

**《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》编制说明**

（征求意见稿）

**《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》标准编制组**

2009 年 7 月

目 次

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 修订标准的必要性	2
2.1 游离氯和总氯的环境危害	2
2.2 相关环境标准和环保工作的需要	4
2.3 游离氯和总氯分析方法的最新进展	5
2.4 修订的主要内容	8
3 国内外相关分析方法研究	8
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	8
3.2 国内相关分析方法研究	8
4 标准修订的基本原则和技术路线	9
4.1 标准修订的基本原则	9
4.2 标准修订的技术路线	9
5 方法研究报告	9
5.1 方法研究的目的	9
5.2 适用范围	9
5.3 测定范围的确定	10
5.4 方法原理	13
5.5 干扰及消除	13
5.6 试剂	13
5.7 仪器	14
5.8 样品的采集和保存	15
5.9 分析步骤	17
5.10 结果计算	19
5.11 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法校准曲线	20
5.12 现场测定方法的有效性	20
5.13 三种方法的一致性	22
5.14 准确度和精密度	23
5.15 质量保证与质量控制	24
5.16 规范性附录 A	25
6 相关分析方法比较	26
7 方法验证	26
7.1 方法验证方案	26
7.2 方法验证过程	27
8 对实施本标准的建议	27
参考文献	27

附件一 29

方法验证数据汇总报告 29

附件二 6

方法验证数据汇总报告 6

《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》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据2007年2月国家质检总局国质检财函[2007]971号《关于下达2007年第一批国家标准制修订项目经费的通知》，原国家环保总局科技标准司向大连市环境监测中心下达了整合修订《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB11898-89)任务计划书，项目统一编号为1176。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组

2007年2月，大连市环境监测中心在接到整合修订《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB11898-89)，立即成立标准编制小组，小组成员包括有多年从事水质游离氯和总氯分析研究经验的同志和目前从事该项目分析的同志。

(2) 查询国内外相关标准和文献资料

2007年3月~5月，本标准编制小组成员根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，明确现行标准存在的主要问题，确立建立新标准的指导思想，制定建立新标准的技术路线，形成开题报告和标准草案，制定实验方案。

(3) 组织专家论证，确定标准修订技术路线，修订原则

2007年6月组织专家论证。针对现行《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB11898-89)，与会专家指出上述标准中的部分内容已不能满足当前环境分析工作的需要，已不具备对当前工作的指导意义。特别是在样品采集、保存方法方面，由于水中游离氯和总氯的稳定性差、易于分解，在样品采集、运输和保存的过程中易于造成样品中部分游离氯和总氯的损失，导致实验室测定值与样品真实值间存在较大的偏差。然而目前现行的标准中对于样品的采集、保存和现场测定等方面没有明确的规定，存在明显的不足，因此有必要对现行的水质游离氯和总氯测定方法进行改进。

与会专家同时指出标准的修订，应参照国际标准化组织(ISO)、美国环境保护局(US EPA)、日本标准组织(JIS)和美国材料与试验协会(ASTM)等国家和国际组织发布的标准测定方法，并结合国内环境监测工作的实际情况，建立满足我国水质监测需要并具有国际水平的《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》标准监测分析方法，并建立相应的现场快速测定方法。

根据与会专家的意见和建议，在保留原标准的基本内容的基础上，对原标准的内容进行整合，并重新明确和修订了标准制定的原则、主要内容、技术路线和具体的实验方案。

(4) 建立标准方法进行实验分析

2007年7月~2008年2月,在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料的基础上,依据实验方案,进行分析方法的验证实验。首先,由于水中游离氯和总氯的稳定性差、易于分解,在样品采集、运输和保存的过程中会有部分损失。因此针对该方面的不足,采用增加固定剂的方法对样品进行固定,并对相应的测定步骤进行修订。其次,制订现场快速测定方法。最后,将修订后的标准与现行标准进行比对验证,以检验修订后方法的准确度和精密度等。

(5) 编写标准征求意见稿

在前期研究工作的基础上,以标准《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB11898-89)为蓝本,编写了《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》的标准草案。从分析方法标准化的角度,参照根据 ISO 7393/1-1985^[1]、ISO 7393/2-1985^[2]、EPA METHOD 330.4^[3]和 330.5^[4]等国外方法和本实验室研究数据对标准内容进行了补充完善,在此基础上形成了《水质 游离氯和总氯的测定比色法》标准征求意见稿及编制说明,并于2008年3月提交给环境保护部环境标准研究所。

(6) 组织方法验证

2008年12月~2009年1月,组织5家有资质和具有相关项目分析经验的单位,对标准的检出限、测定上限、测定下限、准确度和精密度等方面进行验证。汇总相关验证数据后,对数据的合理性进行检验。将通过检验的验证数据进行汇总,编写数据汇总报告和统计汇总报告。

(7) 标准征求意见稿的再次修改

根据2008年12月2日环境保护部科技标准司下发的《关于召开国家环境保护监测方法标准制修订工作会议的预通知》,按照附件中《环境监测分析方法标准制(修)订技术导则(草案)》的要求,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》标准征求意见稿和编制说明进行了再次修改,于2009年3月3日将再次修改后的标准征求意见稿和编制说明提交给环境保护部科技标准司和环境保护部环境标准研究所。

2009年4月环境保护部科技标准司对《环境监测分析方法标准制(修)订技术导则(草案)》进行了重新修订,按新修订的技术导则要求,标准编制小组对征求意见稿和编制说明的相应内容做了进一步修改,并提交给保护部科技标准司和环境保护部环境标准研究所。

2 修订标准的必要性

2.1 游离氯和总氯的环境危害

2.1.1 游离氯和总氯的基本理化性质

游离氯是指次氯酸、次氯酸盐离子和溶解的单质氯形式存在的氯。其中次氯酸钠是作为主要水质消毒剂常用于废水的加氯消毒。次氯酸钠为微黄色溶液,有似氯气的气味,溶于水沸点102.2℃,熔点-6℃,相

对密度(水=1)1.10 不稳定,具有较强的腐蚀性。主要用于水的净化,以及作消毒剂、纸浆漂白等,医药工业中用制氯胺等是游离氯的重要组成部分。经常用手接触本品的工人,手掌大量出汗,指甲变薄,毛发脱落。本品有致敏作用。本品放出的游离氯有可能引起中毒,亦可引起皮肤病。受高热分解产生有毒的腐蚀性气体,有腐蚀性。

次氯酸钙(含有效氯>39%),白色粉末,有极强的氯臭。较为稳定,溶于水,其溶液为黄绿色半透明液体。熔点 100℃,相对密度(水=1)2.35,强氧化剂。常用作消毒剂、杀虫剂、漂白剂等。本品粉尘对眼结膜及呼吸道有刺激性,可引起牙齿损害。皮肤接触可引起中至重度皮肤损害。遇水或潮湿空气会引起燃烧爆炸。与碱性物质混合能引起爆炸。接触有机物有引起燃烧的危险。受热、遇酸或日光照射会分解放出剧毒的氯气。

单质氯,黄绿色有刺激性,易溶于水、碱液,20℃时 1 体积水可溶解 2.15 体积氯气。具有强的氧化能力,稳定性较强。氯气为有毒气体,皮肤接触液氯或高浓度氯,在暴露部位可有灼伤或急性皮炎。长期低浓度接触,可引起慢性支气管炎、支气管哮喘等以及职业性痤疮及牙齿酸蚀症。

化合氯则是指游离氯与铵或某些含氮化合物反应的生成物,常以氯胺和有机氯胺形式存在。游离氯或化合氯或两者共存则构成了总氯。用于加氯处理的有机氯主要为氯胺。氯胺为白色或微黄色结晶性粉末,微有氯气臭味,不苦,露空气中缓缓分解,一年有效氯只减少 0.1%,渐渐失去氯而变成黄色,易溶于水、乙醇,不溶于氯仿、乙醚或苯。它的水溶液对酚酞及石蕊试剂呈微碱性反应,pH 值 8~10。氯胺是外用广谱杀菌能力的消毒剂,含有效氯应为 23~26%,溶液产生次氯酸放出氯,有缓慢而持久的杀菌作用。性较稳定,暴露于空气中,会逐渐分解而失去有效氯,因此必须储藏在密封的容器里,并保存在干燥、阴凉处。

