ICS 13.060
C 51

中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.11—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法
消毒剂指标

**Standard examination methods for drinking water—
Disinfectants parameters**

2006-12-29 发布　　2007-07-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会　发布

数码防伪

目　　次

前言 …… Ⅲ
1　游离余氯 …… 1
2　氯消毒剂中有效氯 …… 4
3　氯胺 …… 5
4　二氧化氯 …… 5
5　臭氧 …… 12
6　氯酸盐 …… 15
附录 A(规范性附录)　引用文件 …… 16

前　言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》分为以下部分：

——总则；

——水样的采集和保存；

——水质分析质量控制；

——感官性状和物理指标；

——无机非金属指标；

——金属指标；

——有机物综合指标；

——有机物指标；

——农药指标；

——消毒副产物指标；

——消毒剂指标；

——微生物指标；

——放射性指标。

本标准代替 GB/T 5750—1985《生活饮用水标准检验法》第二篇中的余氯。

本标准与 GB/T 5750—1985 相比主要变化如下：

—— 依据 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则　第 1 部分：标准的结构和编写规则》与 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则　第 4 部分：化学分析方法》调整了结构；

—— 依据国家标准的要求修改了量和计量单位；

—— 当量浓度改成摩尔浓度（氧化还原部分仍保留当量浓度）；

—— 质量浓度表示符号由 C 改成 ρ，含量表示符号由 M 改成 m；

—— 增加了生活饮用水中氯消毒剂中有效氯、氯胺、二氧化氯、臭氧、氯酸盐 5 项指标的 11 个检验方法。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本标准参加起草单位：江苏省疾病预防控制中心、唐山市疾病预防控制中心、重庆市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、辽宁省疾病预防控制中心、广州市疾病预防控制中心、武汉市疾病预防控制中心、安徽省疾病预防控制中心、军事医学科学院卫生学环境医学研究所、苏州大学、河北省疾病预防控制中心、华北煤炭医学院、重庆市渝中区疾病预防控制中心、镇江市疾病预防控制中心、北京市门头沟区疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：金银龙、鄂学礼、陈亚妍、张岚、陈昌杰、陈守建、邢大荣、王正虹、魏建荣、杨业、张宏陶、艾有年、庄丽、姜树秋、卢玉棋、周明乐。

本标准参加起草人：赵月朝、梁军、蔡肇夏、潘延存、吴国辉、陈斌生、李连元、刘玉欣、赵竹、吕静、边秀兰、伊萍、邱宏、鲁杰、吴飞、谢英、杨保民、张秀琴、田凯、潘心红、钟汉怀。

本标准于 1985 年 8 月首次发布，本次为第一次修订。

生活饮用水标准检验方法　消毒剂指标

1　游离余氯

1.1　*N*,*N*-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法

1.1.1　范围

本标准规定了用 *N*,*N*-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的游离余氯。

本法适用于经氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中游离余氯和各种形态的化合性余氯的测定。

本法最低检测质量为 0.1 μg，若取 10 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

高浓度的一氯胺对游离余氯的测定有干扰，可用亚砷酸盐或硫代乙酰胺控制反应以除去干扰。氧化锰的干扰可通过做水样空白扣除。铬酸盐的干扰可用硫代乙酰胺排除。

1.1.2　原理

DPD 与水中游离余氯迅速反应而产生红色。在碘化物催化下，一氯胺也能与 DPD 反应显色。在加入 DPD 试剂前加入碘化物时，一部分三氯胺与游离余氯一起显色，通过变换试剂的加入顺序可测得三氯胺的浓度。本法可用高锰酸钾溶液配制永久性标准系列。

1.1.3　试剂

1.1.3.1　碘化钾晶体。

1.1.3.2　碘化钾溶液(5 g/L)：称取 0.50 g 碘化钾(KI)，溶于新煮沸放冷的纯水，并稀释至 100 mL，储存于棕色瓶中，在冰箱中保存，溶液变黄应弃去重配。

1.1.3.3　磷酸盐缓冲溶液(pH 6.5)：称取 24 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)，46 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，0.8 g 乙二胺四乙酸二钠(Na_2-EDTA)和 0.02 g 氯化汞($HgCl_2$)。依次溶解于纯水中稀释至 1 000 mL。

注：$HgCl_2$ 可防止霉菌生长，并可消除试剂中微量碘化物对游离余氯测定造成的干扰。$HgCl_2$ 剧毒，使用时切勿入口和接触皮肤和手指。

1.1.3.4　*N*,*N*-二乙基对苯二胺(DPD)溶液(1 g/L)：称取 1.0 g 盐酸 *N*,*N*-二乙基对苯二胺[$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot 2HCl$]，或 1.5 g 硫酸 *N*,*N*-二乙基对苯二胺[$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$]，溶解于含 8 mL 硫酸溶液(1+3)和 0.2 g Na_2-EDTA 的无氯纯水中，并稀释至 1 000 mL。储存于棕色瓶中，在冷暗处保存。

注：DPD 溶液不稳定，一次配制不宜过多，储存中如溶液颜色变深或褪色，应重新配制。

1.1.3.5　亚砷酸钾溶液(5.0 g/L)：称取 5.0 g 亚砷酸钾($KAsO_2$)溶于纯水中，并稀释至 1 000 mL。

1.1.3.6　硫代乙酰胺溶液(2.5 g/L)：称取 0.25 g 硫代乙酰胺(CH_2CSNH_2)，溶于 100 mL 纯水中。

注：硫代乙酰胺是可疑致癌物，切勿接触皮肤或吸入。

1.1.3.7　无需氯水：在无氯纯水中加入少量氯水或漂粉精溶液，使水中总余氯浓度约为 0.5 mg/L。加热煮沸除氯。冷却后备用。

注：使用前可加入碘化钾用本标准检验其总余氯。

1.1.3.8　氯标准储备溶液[$\rho(Cl_2)=1\ 000\ \mu g/mL$]：称取 0.891 0 g 优级纯高锰酸钾($KMnO_4$)，用纯水溶解并稀释至 1 000 mL。

注：用含氯水配制标准溶液，步骤繁琐且不稳定。经试验，标准溶液中高锰酸钾量与 DPD 和所标示的余氯生成的红色相似。

1.1.3.9　氯标准使用溶液[$\rho(Cl_2)=1\ \mu g/mL$]：吸取 10.0 mL 氯标准储备溶液(1.1.3.8)，加纯水稀释至 100 mL。混匀后取 1.00 mL 再稀释至 100 mL。

1.1.4 **仪器**

1.1.4.1 分光光度计。

1.1.4.2 具塞比色管，10 mL。

1.1.5 **分析步骤**

1.1.5.1 标准曲线绘制：吸取0，0.1，0.5，2.0，4.0，8.0 mL氯标准使用溶液(1.1.3.9)置于6支10 mL具塞比色管中，用无需氯水(1.1.3.7)稀释至刻度。各加入0.5 mL磷酸盐缓冲溶液(1.1.3.3)，0.5 mL DPD溶液(1.1.3.4)，混匀，于波长515 nm，1 cm比色皿，以纯水为参比，测定吸光度，绘制标准曲线。

