重蒸水中。放置 2~3 h 后标定其准确浓度。

标定方法: 吸取 10.00 mL SO_2 标准溶液, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 90 mL 新煮沸但已冷却的重蒸水, 再加入 0.10 mol/L 碘溶液 20.00 mL、冰乙酸 5.00 mL, 盖上塞子, 摇匀, 于暗处放置 5 min 后, 用 0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色, 加入 5 g/L 淀粉溶液 2 mL, 继续滴定至蓝色刚好褪去为终点。记录滴定所用硫代硫酸钠的体积 V_1 , 平行 3 次, 消耗硫代硫酸钠体积之差不应大于 0.04 mL, 取其平均值; 并用含 Na_2EDTA 的重蒸馏水 20.00 mL 代替二氧化硫标准溶液进行空白对照, 平行 3 次, 记录消耗的硫代硫酸钠体积平均值 V_2 。计算 SO_2 标准溶液浓度:

$$c_{\text{SO}_2} = \frac{(V_1 - V_2) c_1 \times 32.03}{20.00} \times 1000$$

式中: c —— SO_2 标准溶液浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_1 ——空白滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL); V_2 ——二氧化硫滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL); c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度 (mol/L); 32.03——二氧化硫摩尔质量的 1/2。

根据标定计算的结果, 立即用吸收液稀释成浓度为 25 $\mu\text{g/mL}$ 的二氧化硫标准溶液储备液, 4℃ 冰箱储存, 可达 3 个月。用吸收液将标准储备液稀释 5 倍可得 SO_2 标准溶液工作液, 25℃ 以下室温可保存 3 d, 4℃ 冰箱可保存 1 个月。

【实验方法】

1. 采样

将一支内装 8 mL 吸收液的普通型多孔玻板吸收管安装在小流量气体采样器上，以 0.5 L/min 流量采气 30~60 min，并记录采样现场的气压和气温。采样时吸收液温度最佳范围在 23~29℃。

2. 分析

1) 绘制标准曲线 按下列步骤制备和绘制标准曲线（表 15-1）。

表 15-1 SO₂ 标准系列制备

管号	0	1	2	3	4	5
标准工作液 /mL	0.00	0.20	1.00	2.00	3.00	4.00
甲醛吸收液 /mL	10.0	9.80	9.00	8.00	7.00	6.00
SO ₂ 含量 /μg	0	1	5	10	15	20

向各管中分别加入 0.3% 氨基磺酸钠溶液 1.00 mL、2.0 mol/L 氢氧化钠溶液 0.5 mL、重蒸水 1 mL，充分震荡混匀，向混合液中快速加入 0.025% 的 PRA 溶液 2.5 mL，立即盖上塞子，颠倒混匀，室温下放置 5~20 min 显色，于 570 nm 波长下测定各管吸光度。以二氧化硫含量（μg）为横坐标，以吸光度值为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归直线的斜率 b ，以 b 的倒数作为样品测定的计算因子 B_s （μg/吸光度）。

2) 样品测定 采样后，将吸收液全部移入比色管中，用少量吸收液冲洗吸收管合并于比色管中，使总体积为 10 mL。然后，将该样品管与上述各标准系列管同步操作，测得吸光度为 A 。

3) 计算

$$\rho = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0}$$

式中： ρ ——空气中二氧化硫浓度（mg/m³）； A ——样品的吸光度； A_0 ——试剂空白吸光度； V_0 ——换算成标准状态下的采样体积（L）； B_s ——计算因子 B_s （μg/吸光度）。

【注意事项】

(1) 本方法以采气 20 L 计，可测定的 SO₂ 浓度范围为 0.015~1 mg/m³。

(2) SO₂ 见光易分解，故采样时应避免阳光照射。

(3) 温度对显色有影响：温度高，显色快，但稳定时间较短，褪色也快；温度低，显色慢，但稳定时间长。因此，标准系列管和样品管操作要同步，否则影响测定结果的准确性（表 15-2）。

表 15-2 温度对显色时间的影响

显色温度 /℃	10	15	20	25	30
显色时间 /min	40	25	20	15	5
稳定时间 /min	35	25	20	15	10

（张春莲 蒋学君）

实习 16 漂白粉中有效氯含量的测定

漂白粉是成分复杂的化合物, 常用于分散式给水的消毒。其化学成分是: $3\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中的有效成分为 $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$, 具有杀菌及氧化作用。商品漂白粉有效氯含量为 25%~35%, 漂白粉精中有效氯含量为 60%~70%。

有效氯最初的意义是用来表示漂白粉的有效成分, 指漂白粉与盐酸作用后所生成的氯量, 用百分数表示。实际上有效氯是用含氯化合物在水中所起氧化反应的强度来表示。

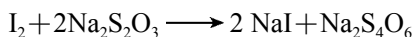
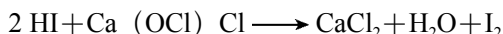
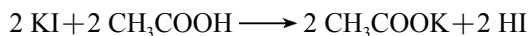
漂白粉中有效氯的测定, 一般用碘量法, 在精度要求不高时可采用蓝墨水快速测定法。