2.1.2 游离氯和总氯的环境危害

游离氯(游离余氯)和总氯(总余氯)是指水经加氯消毒,接触一定时间后,残留在水中的氯。水中游离氯的主要来源于饮用水加氯以杀灭或抑制微生物过程,医院污水消毒处理、造纸废水及印染废水处理等^[5]。在消毒过程中,常导致水中存在过量的游离氯,这些过量的氯不仅影响水的口感和气味,破坏水的品质。而且能够与水中某些有机物反应生成一系列氯代烃类,如三氯甲烷、溴仿、溴二氯、氯二溴甲烷等具有致畸、致癌和致突变的“三致”效应的物质^[6]。此外,过量的氯还会产生氯气,氯气又是一种有毒物质,当氯气的浓度过大时,能够对人体的皮肤、黏膜、呼吸道等器官造成损伤,甚至危及生命^[7]。

20世纪70年代以来,各国家和地区相继在饮用水中检出三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和溴仿等氯化消毒副产物。由于这些具有“三致”毒性的副产物,不仅能够通过饮用方式进入人体,而且能够通过皮肤接触进入人体。含有较高浓度游离氯的水,对人体健康具有严重危害,对水生生物及生态环境也会造成不良影响。因此监测水中游离氯和总氯的含量、控制和减少饮用水消毒副产物已成为特别关注的课题。建立准确、快速而有效的余氯标准监测方法,不仅能够确保监测数据真实有效,而且对于水质的监测和评

价，饮用水安全、人体健康及生态安全都具有重要意义。

2.2 相关环境标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放标准的污染物项目监测要求

我国现行的环境质量标准和排放标准中，涉及水质中游离氯和总氯指标的有《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《生活饮用水水质卫生规范》、《中华人民共和国城镇建设行业标准 再生水回用于景观水体的水质标准》(CJ/T95-2000)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921-2002)、《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466-2005)、《德国半导体元件生产废水排放标准》、《上海市污水综合排放标准(修订)(二次征求意见稿)》和《中华人民共和国城镇建设行业标准 饮用净水水质标准》(CJ94-1999)。

其中《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中规定采用氯化消毒并进行脱氯处理后的医院和医疗机构的污水中总余氯一级限值为 $< 0.5 \text{ mg/L}$ ，二级限值为 $> 3 \text{ mg/L}$ ，三级限值为 $> 2 \text{ mg/L}$ ，传染病、结核病医院污水总余氯一级限值为 $< 0.5 \text{ mg/L}$ ，二级限值为 $> 6.5 \text{ mg/L}$ ，三级限值为 $> 5 \text{ mg/L}$ ^[8]；《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定集中式生活饮用水地表水源地中，采用 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法测定活性氯的限值为 0.01 mg/L ^[9]；《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定，饮用水中消毒剂中在与水接触 30 min 后，出厂水中氯气及游离氯制剂(游离氯) $\geq 4 \text{ mg/L}$ ，出厂水中余量 $\geq 0.3 \text{ mg/L}$ ，管网末梢水 $\geq 0.05 \text{ mg/L}$ ^[10]。《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921-2002)中规定观赏性和娱乐性景观环境用水中余氯含量 $\geq 0.05 \text{ mg/L}$ ^[11]。《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466-2005)中规定各种医院及医疗机构中总余氯排放限值为 0.5 mg/L 。

《中华人民共和国城镇建设行业标准 再生水回用于景观水体的水质标准》(CJ/T95-2000)^[12]中规定，用于景观水体的再生回用水的网末梢余氯含量为 $0.2 \text{ mg/L} \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 。《德国半导体元件生产废水排放标准》是由德国联邦环境、自然保护与核安全部颁布，其中规定电镀过程废水的排放标准为 0.5 mg/L ^[13]。《上海市污水综合排放标准(修订)(二次征求意见稿)》中规定一、二级标准限值均为 0.5 mg/L ，相应分析方法检出限低于标准限值^[14]。《中华人民共和国城镇建设行业标准 饮用净水水质标准》(CJ94-1999)中规定管网末梢水游离氯浓度 $\geq 0.05 \text{ mg/L}$ ^[15]。

2.2.2 与环境质量标准与污染物排放标准相比，现行标准的不足

《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB11898-89)的测定范围为 $0.03 \text{ mg/L} \sim 5 \text{ mg/L}$ ，无法满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)的地表水水质要求。此外，由于大多数标准对于样品的采集和保存没有明确规定，因此均规定样品采集后应尽快测定。但由于现实工作中，许多样品采集无法尽快测定，导致水样中游离氯和总氯损失，使测定数据低于样品中游离氯和总氯的实际值。为了满足各种水质标准和污染物排放标准，得到更准确详实的测定数据，因此有必要对现行的《水质 游离氯和

总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB11898-89)标准进行修订和完善。

2.3 游离氯和总氯分析方法的最新进展

2.3.1 现行游离氯和总氯分析方法标准的局限性

我国现行的水质游离氯和总氯标准测定方法有《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》(GB 11897-89)和《水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(GB 11898-89)，上述标准分别等效采用ISO 7397/1-1985和ISO 7397/2-1985，并于1990年7月1日起执行。

GB 11897-89和GB 11898-89均为实验室测定方法，标准中并没有明确规定样品的采集和保存方法。然而，由于水中游离氯和总氯的稳定性差，易于挥发、水解和受热分解而造成总氯和游离氯损失。因此在样品采集、运输和保存的过程中易于造成样品中部分游离氯和总氯的损失，导致实验室测定值与样品真实值间存在较大的偏差。图1为大连市某医院排污口出口废水中总氯随时间变化曲线。样品于4℃下避光保存，在不同时间间隔下测定水样中总氯，每组测定5个平行样品。由图1可以看出，水中游离氯和总氯浓度随时间变化显著，在采样后1 h内总氯浓度下降约10%，8 h内浓度降低近50%。这表明，随着距采样时间的增加，水中游离氯和总氯浓度显著降低。

为了避免样品在采集、运输和保存过程中的损失，在EPA method 330.4和330.5中规定，样品采集后样品应尽快测定。然而，实践工作表明，许多样品采集后无法尽快送回实验室内尽快分析，因而会导致实验室测定值与实际值有较大差异。同时由于缺乏游离氯和总氯现场测定方法，因此，现行的水质游离氯和总氯的分析方法无法保证测定数据的准确性。为了能够保证测定数据的真实有效，有必要对样品的采集、保存方法和现场测定方法进行改进。

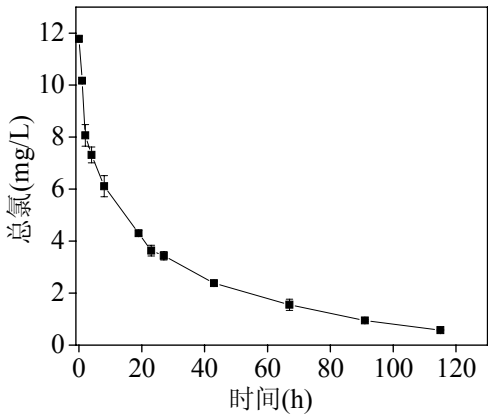


图 1. 水中总氯浓度随时间变化曲线

2.3.2 游离氯和总氯分析方法的最新进展

目前国内外监测水中游离氯和总氯的方法较多。其中以化学分析法、分光光度法以及电化学余氯传感器法应用较多^[7]。表 1 为目前常用水中游离氯和总氯测定方法。

其中，褪色分光光度法是利用氯的强氧化性，其能使有色试剂褪色，有色试剂褪色的程度与余氯的浓

度呈简单的线性关系，根据褪色程度确定游离氯或总氯的浓度。由于有色试剂较易于获得，因此该方法简单易行、分析时间短、干扰因素少。

分光光度法分则是利用游离氯和总氯与显色剂反应生成有色物质，在一定条件下有色物质的吸光度与余氯浓度遵守朗勃-比尔定律。常用显色剂有对N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)、邻联甲苯胺(DMB)、3,3', 5,5'-四甲基联苯胺(TMB)、对氨基二甲苯胺、丁香醛连氮等。其中DPD与水中游离氯迅速反应生成红色氯代DPD，因其具有反应现象明显，生成物较为稳定，测定成本低等优点而得到较为广泛的应用。而DMB由于具潜在致癌性因而近年来逐渐被TMB所取代^[16]。