1.1.5.2 吸取10 mL水样置于10 mL比色管中，加入0.5 mL磷酸盐缓冲溶液(1.1.3.3)，0.5 mL DPD溶液(1.1.3.4)，混匀，立即于515 nm波长，1 cm比色皿，以纯水为参比，测量吸光度，记录读数为A，同时测量样品空白值，在读数中扣除。

注：如果样品中一氯胺含量过高，水样可用亚砷酸盐或硫代乙酰胺进行处理。

1.1.5.3 继续向上述试管中加入一小粒碘化钾晶体(约0.1 mg)，混匀后，再测量吸光度，记录读数为B。

注：如果样品中二氯胺含量过高，可加入0.1 mL新配制的碘化钾溶液(1 g/L)。

1.1.5.4 再向上述试管加入碘化钾晶体(约0.1 g)，混匀，2 min后，测量吸光度，记录读数为C。

1.1.5.5 另取两支10 mL比色管，取10 mL水样于其中一支比色管中，然后加入一小粒碘化钾晶体(约0.1 mg)，混匀，于第二支比色管中加入0.5 mL缓冲溶液(1.1.3.3)和0.5 mL DPD溶液(1.1.3.4)然后将此混合液倒入第一管中，混匀。测量吸光度，记录读数为N。

1.1.6 **计算**

游离余氯和各种氯胺，根据存在的情况计算，见表1。

表1 游离余氯和各种氯胺

读　数	不含三氯胺的水样	含三氯胺的水样
A	游离余氯	游离余氯
$B-A$	一氯胺	一氯胺
$C-B$	二氯胺	二氯胺+50%三氯胺
N	—	游离余氯+50%三氯胺
$2(N-A)$	—	三氯胺
$C-N$	—	二氯胺

根据表1中读数从标准曲线查出水样中游离余氯和各种化合余氯的含量，按式(1)计算水样中余氯的含量。

$$\rho(Cl_2)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

$\rho(Cl_2)$——水样中余氯的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从标准曲线上查得余氯的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

1.1.7 **精密度和准确度**

5个实验室用本法测定0.75 mg/L及3.0 mg/L余氯样品，相对标准偏差范围分别为2.5%～16.9%及1%～8.5%。以0.05 mg/L作加标试验，平均回收率为97.0%～108%，加标质量浓度为0.3 mg/L～0.5 mg/L时，平均回收率为90.0%～103%；加标质量浓度为1.0 mg/L～3.0 mg/L时，平均回收率为94.0%～106%。

1.2 3,3′,5,5′-四甲基联苯胺比色法

1.2.1 范围

本标准规定了用3,3′,5,5′-四甲基联苯胺比色法测定生活饮用水及其水源水中的游离余氯。

本法适用于经氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中总余氯及游离余氯的测定。

本法最低检测质量浓度为0.005 mg/L余氯。

超过0.12 mg/L的铁和0.05 mg/L的亚硝酸盐对本法有干扰。

1.2.2 原理

在pH值小于2的酸性溶液中，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。本法可用重铬酸钾溶液配制永久性余氯标准色列。

1.2.3 试剂

1.2.3.1 氯化钾-盐酸缓冲溶液(pH2.2)：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(ρ_{20}=1.19 g/mL)，并用纯水稀释至1 000 mL。

1.2.3.2 盐酸溶液(1+4)。

1.2.3.3 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($C_{16}H_{20}N_2$)，用100 mL盐酸溶液[c(HCl)=0.1 mol/L]分批加入并搅拌使试剂溶解(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。

1.2.3.4 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($K_2Cr_2O_7$)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(1.2.3.1)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生成的颜色。

1.2.3.5 Na_2-EDTA溶液(20 g/L)。

1.2.4 仪器

具塞比色管，50 mL。

1.2.5 分析步骤

1.2.5.1 永久性余氯标准比色管(0.005 mg/L～1.0 mg/L)的配制。按表2所列用量分别吸取重铬酸钾-铬酸钾溶液(1.2.3.4)注入50 mL具塞比色管中，用氯化钾-盐酸缓冲溶液(1.2.3.1)稀释至50 mL刻度，在冷暗处保存可使用6个月。

表2 0.005 mg/L～1.0 mg/L永久性余氯标准的配制

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	5.0	0.80	40.0
0.20	10.0	0.90	45.0
0.30	15.0	1.0	50.0
注：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 mg/L～10 mg/L的永久性余氯标准色列。			

1.2.5.2 于50 mL具塞比色管中，先加入2.5 mL四甲基联苯胺溶液(1.2.3.3)，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。

注1：pH值大于7的水样可先用盐酸溶液调节pH为4再行测定。

注2：水样中铁离子大于0.12 mg/L时，可在每50 mL水样中加1滴～2滴Na_2-EDTA溶液(1.2.3.5)，以消除干扰。

注 3：水温低于 20℃时，可先温热水样至 25℃～30℃，以加快反应速度。

注 4：测试时，如显浅蓝色，表明显色液酸度偏低，可多加 1mL 试剂，就出现正常颜色。又如加试剂后，出现桔色，表示余氯含量过高，可改用余氯 1 mg/L～10 mg/L 的标准系列，并多加 1 mL 试剂。

2 氯消毒剂中有效氯

2.1 碘量法

2.1.1 范围

本标准规定了用碘量法测定氯消毒剂中的有效氯。

本法适用于固体或液体含氯消毒剂中有效氯的测定。

2.1.2 原理

含氯消毒剂中有效氯在酸性溶液中与碘化钾反应，释放出相当量的碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，计算有效氯的含量。

2.1.3 试剂

2.1.3.1 碘化钾晶体。

2.1.3.2 冰乙酸($\rho_{20}=1.06$ g/mL)。

2.1.3.3 硫酸溶液(1+8)。

2.1.3.4 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.1$ mol/L]：称取 26 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)及 0.2 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3)，溶于新煮沸放冷的纯水中，并稀释至 1 000 mL，摇匀。放置 1 周后过滤并标定浓度。

标定：准确称取 3 份 0.11 g～0.14 g 于 120℃干燥至恒重的基准级重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)置于 250 mL碘量瓶中。于每瓶中加入 25 mL 纯水，溶解后加 2 g 碘化钾(2.1.3.1)及 20 mL 硫酸溶液(2.1.3.3)，混匀，于暗处放置 10 min。加 150 mL 纯水，用硫代硫酸钠标准溶液(2.1.3.4)滴定，至溶液呈淡黄色时，加 3 mL 淀粉溶液(2.1.3.5)。继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色，记录用量为 V_1。同时做空白试验，记录用量为 V_0。按式(2)计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度。

