

饮用水氯胺法消毒过程中一氯胺的水杨酸分光光度法测定*

陶 辉^{1,2} 王 玲³ 李 星⁴ 王花平⁴ 李圭白¹

(1 哈尔滨工业大学, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨, 150090; 2 河海大学环境科学与工程学院, 南京, 210098;
3 安徽建筑工业学院环境工程系, 合肥, 230601; 4 北京工业大学建筑工程学院, 北京, 300040)

摘 要 本文建立了一种水杨酸分光光度法, 用于一氯胺的测定. 结果表明, 在水杨酸为 1.0ml, 硝普钠为 0.10ml, pH 值为 11.8 和反应时间为 60min 时, 方法效果最好, 吸光度与一氯胺具有很好的线性关系 ($R^2 = 0.9999$). 一氯胺的回收率为 $100 \pm 5\%$. 水中其它共存离子, 如 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等在常见浓度范围内均不影响一氯胺的定量. 方法检出限为 $0.02 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 对不同浓度标样的测定表明, 相对标准偏差 $< 10\%$, 自来水本底中的加标回收率为 $96.0\% - 103.5\%$.

关键词 一氯胺, 水杨酸, Berthelot 反应, 分光光度法.

在水处理过程中, 氯与氨会顺序反应生成一氯胺 (NH_2Cl)、二氯胺 (NHCl_2) 和三氯胺 (NCl_3). 二氯胺和三氯胺在正常的水处理条件下不稳定, 而且还有一些臭味, 因此, 在氯胺消毒过程中均通过氯氮比的控制, 以一氯胺为主要的氯胺物种. 但是, 氯还会与水中的有机氯化物反应生成有机氯胺, 有机氯胺不具有消毒性能或消毒性能很差. 目前的标准方法, 如《生活饮用水卫生标准》(GB5750-2006) 中规定的碘量法、N,N-二乙基-1,4-苯二胺 (DPD) 硫酸亚铁铵滴定法、DPD 光度法和 EPA-Methods 4500-Cl 中 B, C, D, E, F, G, H 和 I 等都不能区分水中的无机氯胺和有机氯胺. 因此, 很容易夸大水中能起到消毒效果的有效氯 (在氯胺消毒工艺中即一氯胺) 的浓度, 从而造成消毒效果的不完全, 导致饮用水微生物安全性下降. 1984 年, Frank 等人开发一种 DANSO_2H 衍生化-HPLC 测定方法. 但该方法较为复杂, 衍生剂 DANSO_2H 目前无商品供应, 同时该方法不适于成份较为复杂的实际样品^[1]. 1989 年, Marta 等人使用 2-巯基苯并噻唑 (2-mercaptobenzothiazole) 作为衍生剂, 建立了区别无机氯胺和有机氯胺的测试方法. 但该方法仅适用于水中胺类含量恒定的情况^[2]. 1999 年, Chii 等人将膜进样质谱用于无机氯胺和有机氯胺的区别测试, 得到了较为满意的效果^[3], 但是这些研究过程中所使用的膜进样装置均为自制, 从而限制了该方法在实际水厂的应用, 而且水中的氨氮和荷质比与氯胺相同的物质均会干扰测定.

本文建立了一种基于 Berthelot 反应的水杨酸分光光度法用于测定饮用水氯胺消毒过程中的一氯胺.

1 实验方法

本方法由 GB 7481-87 优化而来, 该方法是基于经典的 Berthelot 反应而建立的. 在硝普钠的催化下, NH_2Cl 与苯酚或取代苯酚反应生成 2-羧基-1,4-醌亚胺类的中间产物, 然后与酚反应生成一种蓝绿色的醌酚物质, 且生成的醌酚量与 NH_2Cl 的量成正比, 因此, 可用于 NH_2Cl 的定量.