反相流动注射-DPD分光光度法是近年来发展起来的测定水质游离氯和总氯的分析方法。其基本原理是，游离氯在pH6.2 ~ 6.5条件下与DPD反应生红色化合物，在510 nm处具有最大光度，根据流动注射系统中以分光光度法测定。由于加氯前饮用水的浊度、色度及等指标均已达到分析要求，因而可以作为载流液，将显色剂注入其中进行反相分析，可以减少采样误差，节约分析成本。但由于该方法的检出范围为0.1 mg/L ~ 1.6 mg/L，很难满足大多数水质标准和污染物排放标准的限值要求，因此其应用受到了较大的限制。

电化学方法是常用测定水中游离氯和总氯的方法之一。由于电化学方法通常具有灵敏度高，设备简单、操作方便、结果可靠等优点而得到较为广泛的应用。其中ASTM D 1253-03中规定以苯胂氧化物做为滴定剂，采用直接电位滴定法测定水质中游离氯和总氯。

近年来由于对于游离氯和总氯现场测定要求的日益增长，许多现场快速测定仪器应运而生。这些便携式快速游离氯测定仪大多数均采用DPD比色分析的原理，广泛用于环境检测、自来水及饮用、医院及医疗废水等领域。但是由于大多数便携式测氯仪的测定上限仅为6.00 mg/L，因此，对于高浓度样品需要进行较大比例的稀释，为现场测带来不便。

表 1 水质游离氯和总氯测定方法

类型	方法	检测限范围	干扰及消除	应用领域
化学分析法	碘量法		未考察	医疗废水
	N,N-二乙基-1,4-苯二胺		Cu ²⁺ , Fe ³⁺ 等;	饮用水、医疗废水
	(DPD)滴定法		EDTA掩蔽	
	碘化钾-淀粉试纸法	0.15 mg/L; 1 ~ 10 mg/L	NO ₂ ⁻ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ ; 乙酸盐掩蔽	医疗废水
分光光度法	硫酸亚铁铵-硫氰酸汞间接			
	光度法			
	褪色分光光度法	0.03 mg/L; 0.15 ~ 1.15 mg/L	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ; EDTA掩蔽	自来水

溴百里酚蓝	0.06 mg/L;	Cu^{2+} , Fe^{3+} ;	自来水
	1 ~ 10 mg/L	EDTA·2Na掩蔽	
流动注射-罗丹明褪色光度法	0.05 mg/L; 0.05 ~ 0.80 mg/L	无	自来水
DPD 分光光度法	0.05 ~ 1.5 mg/L		水
邻联甲苯胺(DMB)			生活饮用水
3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB)	0.01 ~ 1.0 mg/L	Fe^{3+} , NO^{2-} ; EDTA掩蔽 Fe^{3+}	水源水及饮用水
对氨基二甲苯胺			
分光光度法	0.1 mg/L;		饮用水
	丁香醛连氮		
反相流动注射/DPD 光度法	0.035 mg/L;	Cu^{2+} , Fe^{3+} , NO^{2-} ;	自来水
	0.1 ~ 3.2 mg/L	EDTA 掩蔽	
快速测度管法	0.01 ~10 mg/L	测试管加抗干扰	医疗污水
手持式余氯测定仪法	0.01 mg/L;	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr(VI) , O^{3-} ;	自来水
	0.01 ~ 5.0 mg/L	EDTA 掩蔽	
电化学余氯传感器法	库仑滴定法	0.002 mg/L	自来水
反应型余氯传感法	0.1 mg/L;		饮用水及污水
	0.1 ~ 50 mg/L		
在线余氯测定仪法		NO^{3-} , Mn(VII) , Cu	

在表 1 所列出的众多测定方法中, N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)作为显色剂与水中游离氯迅速反应生成红色氯代 DPD, 采用滴定法或分光光度法进行测定是较为成熟的方法。因其具有反应现象明显, 生成物较为稳定, 测定成本低等优点在国内外得到较为广泛的应用^[17]。其中, US EPA 在 Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW) (EPA/600/4-79/020)的 330.4 和 330.5 中分别对测定水中游离氯和总氯的“N,N-二乙基-1,4-苯二胺—硫酸亚铁铵滴定法”和“N,N-二乙基-1,4-苯二胺光度法”的技术要求做出详细规定。美国给水工程协会(American Water Works Association, AWWA)于 1998 年规定了 DPD 滴定法和分光光度法测定水质中游离氯和总氯。ISO 和 JIS 也分别于 1985 年和 1999 年, 在其相关标准中规定了采用 DPD 滴定法和分光光度法测定水质中游离氯和总氯。我国环保部也规定在 GB11897-89 和 GB11898-89 中分别规定了水质游离氯和总氯测定的《N,N-二乙基-1,4-苯二胺 硫酸亚铁铵滴定法》和《N,N-二乙基-1,4-苯二胺光度法》。

2.4 修订的主要内容

修订了N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的测定波长为515 nm，样品测定时间在60 min以内。

用NaOH做固定剂，样品保存时间延长至5天。

改进了缓冲溶液的投加量和试剂的投加顺序。

增加N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，发达国家和地区，如美国、日本和欧盟等都已经建立了较为成熟的水中游离氯和总氯的分析方法，其中N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法和N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法是各国家、地区和国际组织常采用的测定水质中游离氯和总氯的标准方法。

1983年，EPA在Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW) (EPA/600/4-79/020)的330.4(Chlorine, Total Residual(Titrimetric, DPD-FAS))和330.5(Chlorine, Total Residual (Spectrophotometric, DPD))中分别对测定水中游离氯和总氯的滴定法和分光光度法的技术要求做出详细规定。

ISO于1985年发布了ISO 7393/1-1985《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》和ISO 7393/2-1985《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 常规控制用》。并在标准中详细说明了测定的方法及质量保证。

美国给水工程协会(American Water Works Association, AWWA)于1998年对测定水质中游离氯和总氯的DPD滴定法和分光光度法做出了相应的技术规定。

JIS 于1999年在K0400-33-10-1999和K0400-33-20-1999中分别规定了采用N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法和比色法测定水中游离氯和总氯。

ASTM 的D系列标准中的1253-1986中规定了采用电位滴定法测定水中游离氯。

3.2 国内相关分析方法研究

国内现行的GB 11897-89和GB 11898-89与ISO 7393-1985、EPA Method中的330.4和330.5的原理、分析方法、数据报出等基本一致，但上述所有方法均为实验室测定方法，并且方法中均未对样品的采集和保存做出明确的规定，考虑到游离氯和总氯在样品采集、运输和保存过程中易于损失的特性，因此应建立现场测定方法，并对实验室测定方法中关于样品的采集和保存做出明确的规定，补充和改进相关内容后，可用于饮用水和污水中游离氯和总氯的现场及实验室的测定。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

- (1) 环境检测分析方法标准的制(修)订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》；
- (2) 环境检测分析方法标准的制(修)订应符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168）；
- (3) 修订后的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。
- (4) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准修订的技术路线