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{m}{(V_1-V_0)\times 0.049\ 03} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——重铬酸钾的质量，单位为克(g)；

V_1——滴定重铬酸钾的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的重铬酸钾的质量。

2.1.3.5 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，边搅拌边倾入 100 mL 沸水中，继续煮沸 2 min，冷后取上清液备用。

2.1.4 仪器

2.1.4.1 滴定管，50 mL。

2.1.4.2 碘量瓶，250 mL。

2.1.5 分析步骤

2.1.5.1 将具有代表性的固体样品于研钵中研匀，用减量法称取 1 g～2 g，置于 100 mL 烧杯中。加入少量纯水，将样品调成糊状。将样品全部转移至 250 mL 容量瓶中，加纯水到刻度，混合均匀。

注：2.1.5.1 一般指常用的漂白粉(有效氯含量 25%～35%)和漂粉精(有效氯含量 60%～70%)的取样量，其他含氯消毒剂的取样量可据此计算。

2.1.5.2 液体样品及可溶性样品可按产品标示的有效氯含量，吸取或称取适量，于 250 mL 容量瓶中稀释至刻度，混合均匀。

2.1.5.3 于 250 mL 碘量瓶中加入 1 g 碘化钾晶体(2.1.3.1)，75 mL 纯水，使碘化钾溶解，加入 2 mL 冰乙酸(2.1.3.2)。从容量瓶中吸取 25.0 mL 样品溶液，注入上述碘量瓶中，密塞，加水封口于暗处放置 5 min。

2.1.5.4 用硫代硫酸钠标准溶液(2.1.3.4)滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液(2.1.3.5)，继续滴定至溶液蓝色刚消失为止，记录用量为 V。

2.1.6 **计算**

按式(3)计算含氯消毒剂中有效氯含量。

$$\omega(Cl_2) = \frac{V \times c \times 0.035\ 45 \times 250 \times 100}{m \times 25} \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：

$\omega(Cl_2)$——含氯消毒剂中有效氯含量，%；

V——硫代硫酸钠标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

0.035 45——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的有效氯的质量；

m——氯消毒剂的用量，单位为克(g)。

3 氯胺

3.1 *N*,*N*-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法

见 1.1。

4 二氧化氯

4.1 *N*,*N*-二乙基对苯二胺硫酸亚铁铵滴定法

4.1.1 **范围**

本标准规定了用 *N*,*N*-二乙基对苯二胺(DPD)-硫酸亚铁铵滴定法测定生活饮用水中的二氧化氯。

本法适用于生活饮用水中二氧化氯的测定。

本法要求水样的总有效氯(Cl_2)不高于 5 mg/L，高于此值时，样品必须稀释。

本法测定范围为 0.025 mg/L～9.5 mg/L，最低检测质量浓度为 0.025 mg/L(ClO_2)。

氧化态锰和铬酸盐可使 DPD 产生颜色，导致测定结果偏高，可向水样中加入亚砷酸钠或硫代乙酰胺校正；由于滴定液进入的铁离子可活化亚氯酸盐而干扰滴定终点，可加入乙二胺四乙酸二钠盐抑制。

4.1.2 **原理**

甘氨酸将水中的游离氯转化为氯化氨基乙酸而不干扰二氧化氯的测定。水中的二氧化氯与 DPD 反应呈红色。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。加入磷酸盐缓冲盐会使水样保持中性，在此条件下，二氧化氯只能得到 1 mol 电子而被还原为 ClO_2^-，从硫酸亚铁铵溶液用量可计算水样中二氧化氯的质量浓度。

4.1.3 **试剂**

4.1.3.1 重铬酸钾标准溶液[$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.100\ 0$ mol/L]：称取干燥的基准重铬酸钾 4.904 g，溶于蒸馏水中，定容至 1 000 mL，储存于磨口玻璃瓶中。

4.1.3.2 二苯胺磺酸钡溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 二苯胺磺酸钡[$(C_6H_5NHC_6H_4\text{-}SO_3)_2Ba$]溶于 100 mL 蒸馏水中。

4.1.3.3 硫酸亚铁铵标准溶液{$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=0.003\ 000$ mol/L}：称取硫酸亚铁铵[$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O$]1.176 g 溶于含 1 mL 硫酸溶液(1+3)的蒸馏水中，用新煮沸放冷的蒸馏水稀释至 1 000 mL。用重铬酸钾标准溶液按下述方法标定浓度，此溶液可保存 1 个月。

吸取 100 mL 硫酸亚铁铵标准溶液，加入 10 mL 硫酸溶液(1+5)、5 mL 磷酸(ρ_{20}=1.69 g/mL)和 2 mL二苯胺磺酸钡溶液(4.1.3.2)，用重铬酸钾标准溶液(4.1.3.1)滴定至紫色持续 30 s 不褪。硫酸亚铁铵标准溶液的浓度可由式(4)算出：

$$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=\frac{c_1\times V_1}{V_2} \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：

$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

c_1——重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——滴定硫酸亚铁铵标准溶液消耗的重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——硫酸亚铁铵标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

4.1.3.4 磷酸盐缓冲溶液：称取 24 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)和 46 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶于蒸馏水中。另在 100 mL 蒸馏水中溶解 800 mg 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2\cdot 2H_2O$)，合并两种溶液，加蒸馏水至 1 000 mL。另加 20 mg 氯化汞($HgCl_2$)防止溶液长霉。

注意：$HgCl_2$ 剧毒！

4.1.3.5 *N*,*N*-二乙基对苯二胺(DPD)指示剂溶液：称取 1 g DPD 草酸盐[$(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2\cdot(COOH)_2$]，或 1.5 g DPD 五水硫酸盐[$(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2\cdot H_2SO_4\cdot 5H_2O$]，或 1.1 g DPD 无水硫酸盐[$(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2\cdot H_2SO_4$]溶于含 8 mL 硫酸溶液(1+3)和 200 mg Na_2-EDTA 的无氯蒸馏水中，并用无氯蒸馏水稀释至 1 000 mL，储于具玻塞的棕色玻璃瓶中，置于暗处。如发现溶液褪色，应即弃去。定期检查溶液空白，当其在 515 nm 处吸光度大于 0.002/cm 时，应即弃去。

注意：DPD 草酸盐有毒！

4.1.3.6 甘氨酸溶液(100 g/L)：称取 10 g 甘氨酸($C_2H_5O_2N$)溶于 100 mL 蒸馏水中。

4.1.3.7 乙二胺四乙酸二钠(Na_2-EDTA)：固体。

4.1.3.8 亚砷酸钠溶液(5 g/L)：称取 5.0 g 亚砷酸钠($NaAsO_2$)溶于 1 000 mL 蒸馏水中。

注意：亚砷酸钠剧毒！

4.1.3.9 硫代乙酰胺溶液(2.5 g/L)：称取 250 mg 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶于 100 mL 蒸馏水中。