Jota Kanda 等人指出^[4], 中间产物 2-羧基-1,4-醌亚胺易与水中的胺类发生亲核反应, 从而定量. 而水杨酸结构中邻位的羧基则能有效地阻止这个亲核反应的发生, 同时水杨酸的毒性远小于苯酚, 因而多使用水杨酸作为显色剂.

将 50.0g 水杨酸、12.8g 氢氧化钠和 50.0g 酒石酸钾钠溶于去离子水中, 定容至 1L (溶液的 pH 值为 6.0—6.5). 然后将 0.18g 亚硝基铁氰化钠 (硝普钠) 固体溶于水中, 定容至 10 ml, 此溶液临用时配制.

将用 $0.05 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液调节到 pH 值 = 8.0 的氯水, 按 $\text{Cl}_2 : \text{N} = 4 : 1$ (质量比) 逐滴加入

2008 年 2 月 25 日收稿.

* 国家自然科学基金 (No. 50578052) 和国家 863 计划 (2007AA06Z339) 资助项目.

到同样用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液调节到 pH 值 = 8.0 的氯化铵溶液中, 即为 NH_2Cl 储备液, 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 其氯胺组分和含量用 DPD-硫酸亚铁铵滴定法标定。

将用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液调节到 pH 值 = 8.0 的氯水, 按 $\text{Cl}_2:\text{N} = 4:1$ (质量比) 逐滴加入到同样用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液调节到 pH 值 = 8.0 的有机氮(以 α -胺基氮计)溶液中, 配制有机氯胺溶液。

将 4ml 样品或稀释样品 (NH_2Cl 含量小于 $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 转移至 10ml 容量瓶中; 加入一定量的水杨酸溶液混合; 再加入一定量的硝普钠溶液, 混合后加入一定量的 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 氢氧化钠溶液, 并用去离子水稀释至 10ml, 剧烈振摇使之完全混合; 反应一段时间后, 在 703nm 处测定吸光度。

2 吸收光谱

图 1 所示为不同浓度的 NH_2Cl 与水杨酸反应后的吸收光谱曲线。由图 1 可以看出, NH_2Cl 与水杨酸的反应体系具有 2 个明显的吸收, 第一个吸收峰在 400nm 左右, 根据反应机理的探讨, 认为这是过量的硝普钠所产生的; 第二个吸收在 703 nm 处, 是反应产物——靛酚所产生的, 且其与 NH_2Cl 浓度有很好的线性相关性。因此, 取 703nm 为 NH_2Cl 的定量波长。这个波长值与《水质 氨的测定 水杨酸分光光度法》(GB 7481-87) 中所给出的最大吸收波长值稍有差别, 具体原因还有待于进一步研究。

3 参数的优化

采用单因子方法对测试方法的参数进行了优化, 包括反应体系的 pH 值、水杨酸用量、硝普钠用量和反应时间等。由图 2 可以明显地看出, 在所考察的水杨酸用量范围内, 反应产物的吸收值基本保持不变, 这是由于水杨酸远远过量的原因。Berthelot 反应要求水杨酸完全电离^[5]。相对于更大浓度的水杨酸而言, 较小浓度的水杨酸需要更高的 pH 值才能取得相同量的水杨酸离子。而较高的 pH 值则会引起水中金属离子, 如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等的沉淀, 从而影响吸光度测定, 因此, 必须保证水杨酸过量。考虑到检测的可操作性, 选择水杨酸的用量为 1.0 ml。

