



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 585—2010

代替 GB 11897-89

---

## 水质 游离氯和总氯的测定

### N, N-二乙基-1, 4-苯二胺滴定法

**Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine -  
Titrimetric 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.....	2
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	5
9 分析步骤.....	5
10 结果计算及表示.....	6
11 精密度和准确度.....	6
12 注意事项.....	7
附录A（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 .....	8

## 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N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法。

本标准是对《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》(GB11897-89)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：

- 修改了标准的适用范围；
- 增加了样品的保存方法；
- 增加了干扰和消除条款；
- 修改了缓冲溶液添加量；
- 增加了注意事项条款。

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-苯二胺滴定法》(GB 11897-89)废止。

本标准的附录A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、锦州市环境监测中心。

本标准环境保护部2010年09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-苯二胺滴定法

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滴定法。

本标准适用于工业废水、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。

本标准的检出限（以Cl<sub>2</sub>计）为0.02 mg/L，测定范围（以Cl<sub>2</sub>计）为0.08 mg/L~5.0 mg/L。  
对于游离氯和总氯浓度超过方法测定上限的样品，可适当稀释后进行测定。

### 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，游离氯与N,N-二乙基-1,4-苯二胺（DPD）生成红色化合物，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至红色消失。

### 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，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至红色消失。

## 5 干扰和消除

### 5.1 其他氯化化合物的干扰

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A执行。

### 5.2 氧化锰和六价铬干扰的校正

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（ $\text{Cu}^{2+}$ ）和铁离子（ $\text{Fe}^{3+}$ ）。其中 $\text{Cu}^{2+}$ （ $< 8 \text{ mg/L}$ ）和 $\text{Fe}^{3+}$ （ $< 20 \text{ mg/L}$ ）的干扰可通过缓冲溶液和DPD溶液中的 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 掩蔽，氧化锰和六价铬的干扰可通过滴定测定进行校正，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（6.4），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（6.6）。2 min 后，加入5.0 ml 缓冲溶液（6.11）和5.0 ml DPD试液（6.12）。

第一个瓶中不应显色，第二个瓶中应显粉红色。否则需将实验用水经活性炭处理使之脱氯，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 正磷酸： $\rho = 1.71 \text{ g/ml}$ 。

6.4 碘化钾：晶体。

6.5 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。

6.6 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。

6.7 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 100.0 \text{ mmol/L}$

准确称取4.904 g 研细的重铬酸钾（105 °C烘干2 h以上），溶于1000 ml容量瓶中，加水（6.1）至标线，混匀。

6.8 硫酸亚铁铵贮备液： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 56 \text{ mmol/L}$

称取22.0 g 六水合硫酸亚铁铵，溶于含5.0 ml 浓硫酸（6.2）的水（6.1）中，移入1000 ml 棕色容量瓶中，加水（6.1）至标线，混匀。测定前进行标定。

标定方法：向250 ml 锥形瓶中，依次加入50.0 ml 硫酸亚铁铵贮备液（6.8）、5.0 ml 正磷酸（6.3）和4滴二苯胺磺酸钡指示液（6.10）。用重铬酸钾标准溶液（6.7）滴定到出现墨绿色，溶液颜色保持不变时为终点。此溶液的浓度以每升含氯（ $\text{Cl}_2$ ）毫摩尔数表示，按照公式（1）进行计算。

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{2V_1} \quad (1)$$

式中：

$C_1$ —— 硫酸亚铁铵贮备液的浓度，mmol/L；

$C_2$ —— 重铬酸钾标准溶液的浓度，mmol/L；

$V_2$  —— 滴定消耗重铬酸钾标准溶液的体积, ml;

$V_1$  —— 硫酸亚铁铵贮备液的体积, ml;

2 —— 每摩尔硫酸亚铁铵相当于氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 的摩尔数。

注1: 若  $V_2$  小于 22 ml, 应重新配制硫酸亚铁铵贮备液。

#### 6.9 硫酸亚铁铵标准滴定液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 2.8 \text{ mmol/L}$

取 50.0 ml 硫酸亚铁铵贮备液 (6.8) 于 1000 ml 容量瓶中, 加水 (6.1) 至标线, 混匀, 存放于棕色试剂瓶中。临用现配。

以每升含氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 毫摩尔数表示此溶液的浓度  $C_3$  (mmol/L), 按照公式 (2) 进行计算。

$$C_3 = \frac{C_1}{20} \quad (2)$$

#### 6.10 二苯胺磺酸钡指示液: $\rho[(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2\text{Ba}] = 3.0 \text{ g/L}$

称取 0.30 g 二苯胺磺酸钡溶解于 100 ml 容量瓶中, 加水 (6.1) 至标线, 混匀。

#### 6.11 磷酸盐缓冲溶液: $\text{pH} = 6.5$

称取 24.0 g 无水磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 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 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 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 浓硫酸 (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2: 也可用 1.1 g 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, $\rho(\text{NaAsO}_2) = 2.0 \text{ g/L}$ ; 或硫代乙酰胺溶液, $\rho(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 2.5 \text{ g/L}$ 。

## 7 仪器和设备

### 7.1 微量滴定管: 5 ml, 0.02 ml 分度。

### 7.2 一般实验室常用仪器设备。

注3：实验中的玻璃器皿需在次氯酸钠溶液（6.6）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。如样品不能现场测定，则需对样品加入固定剂保存。预先加入采样体积1%的NaOH溶液（6.5）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 $\text{pH} > 12$ 。