注意：硫代乙酰胺为怀疑致癌物！

4.1.4 **分析步骤**

4.1.4.1 在一个 250 mL 锥形瓶中加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液(4.1.3.4)和 0.5 mL 亚砷酸钠溶液(4.1.3.8)或 0.5 mL 硫代乙酰胺溶液(4.1.3.9)，加入 100 mL 水样混匀。

4.1.4.2 向上述锥形瓶中加入 5 mL DPD 指示剂溶液(4.1.3.5)，混匀，用硫酸亚铁铵标准溶液(4.1.3.3)滴定至红色消失，记录滴定读数 V_1。

4.1.4.3 另取一个 250 mL 锥形瓶，加入 100 mL 水样和 2 mL 甘氨酸溶液(4.1.3.6)，混匀。

4.1.4.4 再取一个 250 mL 锥形瓶，加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液(4.1.3.4) 和 5 mL DPD 指示剂溶液(4.1.3.5)，混匀，加入约 200 mg Na_2-EDTA(4.1.3.7)。

4.1.4.5 将经过甘氨酸处理的水样(4.1.4.3)加入混合溶液(4.1.4.4)中，混匀，用硫酸亚铁铵标准溶液(4.1.3.3)快速滴定至红色消失，记录滴定液读数 V_2。

4.1.5 **结果计算**

按式(5)计算水样中二氧化氯的质量浓度。

$$\rho(ClO_2)=\frac{c\times(V_2-V_1)\times 13.49\times 5\times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中：

$\rho(ClO_2)$——水样中二氧化氯的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

c——硫酸亚铁铵标准溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_2——水样滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1——水样中氧化态锰和铬酸盐消耗硫酸铁铵标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

13.49×5——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准溶液{$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=1.000$ mol/L}相当的以毫克表示的二氧化氯的实际质量。

4.2 碘量法

4.2.1 范围

本标准规定了用碘量法测定纯二氧化氯水溶液中的二氧化氯。

本法适用于纯二氧化氯水溶液中二氧化氯的测定。

本法最低检测质量为 10 μg(以 ClO_2 计)，若取水溶液 500 mL，其最低检测质量浓度为 20 μg/L(以 ClO_2 计)。温度和强光可影响溶液的稳定性，因此二氧化氯储备液应避光、密闭，并冷藏保存。为尽量减少二氧化氯的损失，其制备及标定过程要求在室温不超过 20℃及非直射光线下进行。

4.2.2 原理

亚氯酸钠($NaClO_2$)溶液与稀硫酸反应，可生成二氧化氯。氯等杂质通过亚氯酸钠溶液除去。用恒定的空气流将所产生的二氧化氯带出，并通入纯水中配制成二氧化氯溶液，其质量浓度以碘量法测定。

4.2.3 试剂

4.2.3.1 碘片。

4.2.3.2 乙酸($\rho_{20}=1.06$ g/mL)。

4.2.3.3 亚氯酸钠($NaClO_2$)。

4.2.3.4 碳酸氢钠。

4.2.3.5 三氧化二砷：基准试剂。

4.2.3.6 碘化钾。

4.2.3.7 硫代硫酸钠：优级纯。

4.2.3.8 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。

4.2.3.9 硫酸溶液(1+9)。

4.2.3.10 氢氧化钠溶液(150 g/L)。

4.2.3.11 亚氯酸钠饱和溶液：取适量亚氯酸钠($NaClO_2$)于烧杯内，加少量纯水，搅拌使成为饱和溶液(亚氯酸钠的溶解度相当高，按所需用量配制)。

4.2.3.12 二氧化氯储备溶液：

二氧化氯的发生及吸收装置见图 1。

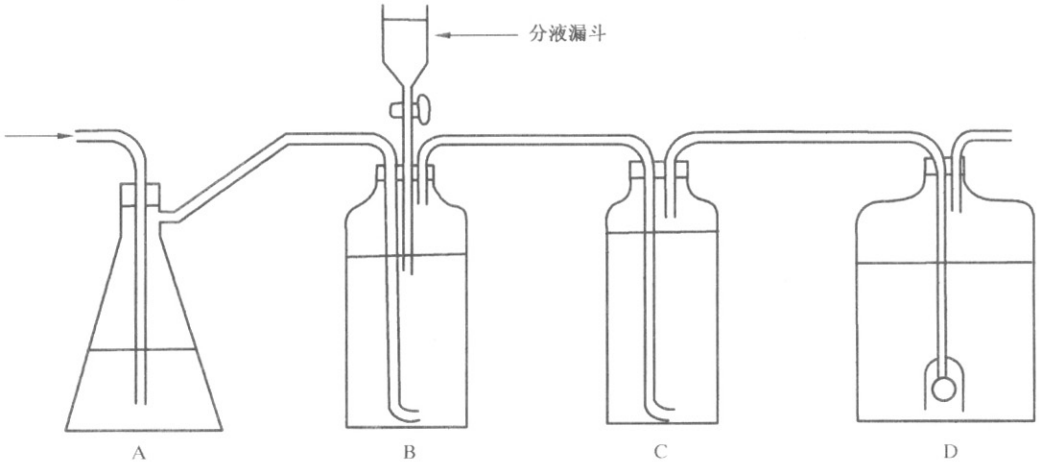

图 1 二氧化氯发生及吸收装置

在A瓶中放入300 mL纯水，将A瓶一端玻璃与空气压缩机相接，另一玻璃管与B瓶相连。B瓶为高强度硼硅玻璃瓶，瓶口有三根玻璃管；第一根插至离瓶底5 mm处，用以引进空气；第二根上接带刻度的圆柱形分液漏斗，下端伸至液面下；第三根下端离开液面，上端与C瓶相接。溶解10 g亚氯酸钠(4.2.3.3)于750 mL纯水中并倒入B瓶中；在分液漏斗中装有20 mL硫酸溶液(4.2.3.9)。C瓶装有亚氯酸钠饱和溶液(4.2.3.11)或片状固体亚氯酸钠的洗气塔。D瓶为2L硼硅玻璃收集瓶，瓶中装有1 500 mL纯水，用以吸收所发生的二氧化氯，余气由排气管排出。整套装置应放入通风橱内。

启动空气压缩机，使空气均匀地通过整个装置。每隔5 min由分液漏斗加入5 mL硫酸溶液(4.2.3.9)，加完最后一次硫酸溶液后，空气流要持续30 min。

所获得的黄色二氧化氯储备溶液放入棕色瓶中密塞于冷藏箱中保存。其质量浓度约为250 mg/L～600 mg/L ClO_2，相当于500 mg/L～1 200 mg/L有效氯(Cl_2)。