- (1) 文献调研：对国内外相关标准和文献资料进行调研，对比国内外主要的现行标准，确定我国现行水质游离氯和总氯测定标准中存在的问题及需要修订的内容，确定技术路线；
- (2) 通过预实验初步建立游离氯和总氯的分析方法，提出具体的实验方案；
- (3) 组织专家论证，针对专家意见，修订实验的主要内容、技术路线和实验方案，对方法进行优化；
- (4) 进行验证试验，在实验过程中不断优化监测方法；
- (5) 编制标准文本及征求意见稿；
- (6) 对征求的意见进行汇总，编制标准文本和编制说明的送审稿；
- (7) 送审稿经审查合格后，提交标准文本及编制说明的报批稿；
- (8) 报批稿经审查后标准发布。

具体技术路线见图 2。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本标准规定了对水质样品中游离氯和总氯的监测分析方法，包括适用范围、术语和定义、方法原理、干扰和消除、试剂、仪器和设备、分析步骤、样品的采集和保存、准确度和精密度等方面的内容做了修订，目的在于编制能够符合环境监测工作需要的游离氯和总氯的测定标准。其修订内容详述于下：

5.2 适用范围

《水和废水监测分析方法》（第四版）规定的适用范围为“经加氯处理的饮用水、医院污水、造纸废水及印染废水中游离氯和总氯的测定”，ISO 7393-1985、EPA 330.4和330.5、GB 11897-89和GB 11898-89对适用范围均未做出规定。考虑到除医院污水、造纸废水及印染废水外，其它经加氯处理的污水，如中水、城镇污水处理厂出水等，也可能需对游离氯和总氯进行测定。另外地表水和地下水没有相应的游离氯和总氯的限制标准，因此将方法的适用范围修改为“经加氯处理的饮用水和污水”。

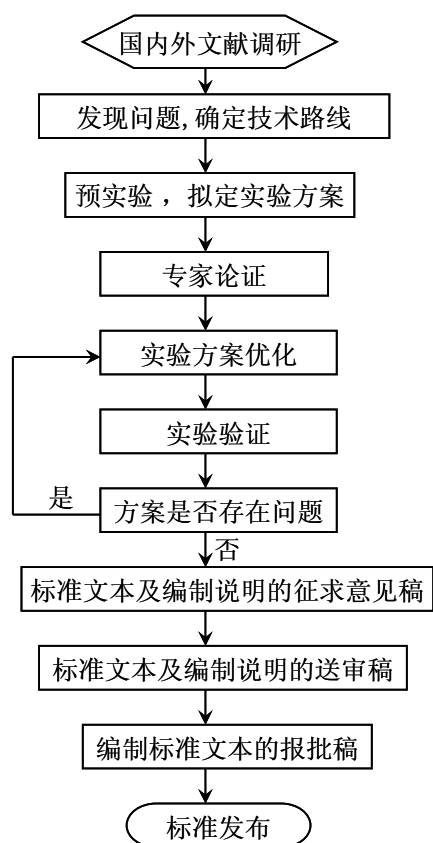


图 2 技术路线

5.3 测定范围的确定

5.3.1 检出限

5.3.1.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

本方法的检出限定义为：做一批试剂空白，测量空白值，并换算为样品中的游离氯浓度，由标准偏差(S)按照下式计算出检出限。

$$MDL = t_{(n-1, \alpha)} \times S \quad (1)$$

其中： t 为自由度为 $n-1$ ，置信度为 $1-\alpha$ 时 t -分布的单边临界值。 n 为重复分析的样品数， α 为显著性水平。当 $\alpha = 0.01$ ， $n = 7$ 时， $t_{(n-1, \alpha)}$ 为3.14。本标准经实际验证，N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的检出限为0.01 mg/L。结果见表2。

表 2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的检出限

平行样品编号		空白
测定结果(mg/L)	1	0.011
	2	0.012
	3	0.003
	4	0.007

	5	0.005
	6	0.006
	7	0.009
平均值(mg/L)		0.008
标准偏差(mg/L)		0.003
检出限(mg/L)		0.01
测定下限(mg/L)		0.04

原标准方法中未规定检出限，根据实际验证，计算出检出限为0.01 mg/L，因此将本方法的检出限定为0.01 mg/L。

5.3.1.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

检出限计算方法同N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法。本标准经实际验证，N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法的检出限为0.01 mg/L。结果见表3。

表3 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法的检出限

	平行样品编号	空白
	1	0.014
	2	0.009
	3	0.009
测定结果(mg/L)	4	0.006
	5	0.012
	6	0.008
	7	0.015
平均值(mg/L)		0.010
标准偏差(mg/L)		0.003
检出限(mg/L)		0.01
测定下限(mg/L)		0.04

5.3.2 测定下限

5.3.2.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

原标准方法测定下限为0.03 mg/L，通过实验验证，本方法检出限为0.01 mg/L，以4倍检出限作为方法测定下限，因此规定本方法的测定下限为0.04 mg/L。

5.3.2.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

以4倍检出限作为方法测定下限，因此规定本方法的测定下限为0.04 mg/L。

5.3.3 测定上限

5.3.3.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

《水环境分析方法标准工作手册》中规定的测定上限为5.00 mg/L，但在注中说明，如果分光光度计单色性较差，则测定上限为1.5 mg/L。在《水和废水监测分析方法》(第四版)中规定测定上限1.50 mg/L。EPA 330.5方法的测定上限为4.00 mg/L，经实验验证，当标准溶液浓度高于1.50 mg/L之后，校准曲线不呈线性(图3)，因此本方法采用《水和废水监测分析方法》(第四版)中规定的测定上限。测定上限数据见表4和表5。

表4 不同浓度碘酸钾标准溶液的吸光度(7230 G型分光光度计)

碘酸钾标准溶液(mg/L)	吸光度	碘酸钾标准溶液(mg/L)	吸光度
0.00	0.004	1.50	0.150
0.03	0.006	2.00	0.192
0.10	0.014	3.00	0.239
0.50	0.055	4.00	0.270
1.00	0.104	5.00	0.299

表5 不同浓度碘酸钾标准溶液的吸光度(721型分光光度计)

碘酸钾标准溶液(mg/L)	吸光度	碘酸钾标准溶液(mg/L)	吸光度
0.00	0.004	1.50	0.186
0.05	0.010	2.00	0.220
0.10	0.016	3.00	0.270
0.30	0.049	4.00	0.305
0.50	0.076	5.00	0.348

5.3.3.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法测定上限

根据所用仪器不同，其测定范围也不相同，因此不宜规定方法的测定上限。若试样浓度超过仪器说明书中规定的测定范围，应稀释测定。

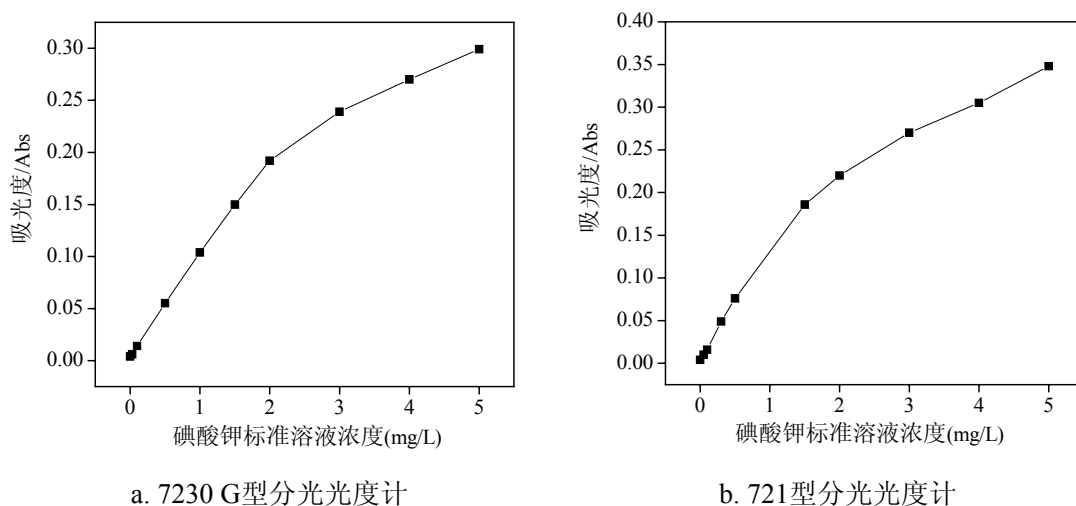


图3 碘酸钾标准溶液浓度与吸光度间关系

5.4 方法原理

本标准的方法原理与GB 11898-89的方法原理相同，因此采用了GB 11898-89方法原理的表述。

5.5 干扰及消除

原标准中，对干扰及消除表述不够清晰，易于造成误解。在原标准中，“本方法在以下氧化剂不存在的情况下适用”，实际上在氧化锰和六价铬干扰校正部分已经说明，添加亚砷酸钠或硫代乙酰胺溶液可以消除其它氧化物的干扰，前后矛盾，因此本标准对有关内容进行了梳理，重新表述。同时对稀释后样品的氧化锰和六价铬的干扰校正进行了明确的规定。