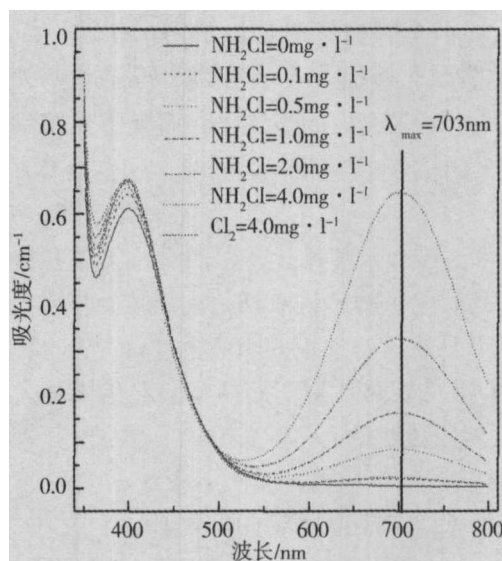


图 1 氯胺与水杨酸反应产物的光谱曲线
pH = 11.8, 水杨酸 = 1.0 ml, 硝普钠溶液 = 0.1 ml,
反应时间 = 60 min

Fig. 1 The spectrum of product formed
by the Berthelot reaction

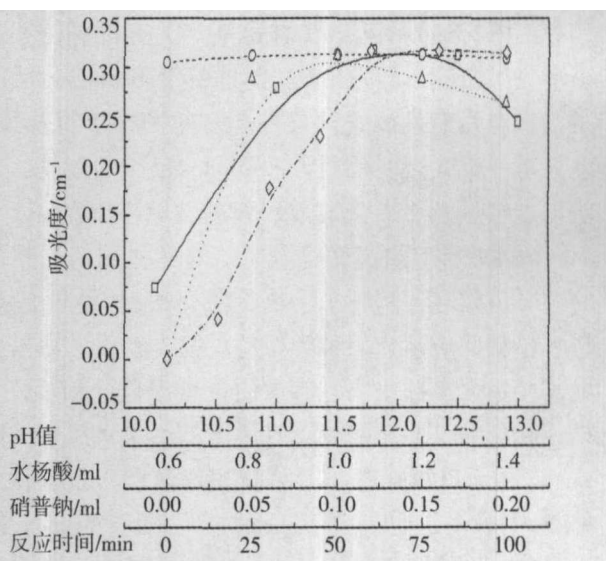


图 2 水杨酸光度法参数的优化
 $\text{NH}_2\text{Cl} = 2.00 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

□-pH ○-水杨酸 △-硝普钠 ◇-反应时间

Fig. 2 Parameter optimization of salicylate
spectrophotometric method

与水杨酸不同, 硝普钠的用量存在一个最佳值, 即 0.10ml。硝普钠在本反应中为催化剂, 不使用硝普钠, 反应体系在 703 nm 处不产生吸收, 即没有靛酚类反应产物生成。当硝普钠用量超过 0.10ml 时, 反应体系的在 703nm 处的吸收值反面有所下降。Charles J. Patton 等指出, Berthelot 反应

的实际催化剂是硝普钠在碱性条件下的水解产物——水五氰基高铁酸盐(aquopentacyanoferrate)^[6]。同时过高的水五氰基高铁酸盐与一氯胺的摩尔比过高会导致产物的光谱发生蓝移,因而造成吸收值下降,所以合适的硝普钠用量为 0.10ml。

在试验过程中,通过改变 NaOH 的加入量调节反应体系的 pH 值,结果表明,最佳的 pH 值为 11.8(NaOH 用量为 0.20ml)。当 pH 值小于 11.8 时,pH 值的升高,有利于硝普钠的水解,提高水五氰基高铁酸盐的含量,因而会强化反应的发生。而如前所述,过量的水五氰基高铁酸盐会造成反应产物光谱的蓝移,从而降低产物在 703 nm 处的吸收值。因此,NaOH 用量选定为 0.20ml。

反应时间在 0—60min 范围内,反应产物的吸收值快速上升,至 60min 时达到最大。反应产物的稳定性也较好,在其后的 40min 内吸收值基本没有变化(<1%)。这使得方法具有较强的可操作性,而且也使得大批量样品的测试成为可能。为缩短测定时间,本方法确定反应时间为 60min。