4.2.3.13 二氧化氯标准溶液：临用前，取一定量二氧化氯储备液，用无需氯水稀释至所需浓度，用碘量法标定。

4.2.3.14 碘标准储备溶液[$c(1/2I_2)=0.1$ mol/L]：称取13 g碘片(4.2.3.1)及35 g碘化钾(4.2.3.6)溶于100 mL纯水中并稀释至1 000 mL，保存在棕色瓶中。准确称取0.15 g预先在硫酸干燥器中干燥至恒重的三氧化二砷(4.2.3.5)，放入250 mL碘量瓶中，加4 mL氢氧化钠溶液(4.2.3.10)溶解，再加入50 mL纯水，2滴酚酞指示剂(4.2.3.18)，用硫酸溶液(4.2.3.9)中和，再加3 g碳酸氢钠(4.2.3.4)及3 mL淀粉指示剂(4.2.3.17)，用碘标准储备溶液滴至浅蓝色，同时做空白试验。

4.2.3.15 碘标准使用溶液[$c(1/2\ I_2)=0.028\ 20$ mol/L]：溶解25 g碘化钾(4.2.3.6)于1 000 mL容量瓶中，加少许纯水，按计算量加入经过标定的碘标准储备溶液(4.2.3.13)，用无需氯水稀释至刻度，此液浓度为0.028 20 mol/L，保存于棕色广口瓶，防止直射光照射，勿与橡皮塞或橡胶管接触。

4.2.3.16 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\ 0$ mol/L]。其配制及标定见GB/T 5750.4—2006中9.1.4.11。

4.2.3.17 淀粉指示剂(5 g/L)。

4.2.3.18 酚酞指示剂(5 g/L)。

4.2.4 仪器

4.2.4.1 碘量瓶。

4.2.4.2 滴定管。

4.2.5 分析步骤

4.2.5.1 取样体积以终点时所消耗硫代硫酸钠标准溶液(4.2.3.16)在0.2 mL～20 mL之间为宜。

4.2.5.2 用乙酸(4.2.3.2)调节所确定体积的样品使其pH为3～4，记录用量。

4.2.5.3 另取一个碘量瓶，放入所需冰乙酸的用量及1 g碘化钾(4.2.3.6)，再加入所确定体积的样品，摇匀，密塞，置于暗处，反应5 min。在无直射光下，用硫代硫酸钠标准溶液(4.2.3.16)滴定至淡黄色，加1 mL淀粉指示剂(4.2.3.17)再滴至浅蓝色消失为止，记录用量。

4.2.5.4 同时测定试剂空白，取与样品用量相同体积的纯水，加入上面规定的乙酸用量，1 g碘化钾和1 mL淀粉指示剂(4.2.3.17)按以下A或B项测定空白值。

4.2.5.4.1 若溶液呈蓝色，用硫代硫酸钠标准溶液(4.2.3.16)滴定至蓝色刚消失，记录用量。

4.2.5.4.2 若溶液不呈蓝色，用碘标准使用溶液(4.2.3.15)滴至蓝色，再用硫代硫酸钠标准溶液(4.2.3.16)进行反滴定，记录二者之差。

在计算二氧化氯含量时，若试剂空白为A情况，则样品消耗硫代硫酸钠标准溶液(4.2.3.16)的用量减A所测值；若试剂空白试验为B情况，则硫代硫酸钠标准液量应加上B所测值。

4.2.6 计算

二氧化氯(ClO_2)的质量浓度可用二氧化氯(ClO_2)或有效氯(Cl_2)表示。按式(6)计算。

$$\rho(ClO_2)=\frac{(V_1-V_0)\times c\times 13.49\times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(6)$$

式中：

$\rho(ClO_2)$——水样中二氧化氯质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——水样硫代硫酸钠标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

V_0——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

13.49——与1.00 mL硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以毫克表示的二氧化氯的质量。

4.3 甲酚红分光光度法

4.3.1 范围

本标准规定了用分光光度法测定生活饮用水中的二氧化氯。

本法适用于生活饮用水中二氧化氯的测定。

本法最低检测质量为0.5 μg，若取25 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.02 mg/L。

4.3.2 原理

在pH=3时，二氧化氯与甲酚红发生氧化还原反应，剩余的甲酚红在碱性条件下显紫红色，于573 nm波长下比色定量。

4.3.3 仪器和试剂

4.3.3.1 本法配制试剂及稀释标准溶液所用纯水均为无需二氧化氯量的蒸馏水。即取蒸馏水每升加入2 mg二氧化氯(或含5 mg游离氯的氯水)放置1天，用二乙基对苯二胺法检查尚有余氯反应。将此蒸馏水让日光照射或煮沸，检查无余氯后使用。

4.3.3.1.1 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\,0$ mol/L]。

4.3.3.1.2 碘标准溶液[$c(I)=0.100\,0$ mol/L]。

4.3.3.1.3 淀粉溶液(5 g/L)。

4.3.3.1.4 甲基橙指示剂溶液。

4.3.3.1.5 盐酸溶液(1+23)。

4.3.3.1.6 柠檬酸盐缓冲液(pH=3)：取46.5 mL 19.2 g/L柠檬酸溶液与3.5 mL 29.4 g/L柠檬酸钠溶液混合后用纯水稀释至100 mL。在pH计上用柠檬酸溶液调pH为3。

4.3.3.1.7 甲酚红溶液：称取0.1 g甲酚红，用20 mL 99%乙醇溶解后加水至100 mL成储备液。取1 mL用纯水稀释为50 mL后使用。

4.3.3.1.8 氢氧化钠溶液(50 g/L)。

4.3.3.1.9 二氧化氯标准储备溶液：取250 mL暴气瓶4个串联，于第一及第二两个瓶中依次加入50 mL及100 mL亚氯酸钠饱和溶液，第三及第四个瓶中各加入100 mL纯水，联接好后向第一个瓶中加入硫酸(1+1)至呈酸性(产生黄橙色气体)，用500 mL/min的流量抽气，将二氧化氯吸收于纯水中。当第四个瓶纯水吸收液中黄色较深时停止抽气，取第四个瓶中的标准溶液贮于棕色瓶内，冰箱内保存。按下法准确测定二氧化氯标准储备溶液的浓度。

A 向250 mL碘量瓶内加入100 mL无需氯量纯水、1 g碘化钾及5 mL冰乙酸，摇动碘量瓶，让碘化钾溶完。加入10.00 mL二氧化氯标准溶液，在暗处放置5 min。用0.100 0 mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入1 mL淀粉溶液(4.3.3.1.3)，继续滴定至终点。

B 空白滴定：向碘量瓶内按测定二氧化氯步骤加入相同量的试剂(仅不加二氧化氯)，如果加入淀粉溶液后溶液显蓝色，则用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失，记录用量。如果加入淀粉溶液后不显

