



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**

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2010-09-20 发布

2010-12-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言	I
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.....	3
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	4
10 结果计算及表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
13 注意事项.....	7
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...	8
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监测方法，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》(GB11898-89)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带防护器具，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Cl₂计）为0.03 mg/L，测定范围（以Cl₂计）为0.12 mg/L~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Cl₂计）为0.004 mg/L，测定范围（以Cl₂计）为0.016 mg/L~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 亚氯酸盐

GB/T 5750.11 生活饮用水标准检验方法 二氧化氯

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，在 515 nm 波长下，采用分光光度法测定其吸光度。

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，在515 nm波长下，采用分光光度法测定其吸光度，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 mg/L)和 Fe^{3+} (< 20 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 缓冲溶液(6.11)和5.0 ml DPD试液(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 缓冲溶液(6.11)和5.0 ml DPD试液(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： $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

6.3 碘化钾(KI)：晶体。

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

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

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1000 ml 容量瓶中，加水(6.1)至标线，混匀。

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

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1000 ml容量瓶，加水(6.1)至标线，混匀。

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

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1000 ml容量瓶，加水(6.1)至标线，混匀。

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

称取优级纯碘酸钾(预先在120℃~140℃下烘干2 h)1.006 g，溶于水(6.1)中，移入1000 ml容量瓶中，加水(6.1)至标线，混匀。

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

吸取10.0 ml 碘酸钾标准贮备液(6.8)于1000 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 μg KIO_3 ，相当于0.141 μmol (10.0 μg) Cl_2 。

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

吸取10.0 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 μg KIO_3 ，相当于0.014 μmol (1.0 μg) Cl_2 。

6.11 磷酸盐缓冲溶液: pH = 6.5

称取24.0 g无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_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(KH_2PO_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1000 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-苯二胺硫酸盐溶液 (DPD): $\rho[\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4] = 1.1 \text{ g/L}$

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1000 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 °C 保存。若溶液长时间放置后变色, 应重新配制。

注1: 也可用1.1g 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: $\rho(\text{NaAsO}_2) = 2.0 \text{ g/L}$, $\rho(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 2.5 \text{ g/L}$ 。

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设备。

注2: 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 °C、避光条件下保存, 5d 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 缓冲溶液(6.11)和5.0 ml DPD(6.12), 于1 min 内将上

述标准系列溶液加入锥形瓶中，混匀后，在波长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。

以空白校正后的吸光度值为纵坐标，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20.0ml 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 缓冲溶液(6.11)和1.0 ml DPD(6.12)，于1 min 内将上述标准系列溶液加入锥形瓶中，混匀后，在波长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。

以空白校正后的吸光度值为纵坐标，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 ρ_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缓冲液(6.11)和5.0 ml DPD溶液(6.12)，测定吸光度，记录质量浓度 ρ_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3：进行低浓度样品游离氯测定时，应加入1.0 ml DPD试剂(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 ρ_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4：进行低浓度样品总氯测定时，应加入1.0 ml DPD试剂(6.12)。

9.4 空白试验

用实验用水(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 结果计算及表示

10.1 游离氯的计算

游离氯的质量浓度 $\rho(\text{Cl}_2)$ 按公式(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 Cl_2 计), mg/L;

ρ_1 ——试样中游离氯的质量浓度(以 Cl_2 计), mg/L;

ρ_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 $\rho(\text{Cl}_2)$ 按公式(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 Cl_2 计), mg/L;

ρ_2 ——试样中总氯的质量浓度(以 Cl_2 计), mg/L;

ρ_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和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, 0.06mg/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，应增加缓冲液的加入量，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，测定时应增加缓冲液的加入量，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，测定时也需调整缓冲液的加入量，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)的实验用水(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515nm ± 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量体积的试样，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量体积的试样，加入推荐样品量1/10体积的碘化钾溶液(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 结果计算及表示

可以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、4.53mg/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%±13.1%，96.5%±5.5%，96.4%±5.0%。

A. 10 质量保证和质量控制

A. 10.1 本方法规定自行制备校准曲线回归方程的相关系数应大于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实验用水(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,再加入缓冲液和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:

B.3.1 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 测定步骤

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.3.1)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 ρ_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.3.1)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 ρ_5 。高浓度样品应稀释后测定。

B. 6 结果计算及表示

B. 6.1 一氯胺的计算

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

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

式中：

ρ_4 —— 在测定(B.5.1)中所得氯的质量浓度(以 Cl_2 计)，mg/L；

ρ_1 —— 试样中游离氯的质量浓度(以 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 $\rho(\text{Cl}_2)$ 按照公式(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：

ρ_2 —— 试样中总氯的质量浓度(以 Cl_2 计)，mg/L；

ρ_4 —— 在测定(B.5.1)中所得氯的质量浓度(以 Cl_2 计)，mg/L；

ρ_5 —— 在测定(B.5.2)中所得氯质量浓度(以 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 $\rho(\text{Cl}_2)$ ，按照公式(B.3)进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = 2(\rho_5 - \rho_4) \times f \quad (\text{B.3})$$

式中：

ρ_4 —— 在测定(B.5.1)中所得氯的质量浓度(以 Cl_2 计)，mg/L；

ρ_5 —— 在测定(B.5.2)中所得氯质量浓度(以 Cl_2 计)，mg/L；

f —— 水样稀释比。