4 标准曲线

按上述优化后的参数:NaOH = 0.20ml、水杨酸 = 1.0ml、硝普钠 = 0.10ml 和反应时间 = 60min,在水处理常见的浓度范围(0—5mg·l⁻¹)内,NH₂Cl 浓度和 703nm 处的吸光度具有良好的线性关系: $y = 0.1720x + 0.0027$,线性相关系数(R^2)高达 0.9999。

5 其它氯胺物种的影响

有机氯胺对 NH₂Cl 的检测和定量有很严重的影响。本文着重对 21 种氨基酸类有机氯胺:0. NH₃, 1. 甘氨酸, 2. 丙氨酸, 3. 缬氨酸, 4. 亮氨酸, 5. 异亮氨酸, 6. 蛋氨酸, 7. 脯氨酸, 8. 苯丙氨酸, 9. 色氨酸, 10. 丝氨酸, 11. 苏氨酸, 12. 半胱氨酸, 13. 酪氨酸, 14. 天门冬酰胺, 15. 谷酰胺, 16. 天门冬氨酸, 17. 谷氨酸, 18. 精氨酸, 19. 组氨酸, 20. 赖氨酸, 21. 甘氨酸甘氨酸; 6 种胺类有机氯胺: 22. 甲胺, 23. 乙胺, 24. 二甲胺, 25. 甲乙胺, 26. 二乙胺, 27. 苯胺; 3 种无机氯胺: 28. 自由氯, 29. 二氯胺, 30. 三氯胺(浓度均为 1.00mg·l⁻¹)对一氯胺的影响进行了研究,结果如图 3 所示(图中所示的虚线表示响应值,为 NH₂Cl 的 ±3% 的上下限)。

由图 3(A)可见,21 种氨基酸类有机氯胺和甘氨酸甘氨酸类有机氯胺在本方法中的响应值很小,小于一氯胺的 ±3%。这主要是由于 Berthelot 反应的发生需要相应的 α-N 上有两个可交换的氢原子^[6]。在所有的氯胺种类中,仅有 NH₂Cl 的 α-N 上具有两个可供交换的氢原子,而其它氯胺物种最多只有一个,因而限制了 Berthelot 反应的发生,从而在方法中的响应值很低。同时,这也是本方法之所以能够区别 NH₂Cl 和有机氯胺的原因所在。

6 种胺类有机氯胺的响应值与此相同,如图 3(B)所示,仅有苯胺氯化产生的有机氯胺在方法中的响应值较高,达到了一氯胺的 6%。这主要是由于苯胺或氯化苯胺极易被氧化成亚胺类物质,然后与水杨酸反应生成一种类似的靛酚类物质,从而导致氯化苯胺在本方法中的响应值过高。但也应该指出,在绝大多数水中,苯胺的含量很低,因而不影响 NH₂Cl 的定量。对苯胺含量较高的水体,如染料、制药等工业废水或受其污染的给水水源中,则应注意苯胺的含量。

3 种无机氯胺,如二氯胺和三氯胺以及自由氯在本方法中的响应值均较低,低于一氯胺的 3%,见图 3(C)。这也是由于二氯胺和三氯胺的 α-N 上仅有一个可供交换的氢原子所导致的。

向浓度为 0.50mg·l⁻¹ 氨基酸或胺类的溶液中缓慢加入一定量的氯水,使最后的氯浓度为 2.00mg·l⁻¹。然后向其中加入浓度为 2.0mg·l⁻¹ 的 NH₂Cl,以测定回收率,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,除在苯胺的有机氯胺溶液外,在其它溶液中的回收率均较好,在 100 ± 5% 以内;仅在氯化苯胺溶液中的回收率较高,为 126%。这主要是由于氯化苯胺自身在本方法中的响应值较高所造成的。由此可以看出,有机氯胺对 NH₂Cl 测定的影响可以忽略不计。

6 水中其它共存离子的影响

水中存在较多的共存离子,如 SO₄²⁻, PO₄³⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ 等,有可能对 NH₂Cl 的定量造成一定的影响,为此对水中常见阴、阳离子的最大允许浓度做了详细测试。于 2.00mg·l⁻¹ 的 NH₂Cl 溶