【实验内容】

一、碘量法

【实验原理】

在酸性溶液中, 漂白粉中有效氯与碘化钾反应, 释放出相当量的碘, 再以硫代硫酸钠标准溶液滴定, 根据硫代硫酸钠标准溶液的用量计算漂白粉中有效氯的含量。



【实验仪器】

- (1) 50 mL 滴定管;
- (2) 250 mL 碘量瓶。

【实验试剂】

- (1) 碘化钾晶体;
- (2) 冰乙酸 ($\rho = 1.06 \text{ g/mL}$);
- (3) 硫酸溶液 (1 : 8);
- (4) 硫代硫酸钠标准溶液 ($c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.1 \text{ mol/L}$);

称取 26 g 硫代硫酸钠及 0.2 g 无水碳酸钠, 溶于新煮沸放冷的纯水中, 稀释到 1 L, 摇匀。放置 1 周后过滤并进行标定。

标定: 准确称取 3 份 0.11~0.14 g 在 120℃ 干燥至恒温的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (基准级) 于 250 mL 碘量瓶中。向每瓶加入 25 mL 纯水, 溶解后加 2 g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液, 混匀, 放置于暗处 10 min。加 150 mL 纯水, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 到溶液呈暗黄色时加 3 mL 淀粉溶液, 继续滴定, 当溶液由蓝色变为亮绿色, 记录用量 V_1 。同时做空白试验, 记录用量为 V_0 。按以下的公式计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m}{(V_1 - V_0) \times 0.04903}$$

式中: c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L); m ——重铬酸钾质量 (g); V_1 ——滴定重铬酸钾的硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL); V_0 ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液的体积

(mL); 0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以 g 表示的重铬酸钾的质量。

(5) 淀粉溶液 (5 g/L)。

称取 0.5 g 可溶性淀粉, 用少许纯水调成糊状, 边搅拌边加入 100 mL 沸水, 继续煮沸 2 min, 冷却后取上清液备用。

【实验步骤】

(1) 将具有代表性的固体样品于研钵中研匀, 用减量法称取 1~2 g, 置于 100 mL 烧杯中, 加入少量纯水, 将样品调成糊状。再将样品转移到 250 mL 容量瓶中, 加纯水至容量瓶刻度, 混合均匀。

(2) 液体样品及可溶性样品可按照产品标示的有效氯含量吸取或称取适量, 置于 250 mL 容量瓶中, 稀释到刻度, 混合均匀。

(3) 在 250 mL 碘量瓶中加入 1 g 碘化钾晶体, 用 75 mL 纯水溶解碘化钾, 加入 2 mL 冰乙酸。从容量瓶中吸取 25.0 mL 样品溶液, 注入碘量瓶中, 加水密封封口, 并放于暗处 5 min。

(4) 用硫代硫酸钠标准溶液滴定到溶液呈淡黄色时, 加入 1 mL 淀粉溶液, 继续滴定到溶液的蓝色刚好消失, 记录用量为 V_0 。

(5) 计算

$$\text{有效氯含量}(\%) = \frac{V \times c \times 0.3545 \times 250 \times 100}{m \times 25}$$

式中: V ——硫代硫酸钠标准溶液的用量 (mL); c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度; 0.354 5——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的有效氯的质量 (g)。

【注意事项】

(1) 应用范围: 适用于固体或液体氯化消毒剂中的有效氯含量的测定。

(2) 配置漂白粉混悬液的烧杯应用蒸馏水充分洗涤, 以保证漂白粉的完全转移。

(3) 硫代硫酸钠滴定到颜色变为浅黄色时需要减慢滴定速度, 防止滴过终点。淀粉溶液不要加入过多, 以免导致结果偏低。

(4) 一般常用漂白粉 (有效氯含量为 25%~35%), 漂白粉精 (有效氯含量为 60%~70%), 取样量为 1~2 g, 其余含氯消毒剂的取样量据此可以估算。

二、快速测定法

【实验原理】

蓝墨水能被有效氯漂白, 所以根据消耗的蓝墨水体积可计算漂白粉中有效氯的含量。

【实验试剂】

各种品牌的蓝墨水均可。

【实验方法】

取 0.5 g 漂白粉样品于玻璃瓶中, 加 10 mL 清洁水, 连续摇动 1 min (约 200 次), 放置 5 min, 倾出上清液, 摇匀, 吸出 38 滴于白瓷皿中, 洗净吸漂白粉溶液的吸管。再用另一只吸管吸蓝墨水滴于白瓷皿中, 搅拌, 直至出现稳定的蓝绿色为止, 消耗蓝墨水的滴数即为该漂

白粉中有效氯的百分数。

(何仁江)

实习 17 饮用水的消毒及卫生学评价

水源水在经过净化处理后,尚不能直接供人群饮用,为了使水质符合饮用水的各项细菌学指标的要求,能安全饮用,必须进行水的消毒(disinfection),以杀灭病原体。目前对生活饮用水应用最广、最有效的消毒方法是氯化消毒(chlorination)。