5.6 试剂

5.6.1 实验用水

原标准中去离子水有需要加氯和除氯并检验的步骤，其目的是为了消除水中的还原性物质，检验处理后的水是否含有氯，保证DPD溶液的有效性。

在实际工作中，加氯和除氯步骤较为繁琐，难以操作。通常去离子水和蒸馏水均能满足方法要求，通过实验也证明了这一点。对于原标准中DPD试液有效性的检验，本标准在质量保证与质量控制章节中，增加了校核样品分析，可以检验DPD试液是否有效。所以本标准，将水规定为“实验用水，不含氯和还原性物质的水：去离子水、二次蒸馏水，实验用水需通过检验方能使用”。

5.6.2 调零试剂

N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法调零试剂中，DPD和缓冲溶液的添加比例主要依据N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法确定，并参考供应商提供的实际样品配比资料。其中的丙酮比例来自于供应商提供的实际样品配比资料，加入丙酮主要是因为生产商提供的调零剂使用时间较长，防止DPD变质和失效。如果是现场自行配制的试剂可以不加入丙酮。

调零试剂是否加入KI对测定结果没有影响，其测定结果见表6。测定游离氯和总氯时，可用同一种调零试剂进行调零。

表6 碘化钾对调零试剂影响的测定结果

样品号	未加KI		加入KI	
	吸光度	浓度(mg/L)	吸光度	浓度(mg/L)
1	0.000	0.01	0.009	0.01
2	0.001	0.01	0.006	0.01
3	0.002	0.01	0.008	0.01
4	0.001	0.01	0.009	0.01
5	0.001	0.01	0.005	0.01
6	0.003	0.01	0.008	0.01

5.7 仪器

5.7.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

使用天美Techcomp UV2300紫外可见分光光度计，在扫描波长范围为160 nm ~ 620 nm条件下，采用N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法测定的浓度为1.00、2.00、2.50、5.00 mg/L的碘酸钾标准溶液的吸光度，在可见光区其具有最大吸光度的波长为515 nm。吸光度与相应波长见表7。

表7 不同波长碘酸钾标准溶液的吸光度

浓度(mg/L)	吸光度	
	510 nm	515 nm
1.00	0.134	0.136
2.00	0.207	0.209
3.00	0.250	0.253
4.00	0.295	0.298
5.00	0.314	0.318

注：使用天美Techcomp UV2300紫外可见分光光度计测定

原标准的吸收波长为510 nm，上述实验结果表明，510 nm和515 nm下的吸光度没有显著差异，但具有最大吸光度的波长为515 nm(图4)，而且现行EPA 330.5标准中规定N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法的吸收波长为515 nm，大部分文献中采用的吸收波长也均为515 nm，因此本标准规定N,N-二乙基-1,4-苯二胺分

光光度法的吸收波长为515 nm。

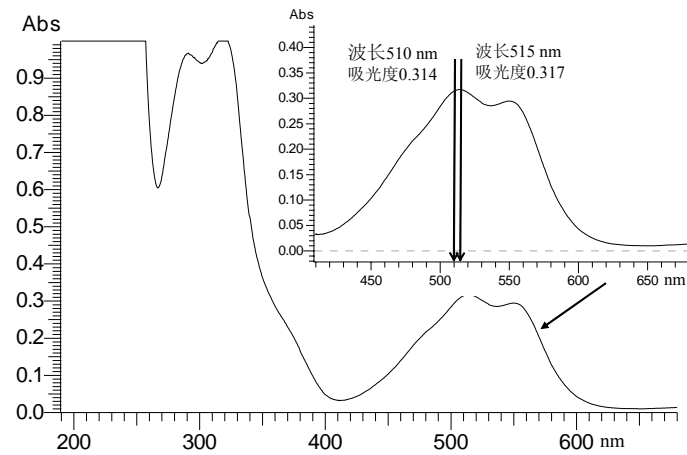


图4 不同波长下的吸光度

5.7.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

在N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法中规定了现场测定仪器为适用于515 nm的便携式水质分光光度计，并具有样品杯(管)。

5.8 样品的采集和保存

5.8.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

在ISO 7393-1985、EPA 330.4、330.5、GB 11897-89和GB 11898-89中对样品保存没有规定，只要求取样后立即测定。在实际工作中，从样品采集到实验室分析至少需要几小时，无法满足采样后立即测定的要求。对采集后的样品加入固定剂进行固定，可以减少样品的损失。

本标准对加固定剂和不加固定剂的样品按一定时间间隔进行测定，测定结果见表8。

表8 添加固定剂前后总氯的测定结果(滴定法)^a

时间(h)	未加入NaOH试样浓度(mg/L)	加入NaOH试样浓度(mg/L)
0	11.78	12.16
1	10.17	11.93
2	8.07	11.60
4	7.32	11.68
8	6.11	11.59
19	4.30	11.13
23	3.64	10.77

27	3.44	10.99
43	2.38	10.44
67	1.55	10.93
91	0.95	10.58
115	0.58	10.80

^a 分析使用量程为25mL的滴定管

本实验测定结果表明,样品不加固定剂,总氯和游离氯分解较快,1 h内浓度降低14%,到4 h降低38%,至8 h降低48%,在测定的115 h内,总氯浓度降低约为95%(图5)。样品用NaOH固定后,调节pH > 12,在室温条件下,随时间增加,其浓度变化较小。1 h内游离氯浓度降低1.9%,4 h后游离氯浓度降低< 3.9%,8 h内游离氯浓度降低4.7%,在测定的115 h内,游离氯浓度仅降低14%(图5),说明NaOH能够有效的抑制水中氯的分解。采用滴定法对加固定剂和不加固定剂的样品按一定时间间隔进行测定,测定结果见表8。根据质量保证与质量控制的一般要求,加标回收率为85%~115%之间,即可满足准确度要求,因此本方法规定用NaOH固定样品使其pH > 12,样品保存时间为5天。

原理如下^[5]:

加入NaOH使试样pH值增大,能抑制水中游离氯的分解。以ClO⁻为例,水中ClO⁻发生分解反应过程如下:



根据能斯特方程 $E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF \cdot \lg([\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2/[\text{ClO}^-])}$, 反应体系pH 越大, [OH⁻]越大, 电极电位E越小, 表示ClO⁻的氧化能力减弱, 其分解速度减慢。