### 8.2 样品保存

水样用冷藏箱运送，在实验室内4℃、避光条件下保存，5 d 内测定。

## 9 分析步骤

### 9.1 试料的制备

取100 ml 样品作为试料 $V_0$ 。如总氯（ $\text{Cl}_2$ ）超过5mg/L，需取较小体积样品，用水（6.1）稀释至100ml。

### 9.2 游离氯测定

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）和试样（9.1），混匀。立即用硫酸亚铁铵标准滴定液（6.9）滴定至无色为终点，记录滴定消耗溶液体积 $V_3$ 的毫升数。

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 试料于250 ml 锥形瓶中，加入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 磷酸盐缓冲液（6.11）和5.0 ml DPD溶液（6.12），立即用硫酸亚铁铵标准滴定液（6.9）滴定，溶液由粉红色滴至无色为终点，测定氧化锰的干扰。若有六价铬存在，30 min 后，溶液颜色变成粉红色，继续滴定六价铬的干扰，使溶液由粉红色滴至无色为终点。记录滴定消耗溶液体积 $V_5$ ，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。

### 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）和试料（9.1），加入1 g 碘化钾（6.4），混匀。2 min后，用硫酸亚铁铵标准滴定液（6.9）滴定至无色为终点。如在 2 min 内观察到粉红色再现，继续滴定至无色作为终点，记录滴定消耗溶液体积 $V_4$ 的毫升数。

对于含有氧化锰和六价铬的试料可通过测定其含量消除干扰，其测定方法见9.2。



## 10 结果计算及表示

### 10.1 游离氯的计算

水样中游离氯的质量浓度 $\rho$ （以 $\text{Cl}_2$ 计），按照公式（3）进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{C_3(V_3 - V_5)}{V_0} \times 70.91 \quad (3)$$

式中：

$C_3$  —— 硫酸亚铁铵标准滴定液的浓度（以 $\text{Cl}_2$ 计），mmol/L；

$V_0$  —— 实际水样体积，ml；

$V_3$  —— 测定（9.2）中消耗硫酸亚铁铵标准滴定液的体积，ml；

$V_5$  —— 校正氧化锰和六价铬干扰时消耗硫酸亚铁铵标准滴定液的体积，ml，若不存在氧化锰和六价铬， $V_5=0$  ml；

70.91 ——  $\text{Cl}_2$ 的分子量。

### 10.2 总氯的计算

水样中总氯的质量浓度 $\rho$ （以 $\text{Cl}_2$ 计），按照公式（4）进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{C_3(V_4 - V_5)}{V_0} \times 70.91 \quad (4)$$

式中：

$V_4$  —— 测定（9.3）中消耗硫酸亚铁铵标准滴定液的体积，ml。

### 10.3 结果表示

当测定结果小于10 mg/L时，保留到小数点后两位；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个实验室对含碘酸钾质量浓度为1.006、5.03、9.05mg/L的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：7.6%~9.6%，1.0%~3.8%，0.7%~1.4%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.2%，1.1%，0.4%；

重复性限分别为：0.25 mg/L，0.33 mg/L，0.26 mg/L；

再现性限分别为：0.25 mg/L，0.36 mg/L，0.27 mg/L。

### 11.2 准确度

5个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：100%~103%，100%~103%，98.1%~106%；

加标回收率最终值分别为：102%±2.2%，99.0%±6.2%，102%±6.4%。

## 12 注意事项

12.1 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。

12.2 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V<sub>0</sub>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。

12.3 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）

#### 一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的分别测定

##### A.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。本法适用范围与游离氯和总氯相同（参见本标准1）。

##### A.2 方法原理

在测定游离氯和总氯后，滴定另外两个试样：

- 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。

##### A.3 试剂和材料

参见本标准6（试剂和材料）和以下试剂：

- A.3.1 碘化钾溶液， $\rho(\text{KI}) = 5 \text{ g/L}$ 。临用现配，装在棕色瓶中。

##### A.4 仪器和设备

参见本标准7（仪器和设备）。

##### A.5 测定步骤

###### A.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 水样，并加入2滴（约0.1 ml）碘化钾溶液（A.3.1）或很小一粒碘化钾晶体（约0.5 mg），混匀，立即用硫酸亚铁铵标准滴定液（6.9）滴定至无色为终点。记录消耗溶液体积 $V_6$ 的毫升数。高浓度样品应稀释后测定。

### A. 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 水样,2滴(约0.1 ml)碘化钾溶液(A.3.1)或很小一粒碘化钾晶体(约0.5 mg),混匀。在1 min 内,将烧杯中溶液倒入含15.0 ml 磷酸盐缓冲溶液(6.11)和5.0 ml DPD溶液(6.12)的250 ml 锥形瓶中。立即用硫酸亚铁铵标准滴定液(6.9)滴定至无色为终点。记录消耗溶液体积 $V_7$ 的毫升数。高浓度样品应稀释后测定。

## A. 6 结果计算

### A. 6. 1 一氯胺的计算

化合氯中一氯胺的质量浓度 $\rho$ (以 $\text{Cl}_2$ 计),按照公式(A.1)进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{C_3(V_6 - V_3)}{V_0} \times 70.91 \quad (\text{A.1})$$

式中:

$V_6$ ——在测定(A.5.1)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定液(6.9)的体积,ml。

### A. 6. 2 二氯胺的计算

化合氯中二氯胺的质量浓度 $\rho$ (以 $\text{Cl}_2$ 计),按照公式(A.2)进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{C_3[V_4 + V_6 - 2V_7]}{V_0} \times 70.91 \quad (\text{A.2})$$

式中:

$V_7$ ——在测定(A.5.2)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定液(6.9)的体积,ml。

### A. 6. 3 三氯化氮的计算

化合氯中三氯化氮的质量浓度 $\rho$ (以 $\text{Cl}_2$ 计),按照公式(A.3)进行计算。

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{2C_3(V_7 - V_6)}{V_0} \times 70.91 \quad (\text{A.3})$$