蓝色，则加入 1.00 mL 0.100 0 mol/L 碘标准使溶液呈蓝色，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定至终点，记录用量。在计算二氧化氯浓度时，应减去空白。如果加有碘标准溶液，则应加入空白（此时空白值为 1 mL碘标准溶液相当的硫酸钠标准溶液的体积减去滴定的体积）。

C 计算：按式(7)计算二氧化氯标准储备溶液的浓度。

$$\rho(ClO_2) = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times 13.49}{V_2} \quad \cdots\cdots(7)$$

式中：

$\rho(ClO_2)$——二氧化氯标准储备溶液的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——滴定二氧化氯所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——二氧化氯体积，单位为毫升(mL)；

13.49——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\ 0$ mol/L]相当的以毫克表示的二氧化氯的质量。

4.3.3.1.10 二氧化氯标准使用液：取二氧化氯标准储备溶液(4.3.3.1.9)用纯水稀释为 1 mL 含 5 μg 二氧化氯。

4.3.3.2 仪器

4.3.3.2.1 具塞比色管，25 mL。

4.3.3.2.2 分光光度计。

4.3.4 **测定步骤**

4.3.4.1 量取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中，加两滴甲基橙指示剂溶液，用盐酸溶液(4.3.3.1.5)滴定至浅橙红色，记录用量。

4.3.4.2 取 25 mL 水样于比色管中，根据 4.3.4.1 步骤中盐酸(4.3.3.1.5)用量加入盐酸（一般地面水须加 2 滴）。

4.3.4.3 取 25 mL 比色管 7 支，分别加入二氧化氯标准使用液(4.3.3.1.10)0，0.10，0.25，0.50，0.75，1.00，1.25 mL，加纯水至标线。再各加 1 滴盐酸溶液(4.3.3.1.5)。

4.3.4.4 向样品及标准管中各加 0.5 mL 缓冲液(4.3.3.1.6)摇匀。再各加 0.5 mL 甲酚红溶液(4.3.3.1.7)，摇匀后室温放置 10 min。

4.3.4.5 各加 1 mL 8 g/L 氢氧化钠溶液，摇匀。

4.3.4.6 于 573 nm 波长、用 5 cm 比色皿、以纯水作参比，调透光率 40%，测定水样和标准的吸光度。

4.3.4.7 以吸光度为纵坐标，以二氧化氯质量为横坐标，绘制标准曲线，从标准曲线上查出样品管中二氧化氯的质量。

4.3.5 **计算**

水样中二氧化氯的质量浓度按式(8)计算。

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \cdots\cdots(8)$$

式中：

ρ——水样中二氧化氯的质量浓度，单位为克每升(g/L)；

m——从标准曲线上查得的二氧化氯质量，单位为毫克(mg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.3.6 **精密度和准确度**

4 个实验室向天然水中加入 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 二氧化氯，测定 5 份，回收率为

88.5%～106%，平均为95.4%；相对标准差为9.3%。

4.4 现场测定法

4.4.1 范围

本标准规定了用二氧化氯现场测定法测定生活饮用水中残留二氧化氯。

本法适用于经二氧化氯消毒后的生活饮用水中二氧化氯质量浓度为0 mg/L～5.50 mg/L的水样直接测定。超出此范围的水样稀释后会造成水中二氧化氯损失。

本法最低检测质量浓度为0.01 mg/L。

4.4.2 原理

水中二氧化氯与*N*,*N*-二乙基对苯二胺(DPD)反应产生粉色，其中二氧化氯中20%的氯转化成亚氯酸盐，显色反应与水中二氧化氯含量成正比，于528 nm波长下比色定量。甘氨酸将水中的氯离子转化为氯化氨基乙酸而不干扰二氧化氯的测定。

4.4.3 试剂和材料

4.4.3.1 DPD试剂或含DPD试剂的安瓿。

4.4.3.2 甘氨酸溶液(100 g/L)。

4.4.4 仪器

4.4.4.1 分光光度计或单项比色计。

4.4.4.2 10 mL比色杯。

4.4.4.3 50 mL烧杯。

4.4.5 分析步骤

4.4.5.1 将待测样品倒入10 mL比色杯中，作为空白对照。将此比色杯置于比色池中，盖上器具盖，按下仪器的ZERO键，此时显示0.00。

4.4.5.2 取水样10 mL于10 mL比色杯中，立刻加入4滴甘氨酸试剂，摇匀。加入1包DPD试剂(4.4.3.1)，轻摇20 s，静置30 s使不溶物沉于底部。

或于50 mL烧杯中取40 mL水样，加入16滴甘氨酸试剂，摇匀。将含有DPD试剂的安瓿(4.4.3.1)倒置于待测水样的烧杯中(毛细管部分朝下)，用力将毛细管部分折断，此时水将充满安瓿，待水完全充满后，快速将安瓿颠倒数次混匀，擦去安瓿外部的液体及手印，静置30 s使不溶物沉于底部。操作见图2。

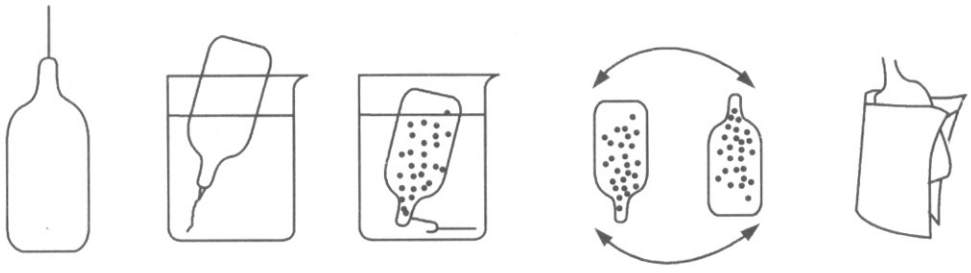

图2 操作示意图

4.4.5.3 将装有样品的比色杯或安瓿放置于比色池中，盖上器具盖，按下仪器的READ键，仪器将显示测定水样中二氧化氯的质量浓度(以mg/L为单位)。

注1：要严格掌握反应时间，样品静置后的比色测定应在1 min内完成。

注2：二氧化氯在水中稳定性很差，故最好现场取样立即测定。

4.4.5.4 干扰去除

4.4.5.4.1 当水样中碱度＞250 mg/L(以$CaCO_3$计)或酸度＞150 mg/L(以$CaCO_3$计)时可以抑制颜

色生成或生成的颜色立即褪色，用 0.5 mol/L 硫酸标准溶液或 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液将水样中和至 pH6～7，测定结果要进行体积校正。

4.4.5.4.2　二氧化氯浓度较高时一氯胺将干扰测定，试剂加入后 1 min 内 3.0 mg/L 的一氯胺将引起约 0.1 mg/L 值的增加。

4.4.5.4.3　氧化态的锰和铬干扰测定结果，于 25 mL 水样中加入 3 滴 30 g/L 碘化钾反应 1 min 或通过加入 3 滴 5 g/L 亚砷酸钠去除锰和铬的干扰。各种金属通过与甘氨酸反应也会干扰测定结果，可以通过多加甘氨酸去除此干扰。