液中加入一定量的阴离子和阳离子，以相对误差不超过±3%为依据，测试了常见离子的最高允许浓度，结果如表1所示。由表1可见，常见离子的最高允许浓度均远远高于水处理过程中常见的范围，因而不会影响NH₂Cl的测定。

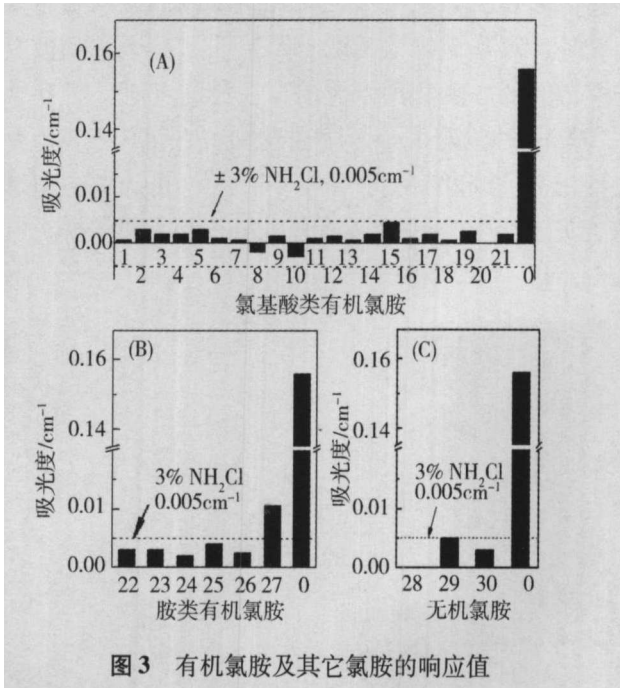


图3 有机氯胺及其它氯胺的响应值

Fig. 3 The response of organic chloramines and other chlorine species in this method

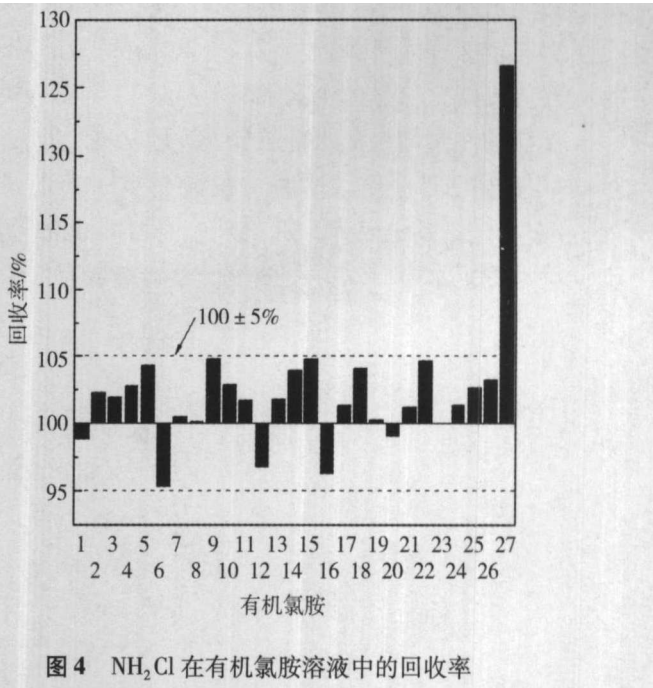


图4 NH₂Cl在有机氯胺溶液中的回收率

Fig. 4 The recovery of NH₂Cl in organic chloramines solutions

表1 水中共存离子的最高允许浓度 (mg·l⁻¹)

Table 1 The upper limit of co-exist ions

离子	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
最高允许浓度	2000	50	50	20	50	10000	500	400	10
离子	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Hg ²⁺	Cr ⁶⁺	Cd ²⁺	As ³⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺
最高允许浓度	10	5	2	1	20	5	10	25	25