5.8.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

本方法要求现场测定, 因此不需要添加固定剂。

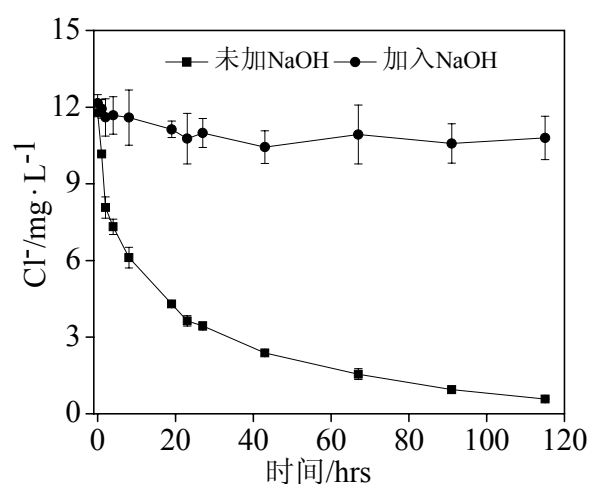


图5. 水中总氯浓度随着时间变化曲线

5.9 分析步骤

5.9.1 试剂投加顺序

原标准中N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法规定样品测定时应先加入缓冲液、DPD，然后投加试样。由于游离氯和总氯的分解受体系pH影响较大，体系pH值的快速改变能够导致游离氯和总氯的迅速分解。在加入NaOH的试样投加到存在大量缓冲液的体系中时，试样的pH值会发生迅速改变，从而导致游离氯和总氯的迅速分解，影响试样的测定结果。

按原标准和本标准中试剂添加顺序测定结果的对比见表9。

表9 采用不同试剂添加顺序时的测定结果

浓度(mg/L)	编号	原标准	本标准
		测定浓度(mg/L)	测定浓度(mg/L)
1.00	1	0.15	0.95
	2	0.10	1.02
	3	0.34	1.09
	4	0.23	0.96
	均值	0.21	1.01
	相对标准偏差(%)	51.1	6.4
	相对误差(%)	-79.5	0.5
2.00	1	0.32	2.06
	2	0.19	1.93
	3	0.25	1.94
	4	0.30	1.97
	均值	0.27	1.98
	相对标准偏差	21.9%	3.0%
	相对误差	-86.8%	-1.3%
3.00	1	0.38	3.02
	2	0.55	3.08
	3	0.95	2.99
	4	0.58	2.93
	均值	0.62	3.01

相对标准偏差	39.0%	2.1%
相对误差	-79.5%	0.2%

实验研究结果表明，按原标准的溶液和试样的投加顺序，测定结果相对标准偏差在21.9%~51.1%之间，而按本标准中规定的溶液和试样的投加顺序，并较慢滴加缓冲液，测定结果的相对标准偏差为2.1%~6.4%。因此在N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法中规定“于250 mL锥形瓶中，依次加入5.0 mL DPD试剂(1.6.6)和100.0 mL试样，并逐滴滴加15.0 mL缓冲液(1.6.5)，边滴加边摇动锥形瓶，使溶液在瞬间混合均匀”。

5.9.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法比色时间

原标准中N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法中要求标准溶液的比色要在2 min内完成。为此，我们进行了相关实验，实验测定结果见表10。

表10 不同温度和时间条件下碘酸钾标准溶液的吸光度

时间(min)	浓度(mg/L)			
	5(°C)	10(°C)	20(°C)	30(°C)
2	0.146	0.145	0.136	0.122
5	0.150	0.142	0.136	0.129
10	0.145	0.141	0.132	0.123
15	0.152	0.145	0.132	0.119
20	0.149	0.139	0.134	0.122
25	0.150	0.142	0.136	0.121
30	0.152	0.141	0.137	0.123
35	0.153	0.138	0.136	0.122
40	0.151	0.144	0.136	0.128
45	0.150	0.141	0.134	0.121
50	0.146	0.141	0.132	0.121
55	0.152	0.140	0.135	0.12
60	0.150	0.139	0.136	0.126
平均值	0.150	0.141	0.135	0.123

实验结果表明，试样中总氯浓度会随温度升高而下降。主要是由于随着温度升高，试样中的氯胺能够发生反应，并加快指示剂的褪色过程，但随着温度变化总氯浓度降低不显著，从5 °C到10 °C，其平均浓度降低5.5%，从10 °C到20 °C，其平均浓度降低4.7%，从20 °C到30 °C，其平均浓度降低8.8%。在同一温度下，

随着时间变化,在60 min内其浓度没有明显改变。以20 ℃条件下测定结果为例,在60 min内总氯测定结果的相对偏差小于1.6%。通常实验室温度范围变化较小,对测定不产生显著影响,因此本标准中对于分析时间规定为60 min(图6)。

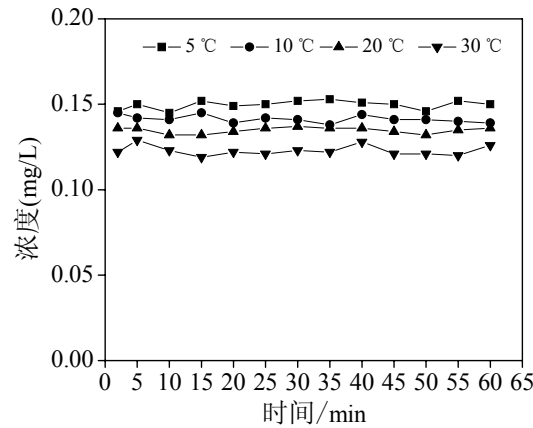


图6 总氯随时间和温度变化变化规律(515 nm)

5.10 结果计算

5.10.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

一般的,现场便携式测定仪器均可显示测定样品的浓度,可以根据仪器的示值或通过校准曲线查出样品浓度。对于稀释或需干扰校正的样品,由于仪器无法给出样品的最终浓度,因此需要手工进行计算。鉴于现场测定方法的基本原理与分光光度法相同,因此其计算可参见N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法。

5.10.2 计算结果的单位

5.10.2.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

由于在实际工作中样品中游离氯和总氯浓度均以毫克每升(mg/L)表示,且标准曲线中给出了各曲线点的摩尔浓度和以毫克每升表示的浓度,根据以毫克每升表示的浓度曲线就可以直接查出以毫克每升表示的样品浓度,不必根据摩尔浓度换算出以毫克每升表示的浓度结果。因此,本标准的分光光度法的计算结果中,不采用mmol/L结果换算,而采用毫克每升(mg/L)直接表示游离氯和总氯的浓度。

5.10.2.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

一般现场便携式测定仪器给出的游离氯和总氯浓度均以毫克每升(mg/L)表示。

5.10.3 计算公式

N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法游离氯的浓度计算公式由 $C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_1 - C_3)V_0}{V_1}$ 改为 $C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_1 - C_3) \times 100}{V_0}$, 主要原因是表述不科学,容易混淆。原公式中 V_0 固定为100 mL,不必用未知量表示。修改后的公式 V 为实际的取样量,便于分析人员的理解 and 操作。

总氯计算公式改正基于同样原因。

5.10.4 结果的表示

在N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法和现场测定法中规定，未检出的测定结果，或高于检出限但低于测定下限的测定结果均需注明测定下限，主要因为低于测定下限的测定结果均不可靠。

5.11 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法校准曲线

一般的，现场便携式测定仪器均内置了校准曲线，可以直接进行样品测定，但是由于仪器的漂移，准确度可能发生变化，因此需要在校核结果不满足要求时重新制备校准曲线。本标准制作0.00、0.30、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00和5.00 mg/L 8点校准曲线，曲线回归系数均在0.999以上。校准曲线数据汇总见表11。

表11 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法曲线

序号	标准溶液浓度(mg/L)							
	空白	1	2	3	4	5	6	7
1	含量	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
	吸光度	0.009	0.019	0.023	0.034	0.053	0.075	0.134
	校准曲线	$r = 0.9994 \quad y = 0.0012x + 0.0031$						
		空白	1	2	3	4	5	6
2	含量	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
	吸光度	0.006	0.015	0.021	0.032	0.053	0.077	0.145
	校准曲线	$r = 0.9994 \quad y = 0.0012x + 0.0026$						
		空白	1	2	3	4	5	6
3	含量	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
	吸光度	0.010	0.019	0.024	0.041	0.047	0.075	0.147
	校准曲线	$r = 0.9990 \quad y = 0.0013x + 0.0018$						
		空白	1	2	3	4	5	6
4	含量	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
	吸光度	0.009	0.015	0.023	0.035	0.054	0.081	0.146
	校准曲线	$r = 0.9991 \quad y = 0.0013x + 0.0020$						
		空白	1	2	3	4	5	6
5	含量	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00
	吸光度	0.011	0.020	0.026	0.039	0.055	0.082	0.148
	校准曲线	$r = 0.9993 \quad y = 0.0013x + 0.0037$						
		空白	1	2	3	4	5	6