4.4.5.4.4　溴、氯、碘、臭氧和有机胺和过氧化物干扰测定的结果。

4.4.6　精密度

5 个实验室分别对含二氧化氯低、中、高 3 种不同质量浓度的水样进行了精密度试验，低浓度(0.1 mg/L)精密度测定结果平均相对标准偏差(RSD)为 0.1%；中浓度(1.3 mg/L)精密度测定结果平均相对标准偏差(RSD)为 1.1%；高浓度(3.7 μg/L)精密度测定结果平均相对标准偏差(RSD)为 2.0%。

5　臭氧

5.1　碘量法

5.1.1　范围

本标准规定了用碘量法测定生活饮用水中残留臭氧。

本法适用于经臭氧消毒后生活饮用水中残留臭氧的测定。

5.1.2　原理

臭氧能从碘化钾溶液中释放出游离碘，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定，计算出水样中臭氧含量。

5.1.3　仪器

5.1.3.1　1 L 和 500 mL 标准的洗气瓶和吸收瓶，进气支管的末端配有中等孔隙度的玻璃砂芯滤板。

5.1.3.2　纯氮气或纯空气气源，0.2 L/min～1.0 L/min。

5.1.3.3　玻璃管或不锈钢管。

5.1.4　试剂

5.1.4.1　碘化钾溶液：溶解 20 g 不含游离碘、碘酸盐和还原性物质的碘化钾于 1 L 新煮沸并冷却的纯水，贮于棕色瓶中。

5.1.4.2　0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

5.1.4.3　硫代硫酸钠标准使用溶液：将硫代硫酸钠标准溶液(5.1.4.2)临用前稀释为 0.005 000 mol/L，每 1 mL 相当于 120 μg 臭氧。

5.1.4.4　淀粉溶液(5 g/L)。

5.1.4.5　0.050 00 mol/L 碘标准溶液。

5.1.4.6　0.005 000 mol/L 碘标准使用溶液：取碘标准溶液(5.1.4.5)临用前准确稀释为 0.005 000 mol/L。

5.1.4.7　硫酸溶液(1＋35)。

5.1.5　分析步骤

水中剩余臭氧很不稳定，因此要在取样后立即测定。在低温和低 pH 值时，剩余臭氧的稳定性相对较高。

5.1.5.1　采集水样：用 1L 洗气瓶，在进气支管的出口端配有玻璃砂芯滤板，采集水样 800 mL。

5.1.5.2　臭氧吸收：用纯氮气或纯空气由洗气瓶底部的玻砂滤板通入水样中，洗气瓶与另一只含有 400 mL 碘化钾溶液的吸收瓶相串联，通气至少 5 min，通气流量保持在 0.5 L/min～1.0 L/min，供水中

所有的臭氧都被驱出并吸收在碘化钾中。

5.1.5.3 滴定：将吸收臭氧的碘化钾溶液移至1L的碘量瓶中，并用适量的纯水冲洗吸收瓶，洗液合并在碘量瓶中。加入20 mL硫酸溶液(5.1.4.7)，使pH值降低到2.0以下。用硫代硫酸钠标准使用溶液(5.1.4.3)滴定至淡黄色时，再加入4 mL淀粉溶液(5.1.4.4)，使溶液变为蓝色，再迅速滴定到终点。

5.1.5.4 空白试验：取400 mL碘化钾溶液，加20 mL硫酸溶液(5.1.4.7)和4 mL淀粉溶液(5.1.4.4)，进行下列一种空白滴定(空白值可能是正值，也可能是负值)：

如出现蓝色，用硫代硫酸钠标准使用溶液(5.1.4.3)滴定至蓝色刚消失。

如不出现蓝色，用碘标准使用溶液(5.1.4.6)滴定至蓝色刚出现。

5.1.6 计算

水样中臭氧的浓度按式(9)计算。

$$\rho=\frac{(V_1-V_2)\times c\times 24\times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(9)$$

式中：

ρ ——水样中臭氧浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1 ——水样滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2 —— 空白滴定时所用硫代硫酸钠标准溶液或碘标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

24 ——与1 mL硫代硫酸钠溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以毫克表示的臭氧的质量；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

5.1.7 精密度和准确度

单个实验室向水中分别注入4 mg/L及5 mg/L臭氧，测定11次，剩余臭氧平均值为0.339 mg/L及0.424 mg/L，标准偏差为0.018 mg与0.025 mg，相对标准偏差为5.3%及5.9%。

5.2 靛蓝分光光度法

5.2.1 范围

本标准规定了用靛蓝分光光度法测定生活饮用水中残留臭氧。

本法适用于经臭氧消毒后生活饮用水中残留臭氧的测定。

本法最低检测质量浓度为0.01 μg/L。

过氧化氢和有机过氧化物可以使靛蓝缓慢褪色。若加入靛蓝后6 h内测定臭氧即可预防过氧化氢的干扰。有机过氧化物可能反应更快。三价铁不会产生干扰。二价锰也不会产生干扰，但会被臭氧氧化，而氧化后的产物会使靛蓝褪色。通过设立对照(事先选择性地去掉臭氧)来消除这些干扰。否则，0.1 mg/L被氧化的锰即可产生0.08 mg/L臭氧的相当的反应。氯会产生干扰，低浓度的氯(<0.1 mg/L)可被丙二酸掩盖。溴被还原成溴离子，可引起干扰(1 mol的HOBr相当于0.4 mol臭氧)。若HOBr或氯的浓度超过0.1 mg/L，不适合用该法来精确检测臭氧。

5.2.2 原理

在酸性条件下，臭氧可迅速氧化靛蓝，使之褪色，吸光率的下降与臭氧浓度的增加呈线性。

5.2.3 试剂和材料

5.2.3.1 三磺酸钾靛蓝：纯度：80%～85%。

5.2.3.2 磷酸($\rho_{20}=1.69$ g/mL)。

5.2.3.3 磷酸二氢钠。

5.2.3.4 靛蓝储备液(0.77 g/L)：于1L的容量瓶中加入约200 mL蒸馏水和1 mL磷酸(5.2.3.2)，摇匀，加入0.77 g三磺酸钾靛蓝(5.2.3.1)，加蒸馏水至刻度。储备液避光可保存4个月。

注：1∶100的稀释液在600 nm的吸光度是(0.20±0.010)/cm，当吸光度降至0.16/cm时，弃掉。

5.2.3.5 靛蓝溶液Ⅰ：在1 L的容量瓶中加入20 mL靛蓝储备液(5.2.3.4)、10 g磷酸二氢钠(5.2.3.3)、7 mL磷酸(5.2.3.2)，加水稀释至刻度。