应用氯化消毒法应该明确加氯量、需氯量和余氯的概念。用氯和含氯化合物消毒饮用水时,氯不仅要和水中的细菌作用,也要氧化水中的有机物和还原性无机物,这些过程需要的总氯量称为需氯量。加氯量即实际加入水样中的氯量,除了满足需氯量外,还要在管网中维持少量剩余氯以保证消毒效果。余氯是指加入水中的氯在与水接触一定时间(加氯接触时间不少于 30 min)后,氧化杀菌后剩余的氯量。总余氯包括游离性余氯(HOCl 及 OCl^- 等)和化合性余氯(NH_2Cl 、 NHCl_2 、 NHCl_3 及其他氯胺类化合物)。

加氯量、需氯量和余氯这 3 个概念之间存在以下关系:

加氯量 = 需氯量 + 余氯。

一、余氯的测定(3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺比色法)

本法适用于经氯化消毒后的生活饮用水和水源水中总余氯和游离性余氯的测定。

【实验目的】

掌握余氯的测定方法和结果评价。

【实验原理】

在 pH 值小于 2 的酸性溶液里,余氯与 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺(以下简称四甲基联苯胺)反应,生成黄色的醌式化合物,用目视比色法定量。本方法可以用重铬酸钾溶液配制永久性余氯比色标准系列。

【实验仪器】

- (1) 恒温水浴箱。
- (2) 50 mL 具塞比色管。

【实验试剂】

- (1) 氯化钾-盐酸缓冲液(pH 2.2):称取 3.7 g 经 100~110℃干燥至恒重的氯化钾,用纯水溶解,再加 0.56 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),并用纯水稀释至 1 000 mL。
- (2) 盐酸溶液(1:4)。
- (3) 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺溶液(0.3 g/L):称取 0.03 g 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$),分批加入 100 mL 盐酸溶液 [$c_{\text{HCl}}=0.1 \text{ mol/L}$],并搅拌使试剂溶解(必要时可加温助溶),混匀。此溶液应无色透明,储存于棕色瓶中,在常温下可保存 6 个月。
- (4) 重铬酸钾-铬酸钾溶液:称取 0.155 0 g 经 120℃干燥至恒重的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)及

0.465 0 g 经 120℃ 干燥至恒重的铬酸钾 (K_2CrO_4), 溶解于氯化钾-盐酸缓冲溶液中, 并稀释至 1 000 mL。此溶液生成的颜色相当于 1 mg/L 余氯与四甲基联苯胺反应生成的颜色。

(5) Na_2EDTA 溶液 (20 g/L)。

【实验方法】

(1) 永久性余氯标准比色管 (0.005~1.000 mg/L) 的配制: 按表 17-1 所列用量分别吸取重铬酸钾-铬酸钾溶液注入 50 mL 具塞比色管中, 用氯化钾-盐酸缓冲液稀释至 50 mL 刻度, 在冷暗处保存可使用 6 个月 (表 17-1)。

表 17-1 0.005~1.0 mg/L 永久性余氯标准比色溶液的配制

余氯 / (mg/L)	重铬酸钾 - 铬酸钾溶液 /mL	余氯 / (mg/L)	重铬酸钾 - 铬酸钾溶液 /mL
0.005	0.25	0.40	20.0
0.01	0.50	0.50	25.0
0.03	1.50	0.60	30.0
0.05	2.50	0.70	35.0
0.10	5.00	0.80	40.0
0.20	10.0	0.90	45.0
0.30	15.0	1.00	50.0

若水样余氯大于 1 mg/L 时, 可将重铬酸钾-铬酸钾溶液的浓度提高 10 倍, 配成相当于 10 mg/L 余氯的标准色, 配制成 1.0~10 mg/L 的永久性余氯标准色列。

(2) 于 50 mL 具塞比色管中, 先加入 2.5 mL 四甲基联苯胺溶液, 加入澄清水样至 50 mL 刻度, 混合后立即比色, 所得结果为游离余氯; 放置 10 min, 比色所得结果为总余氯, 总余氯减去游离余氯即为化合余氯。

【实验结果】

我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006) 规定用氯气和游离氯制剂消毒时, 在接触至少 30 min 情况下, 出厂水游离氯量不超过 4 mg/L, 不低于 0.3 mg/L。管网内若有二次污染会进一步消耗游离氯, 故管网末梢水中的游离氯余量可提示水有无再次污染, 标准规定管网末梢水中游离性余氯不低于 0.05 mg/L。

【注意事项】

- (1) 本法最低检测余氯的质量体积浓度是 0.003 mg/L。
- (2) pH 大于 7 的水样可先用盐酸溶液调节 pH 为 4, 再行测定。
- (3) 水样中铁离子浓度大于 0.12 mg/L 时, 可在每 50 mL 水样中加 1~2 滴 Na_2EDTA 溶液, 以消除干扰。
- (4) 水温低于 20℃ 时, 可先温热水样至 25~30℃, 以加快反应速度。
- (5) 测试时, 如显浅蓝色, 表明显色液酸度偏低, 可多加 1 mL 试剂, 就出现正常颜色。如加试剂后出现橘色, 表示余氯含量过高, 可改用余氯 1~10 mg/L 的标准系列, 并多加 1 mL 试剂。