5.12 现场测定方法的有效性

用N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法(GB11897-89)与现场分光光度法对医院废水进行比对测定。采集大连市某医院废水4 L，用现场分光光度法和滴定法现场测定，记录测定结果，剩余样品于棕色瓶中4℃保存运回实验室，按一定时间间隔用两种方法同时分析剩余样品。测定结果见表12。

表12 滴定法和现场分光光度法对水中总氯的测定结果

样品编号	滴定法 ^a		现场分光光度法	
	平均浓度(mg/L)	相对标准偏差(%) ^b	平均浓度(mg/L)	相对标准偏差(%) ^b
1	11.78	0.10	11.79	0.28
2	10.17	0.06	11.32	0.18
3	8.07	0.42	7.91	0.16
4	7.32	0.30	6.52	0.23
5	6.11	0.40	5.12	0.19
6	4.30	0.10	4.57	0.56
7	3.64	0.21	4.03	0.38
8	3.44	0.16	3.42	0.30
9	2.38	0.08	3.02	0.32
10	1.55	0.21	2.08	0.72
11	0.95	0.03	1.59	0.19
12	0.58	0.03	1.03	0.33

^a 滴定分析使用量程为25mL的滴定管； ^b 4测定值的相对标准偏差

测定结果表明,采用N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法(GB11897-89)与现场分光光度法对医院废水进行比对测定,两种方法的相对标准偏差小于20%,由图7可以看出,滴定法和现场分光光度法的测定结果有较好的一致性和可比性,现场分光光度法能够用于现场测定试样中游离氯和总氯。

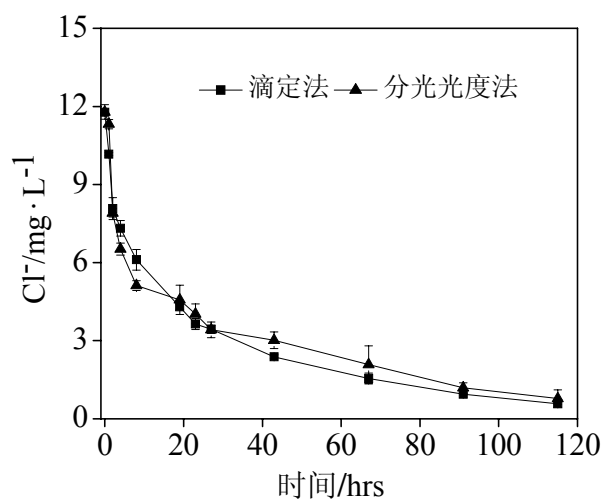


图7 滴定法和现场分光光度法测定水中总氯浓度随着时间变化曲线

5.13 三种方法的一致性

分别采集大连市某医院废水样品两份，其中一份样品用现场分光光度法立即测定，记录测定结果。另一份样品加入NaOH(1.0 mol/L)，于棕色瓶中4℃保存，运回实验室后，分别采用修订后的N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法、滴定法进行分析，每个样品平行分析3次，分析结果见表13。

表13 本标准中三种方法对水中总氯的测定结果

滴定法 ^a		分光光度法		现场分光光度法	
平均浓度 ^b (mg/L)	标准偏差	平均浓度 ^b (mg/L)	标准偏差	平均浓度 ^b (mg/L)	标准偏差
0.05	0.00	0.06	0.00	/	/
0.13	0.04	0.11	0.01	/	/
0.26	0.02	0.21	0.01	/	/
0.48	0.03	0.45	0.02	/	/
0.89	0.05	1.03	0.04	/	/
2.21	0.04	2.05	0.05	/	/
4.38	0.07	3.89	0.03	/	/
11.75	0.07	12.13	0.12	11.67	0.21

^a 滴定分析使用量程为25mL的滴定管比色法；^b 测定结果为3次测定的平均浓度。

测定结果表明，采用修订后的N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法、滴定法和现场分光光度法对医院废水进行比对测定，三种方法测定同一个样品得到的结果相对标准偏差小于2.1%。滴定法和分光光度法测定不同浓度样品结果的相对标准偏差在4%~15%之间(图8)。分析结果表明，三种方法的测定结果有较好的一致性和可比性，均能够用于测定试样中游离氯和总氯。

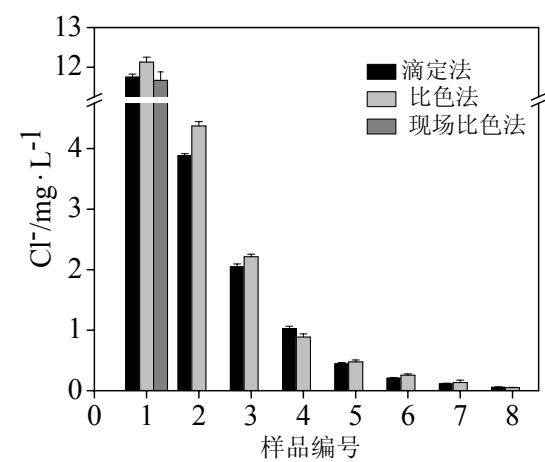


图8 滴定法和分光光度法测定水中总氯浓度

5.14 准确度和精密度

方法编制单位和相关验证单位对N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法和现场测定法的准确度和精密度进行了验证。经过本实验验证, 本标准的2个方法均能满足ISO 7393-1985的精密度和准确度的要求。

N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法验证结果: 实验室内平行六次测定浓度分别为0.05、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、1.5 mg/L的次氯酸钠样品, 相对标准偏差为0.8%~18.6%, 具体测定结果见表14。5个实验室平行12次测定浓度分别为0.1C、0.5C、0.9C碘酸钾标准溶液, 其中C为方法的测定上限浓度, 即1.51 mg/L, 相对标准偏差为1.3%~11.6%, 具体测定结果见表15。对不同来源的实际样品, 包括自来水、医疗废水和生活污水进行加标测定, 每个样品平行测定6次, 相对标准偏差为4.3%~10.3%, 加标回收率为96.7%~104.0%。

表14 实验室内分光光度法的精密度和准确度

平行样品编号		0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	1.5
测定结果 (mg/L)	1	0.07	0.10	0.19	0.42	0.76	1.00	1.52
	2	0.06	0.10	0.19	0.42	0.76	1.03	1.50
	3	0.04	0.08	0.21	0.41	0.79	1.03	1.48
	4	0.04	0.11	0.20	0.41	0.77	1.03	1.49
	5	0.05	0.10	0.20	0.40	0.76	1.04	1.49
	6	0.05	0.11	0.21	0.41	0.76	1.04	1.49
平均值(mg/L)		0.05	0.10	0.20	0.41	0.77	1.03	1.49
相对误差(%)		4.52	-0.45	-1.02	3.15	-4.21	2.78	-0.37
标准偏差(mg/L)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
相对标准偏差(%)		18.6	9.3	5.2	1.8	1.2	1.6	0.8

表15 实验室间分光光度法的精密度和准确度

实验室编号		标样 I	标样 II	标样 III
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.15	0.75	1.37
	2	0.16	0.76	1.37
	3	0.16	0.76	1.36
	4	0.16	0.77	1.37
	5	0.16	0.77	1.38
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.16	0.76	1.37
相对误差(%)		0.0%~6.7%	-1.3%~1.3%	0.7%~1.5%
标准偏差 S (mg/L)		0.01~0.02	0.02~0.03	0.02~0.03
相对标准偏差(%)		8.9%~11.6%	2.5%~3.5%	1.3%~2.2%
标准样品浓度值(mg/L)		0.15	0.76	1.36

现场测定法验证结果: 实验室内平行六次测定浓度分别为0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0、4.0 mg/L