7 方法的检出限、精密度和准确度

为测试方法的检出限和精密度，对一系列标准样品进行了20次重复测定，结果如表2所示。由表2可见，测定不同浓度的NH₂Cl (0—4 mg·l⁻¹) 时标准偏差(SD)为0.001—0.058 mg·l⁻¹，相对标准偏差为1.46—9.08%，均小于10%，方法的检出限为0.02mg·l⁻¹，可满足水分析的要求。

为考察方法的准确度，在自来水(NH₂Cl=0.14mg·l⁻¹)本底中考察了加标回收率，结果如表3所示。由表3可见，NH₂Cl的加标回收率为96.0%—103.5%，表明所建立的方法准确可靠。

表2 精密度测定结果

Table 2 Results of precision tests

标准液浓度/mg·l ⁻¹	0.00	0.05	0.50	2.00	4.00
测定值/mg·l ⁻¹	0.01	0.05	0.51	1.99	3.96
SD/mg·l ⁻¹	0.001	0.005	0.015	0.048	0.058
RSD/%	9.08	7.10	2.98	2.41	1.46

表3 加标回收率试验结果

Table 3 Results of recovery tests

加标量/mg·l ⁻¹	测定值/mg·l ⁻¹	计算值/mg·l ⁻¹	回收率/%
0.50	0.65	0.51	102.0
1.00	1.10	0.96	96.0
2.00	2.21	2.07	103.5
4.00	4.20	4.06	101.5

8 实际应用

于蒸馏水中加入一定量的氯化铵、甘氨酸和硼酸，使其浓度分别为：氨氮=0或1.00 mg·l⁻¹，

甘氨酸氮 = $0.50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 硼酸 = $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$ 调节其 pH 值为 8.0. 然后按不同氯氮比加氯进行氯化试验, 取样对比水杨酸分光光度法和 DPD-滴定法的测量结果, 如图 5 所示. 由图 5 可见, 当水中没有氨氮存在时, DPD-滴定法依然检测出了相当浓度的 NH_2Cl , 这显然与事实不符; 而采用水杨酸光度法, 则基本上没有检测到 NH_2Cl 的存在, 说明水杨酸光度法能够有效地区分有机氯胺和无机氯胺. 当水中氨氮浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, DPD-滴定法的测量结果明显高于水杨酸分光光度法, 这是由于氨基酸与氯反应生成有机氯胺所造成的. 由此可以看出, 在最高点时, DPD-滴定法的测量结果比水杨酸分光光度法高 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 这正好是 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 甘氨酸氮在氯化条件下生成氯胺的理论值. 同时, 在最高点时, 水杨酸光度法的测定结果为 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 也正好与 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 氨氮生成 NH_2Cl 的理论值相符. 说明水杨酸光度法能够有效地区分有机氯胺和无机氯胺, 准确地测定水中 NH_2Cl 的浓度, 不会造成有效消毒剂的误报.

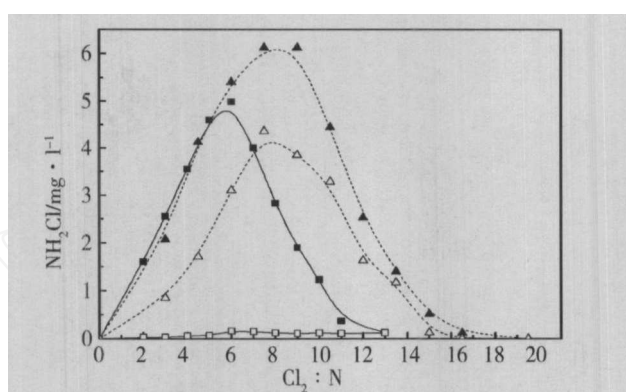


图 5 DPD-滴定法和水杨酸光度法的对比

■-DPD-滴定法($\text{NH}_3=0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) □-水杨酸光度法($\text{NH}_3=0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) ▲-DPD-滴定法($\text{NH}_3=1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) △-水杨酸光度法($\text{NH}_3=1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Fig. 5 The comparison of DPD - titration method and salicylate spectrophotometry method