注：当吸光度降至原来的80%时，需重新配制溶液。

5.2.3.6 靛蓝溶液Ⅱ：除需加入靛蓝储备液(5.2.3.4)100 mL外，配制过程如溶液Ⅰ(5.2.3.5)。

5.2.3.7 丙二酸溶液(50 g/L)：取5 g丙二酸溶于水中，定容100 mL。

5.2.3.8 氨基乙酸溶液(70 g/L)：取7 g氨基乙酸溶于100 mL蒸馏水中。

5.2.4 仪器

5.2.4.1 分光光度计。

5.2.4.2 容量瓶，100 mL。

5.2.5 样品

5.2.5.1 样品的稳定性：臭氧在水中稳定性很差(10 min～15 min即可衰减一半；40 min后浓度几乎衰减为零)，故最好现场取样立即测定。而且对于臭氧浓度≥0.60 mg/L的水样，水样稀释后会造成水中臭氧损失。

5.2.5.2 样品的采集：样品与靛蓝反应越快越好，因为残留物会很快分解掉。在收集样品过程中，要避免因气体处理而损失。不要将样品放置在烧瓶的底部。加入样品后，持续摇晃，使得溶液完全反应。

5.2.6 分析步骤

5.2.6.1 臭氧质量浓度为0.01 mg/L～0.1 mg/L范围的测定：于2个100 mL的容量瓶中分别加入靛蓝溶液Ⅰ(5.2.3.5)10 mL，其中一个加入样品90 mL，而另一个加入蒸馏水90 mL作为空白对照，于600 nm波长下，5 cm比色杯，测定两个溶液的吸光度。

注：比色测定应在4 h内完成。

5.2.6.2 臭氧质量浓度为0.05 mg/L～0.5 mg/L范围的测定：将上述过程(5.2.6.1)中的10 mL靛蓝溶液Ⅰ(5.2.3.5)换成10 mL靛蓝溶液Ⅱ(5.2.3.6)，其他步骤相同。

5.2.6.3 干扰去除

5.2.6.3.1 若存在低浓度的氯(<0.1 mg/L)，可分别在两个容量瓶中加入1 mL的丙二酸去除氯的干扰，然后再加入样品并定容。尽快测量吸光度，最好在60 min内(Br^-，Br_2，HOBr仅能被丙二酸部分去除)。

5.2.6.3.2 若存在锰，则预先将样品经过氨基乙酸处理，破坏掉臭氧。将0.1 mL的氨基乙酸溶液加入100 mL的容量瓶(作为空白)，另取一个加入10 mL的靛蓝溶液Ⅱ(作为样品)。用吸管吸取相同体积的样品加入上述容量瓶中。调整剂量，以至于样品瓶中的褪色反应可肉眼观察又不完全漂白(最大体积80 mL)。在加入靛蓝前，确定空白瓶中的氨基乙酸和样品混合液的pH值不低于6，因为臭氧和氨基乙酸在低pH值下反应非常缓慢。盖好塞子，仔细混匀。加入样品30 s到60 s后，加入10 mL的靛蓝溶液Ⅱ到空白瓶中。向两个瓶中加入不含臭氧的水定容至刻度，充分混匀。然后在大致相同的时间里大约30 min到60 min内测定吸光度(若超过这个时间，则残留的锰氧化物会缓慢氧化靛蓝使之褪色，空白和样品的吸光度的漂移产生变化)。空白瓶中的吸光度的减少由锰氧化物引起，而样品中的吸光度则是由臭氧和锰氧化物共同作用引起。

5.2.6.4 计算

水样中残留臭氧的质量浓度按式(10)计算。

$$\rho(O_3)=\frac{100\times\Delta A}{f\times b\times V} \qquad \cdots\cdots(10)$$

式中：

$\rho(O_3)$——水样中残留臭氧的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ΔA——样品和空白吸光度之差；

b——比色杯的厚度，单位为厘米(cm)；

V——样品的体积(一般是 90 mL)，单位为毫升(mL)；

f——0.42[因子 f 以灵敏度因子 20 000/cm 为基础，即每升水中 1 mol 的臭氧引起的吸光度(600 nm)的变化，由碘滴定法获得]。

5.2.7 精密度

3 个实验室对臭氧质量浓度为 0.05 mg/L～0.5 mg/L 范围内水样进行了精密度的测定，测定结果相对标准偏差(RSD)在 0.8%～4.7%之间。

5.3 靛蓝现场测定法

5.3.1 范围

本标准规定了用靛蓝现场测定法测定生活饮用水中残留臭氧。

本法适用于经臭氧消毒后的生活饮用水中臭氧质量浓度为 0.01 mg/L～0.75 mg/L 的水样直接测定，超出此范围的水样稀释后会造成水中臭氧损失。

本法最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

氯会对结果产生干扰，含靛蓝试剂的安瓿中含抑制干扰的试剂。

5.3.2 原理

在 pH2.5 的条件下，水中臭氧与靛蓝试剂发生蓝色褪色反应，于 600 nm 波长下可以定量测定。

5.3.3 试剂和材料

5.3.3.1 含靛蓝试剂的安瓿。

5.3.4 仪器

5.3.4.1 分光光度计或单项比色计。

5.3.4.2 烧杯，50 mL。

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 于 50 mL 烧杯中取 40 mL 水样，另一个烧杯取至少 40 mL 空白样(不含臭氧的蒸馏水)，用含有靛蓝试剂的安瓿(5.3.3.1)分别倒置于空白样和待测水样的烧杯中(毛细管部分朝下)，用力将毛细管部分折断，此时水将充满安瓿，待水完全充满后，快速将安瓿颠倒数次混匀，擦去安瓿外部的液体及手印(见图 2)。

5.3.5.2 将空白对照的安瓿置于比色池中(空白样应为蓝色)，盖上器具盖，按下仪器的 ZERO 键，此时显示 0.00。

5.3.5.3 再将装有样品的安瓿放置于比色池中，盖上器具盖，按下仪器的 READ 键，仪器将显示测定水样中臭氧的质量浓度(以 mg/L 为单位)。

注：臭氧在水中稳定性很差(10 min～15 min 即可衰减一半；40 min 后浓度几乎衰减为零)，故最好现场取样立即测定。

5.3.6 精密度

5 个实验室对臭氧质量浓度为 0.05 mg/L～0.5 mg/L 范围内水样进行了精密度的测定，测定结果相对标准偏差(RSD)在 5.5%～11%之间。

6 氯酸盐

见 GB/T 5750.10—2006 第 13 章亚氯酸盐。

STANDARDS PRESS OF CHINA

附 录 A
（规范性附录）
引 用 文 件

GB/T 5750.4—2006 生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标
GB/T 5750.10—2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
生活饮用水标准检验方法
消毒剂指标
GB/T 5750.11—2006
*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 34 千字
2007年5月第一版 2007年5月第一次印刷
*
书号:155066·1-29296 定价 20.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

GB/T 5750.11-2006