综上所述, 水中一氯胺在硝普钠的催化下可与水杨酸按一定计量比反应生成蓝色的靛酚类物质, 可于 703nm 处测定吸光度, 用以确定一氯胺的含量; 在 pH 值 = 11.8、水杨酸用量 = 1.0ml、硝普钠用量 = 0.10ml 和反应时间 = 60min 时可取得最好效果; 由 20 种 α -氨基酸、1 种多肽和 6 种胺类氯化而生成的有机氯胺在本方法中的响应值很低, 除由苯胺生成的有机氯胺外, 其它均小于一氯胺的 $\pm 3\%$; 水中自由氯、二氯胺和三氯胺在本方法中的响应值也很低, 小于一氯胺的 3%; $2.00 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的一氯胺在 $2.00 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的有机氯胺中的回收率为 $100 \pm 5\%$, 说明本方法可有效地区分有机和无机氯胺; 水中的其它共存离子不影响一氯胺的测定. 方法检出限为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 对不同浓度标样的测定表明, 相对标准偏差 $< 10\%$, 自来水本底中的加标回收率为 96.0%—103.5%.

参 考 文 献

- [1] Frank E Scully Jr, John P Yang, Kathryn Mazlna, Derivatization of Organic and Inorganic N-Chloramines for High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Chlorinated Water. *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18 (2): 787—792
- [2] Marta T lukasewycz, Christine M Bierlnger, Robert J Ilukkonen et al., Analysis of Inorganic and Organic Chloramines: Derivatization with 2-Mercaptobenzot hiazole. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23 (2): 196—199
- [3] Chii Shang, Ernest R, Blatchley, Differentiation and Quantification of Free Chlorine and Inorganic Chloramines in Aqueous solution by MIMS. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (13): 2218—2223
- [4] Jota Kanda, Determination of Ammonium in Seawater Based on the Indophenol Reaction with o-Phenylphenol (OPP). *Water Research*, 1995, 29 (12): 2746—2750
- [5] Krom M D, Spectrophotometric Determination of Ammonia: a Study of a Modified Berthelot Reaction Using Salicylate and Dichloroisocyanurate. *The Analyst*, 1980, 105 (1249): 305—316
- [6] Charles J Patton, Crouch S R, Spectrophotometric and Kinetics Investigation of the Berthelot Reaction for the Determination of Ammonia. *Anal. Chem.*, 1977, 49 (3): 464—469

MONOCHLORAMINE TESTING METHOD IN CHLORAMINATION PROCESS—SALICYLATE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

TAO Hui^{1, 2} WANG ling³ LI Xing⁴ WANG Hua-ping⁴ LI Gui-bai¹

(1 State Key laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin, Institute of Technology, Harbin, 150090, China;

2 College of Environmental Science and Technology, Hohai University, Nanjing, 210098, China;

3 School of Environmental Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei, 30601, China;

4 The College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, 300040, China)

ABSTRACT

The determination method, salicylate spectrophotometric method, which can differentiate inorganic monochloramine from organic chloramines. Parameters in the method was modified as salicylic acid 1.0ml, nitroprussiate 0.10ml, pH11.8 and reaction time 60min, in which situation the absorption at 703nm was linear with concentration of monochloramine ($R^2 = 0.9999$). The recovery of inorganic monochloramine in organic chloramines was within $100 \pm 5\%$. The typical ions in water do not interfere with the quification of monochloramine. The detection limit of this method was $0.02\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. 20 tests of different standard sample shown that the RSD $< 10\%$, and the recovery of standard sample in tap water was 96.0%—103.5%.

Keywords: monochloramine, salicylate, Berthelot reaction, Speccrophotometric method.