的次氯酸钠样品，相对标准偏差为0.9% ~ 14.1%，具体测定结果见表16。

5个实验室平行12次测定浓度分别为0.1C、0.5C、0.9C碘酸钾标准溶液，其中C为方法的测定上限浓度，即5.03 mg/L，相对标准偏差为1.4% ~ 8.6%，具体测定结果见表17。对不同来源的实际样品，包括自来水、医疗废水和生活污水进行加标测定，每个样品平行测定6次，相对标准偏差为1.7% ~ 10.2%，加标回收率为90.2% ~ 104.8%。

表16 实验室内现场测定法精密度和准确度

平行样品编号		0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	2.0	4.0
测定结果 (mg/L)	1	0.08	0.24	0.4	0.86	0.98	2.01	3.93
	2	0.09	0.23	0.42	0.84	1.05	1.98	3.89
	3	0.12	0.18	0.39	0.86	1.04	2.04	3.89
	4	0.10	0.19	0.41	0.82	1.05	1.95	3.96
	5	0.09	0.22	0.39	0.85	0.97	2.09	3.92
	6	0.10	0.21	0.45	0.87	1.06	2.06	3.98
平均值(mg/L)		0.10	0.21	0.41	0.85	1.03	2.02	3.93
相对误差(%)		-3.3	3.0	2.5	6.2	2.5	1.1	-1.8
标准偏差(mg/L)		0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	0.05	0.04
相对标准偏差(%)		14.1	10.1	5.6	2.1	3.8	2.6	0.9

表17 实验室间现场测定法的精密度和准确度

实验室编号		标样 I	标样 II	标样 III
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.5	2.5	4.56
	2	0.48	2.49	4.6
	3	0.5	2.5	4.6
	4	0.51	2.46	4.51
	5	0.49	2.46	4.52
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.50	2.48	4.56
相对误差(%)		-2.0% ~ 4.0%	-2.4% ~ -0.8%	-0.4% ~ 1.6%
标准偏差 S (mg/L)		0.03 ~ 0.04	0.06 ~ 0.09	0.06 ~ 0.11
相对标准偏差(%)		6.0% ~ 8.6%	2.5% ~ 3.5%	1.4% ~ 2.5%
标准样品浓度值(mg/L)		0.50	2.52	4.53

5.15 质量保证与质量控制

5.15.1 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法

本标准规定曲线回归方程的相关系数应大于0.999，在《环境水质监测质量保证手册》中规定分光光度法的回归系数应大于0.999，经实际验证曲线回归系数也能达到该要求。

本方法规定需要每次试验应带一个曲线校核点，以保证测量的准确性。本标准分别通过对曲线0.10 mg/L和1.00 mg/L的浓度点进行校核，其测定结果见表18。经过实际样品测定，校核点的测定值与实际值间

的差值为0.5%~15%之间，均在15%以内。ISO 7393-1995测定方法的准确度在30%之内，EPA 330.4和330.5测定方法的准确度在10%之内，而且《环境水质监测质量保证手册》中要求一般的测定项目(中等浓度)的准确度均应在20%之内，因此本标准规定了校核点的测定值与实际值间的差值要在15%以内。

表18 校核点测定结果

校核浓度0.1 mg/L		校核浓度1.0 mg/L	
校核浓度(mg/L)	相对误差(%)	校核浓度(mg/L)	相对误差(%)
0.11	10	1.02	2.0
0.10	5.0	0.95	5.0
0.09	11	0.98	2.0
0.12	15	1.05	5.0
0.11	13	1.1	10
0.10	2.0	0.97	3.0

5.15.2 N,N-二乙基-1,4-苯二胺现场测定法

有的现场测定仪器不显示校准曲线的回归系数，所以只有当不使用内置曲线，而自行制备校准曲线时，规定曲线回归方程的相关系数应大于0.999。在制备校准曲线时，可以记录每个曲线点的吸光度，手工计算曲线回归方程的相关系数。

其它的规定与N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法相同。

5.16 规范性附录 A

本标准继续保留原标准中附录A“一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的分别测定”。主要原因在于，城市饮用水配水系统中也有采用一氯胺消毒的工艺^[2]，并且在生活饮用水卫生标准中有关于一氯胺(总氯)的限值规定，所以在采用一氯胺消毒工艺时，此附录能够满足测定一氯胺含量的需要。

此外，原标准附录A中对二氯氨和三氯化氮的计算存在错误， V_7 为滴定游离氯、化合氯中一氯胺和三氯化氮一半所消耗的硫酸亚铁胺标准溶液的体积数。因此，采用原标准中 $C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_2 - C_5) \times 100}{V_0}$ 计算得到的结果为“二氯胺和三氯化氮的一半”，而非二氯胺浓度，同理，三氯化氮的计算也存在错误。因而，本标准对原标准中附录A中的二氯胺和三氯化氮的计算公式做了相应的修改，并采用mg/L做为计算结果的单位表示，修改后的公式分别为：

化合氯中的二氯胺浓度 $C(\text{以Cl}_2\text{计})$ 计算公式为：
$$C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_2 + C_4 - 2C_5) \times 100}{V_0}$$

化合氯中的三氯化氮浓度 $C(\text{以Cl}_2\text{计})$ 计算公式为：
$$C(\text{Cl}_2) = \frac{2(C_5 - C_4) \times 100}{V_0}$$

6 相关分析方法比较

本标准编写时参考并结合了 EPA、ISO 和 JIS 等标准方法的部分内容，标准编制过程中力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。表 19 为国内外主要相关分析方法的对比。

表 19 国内外相关分析方法/标准的特点

方法名称	方法特点					应用国家地区或组织
	基本原理	检出限	适用范围	稳定性	局限性	
EPA 330.4	N,N-二乙基-1,4-苯二胺—硫酸亚铁铵滴定法	> 0.1 mg/L	地表水和废水	相对标准偏差 0.5%~5.6%	没有规定样品的采集和保存	EPA
EPA 330.4	N,N-二乙基-1,4-苯二胺比色法	0.2 mg/L~4 mg/L	地表水和废水	相对标准偏差 0.8%~3.2%	没有规定样品的采集和保存	EPA
ISO 7393-1: 1985	N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法	0.03 mg/L~5 mg/L	适用于除海水和含溴及碘的水外的水体	相对标准偏差 6.84%~11.0%	没有规定样品的采集和保存	ISO
ISO 7393-2: 1985	N,N-二乙基-1,4-苯二胺比色法	0.03 mg/L~5 mg/L	适用于除海水和含溴及碘的水外的水体	相对标准偏差 6.82%~20.5%	没有规定样品的采集和保存	ISO

7 方法验证

7.1 方法验证方案

(1) 验证单位及人员情况

有 5 家单位参加了方法验证：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。参加验证的人员情况见表 20。分光光度法的仪器使用情况见表 21。现场快速测定法仪器采用 CHEMetrics 公司的 V-2000 Potometer 分光光度计。

表 20 参加人员情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限	单位
孙仓	男	28	/	细胞生物学	2	辽宁省环境监测中心
卢晓军	女	49	工程师	环境保护	20	沈阳市环境监测中心
韩岩	女	40	工程师	环境化学	19	鞍山市环境监测中心
安乐	女	28	-	分子生物学	3	营口市环境监测中心

辛宏斌	男	28	助理工程师	环境工程	5	锦州市环境监测中心
-----	---	----	-------	------	---	-----------

表 21 分光光度法仪器使用情况

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	单位	备注
分光光度计	LabTech UV BLUESTAR	0539	良好	辽宁省环境监测中心	
分光光度计	722		良好	沈阳市环境监测中心	
分光光度计	722	020402	良好	鞍山市环境监测中心	
分光光度计	7230G	7060312038	良好	营口市环境监测中心	
分光光度计	722N	7070405192	良好	锦州市环境监测中心	

(2)方法验证方案

按照 HJ/T168-2004《环境监测分析方法标准制定技术导则》的规定，组织 5 家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按 HJ/T168-2004 中表 B-5、表 B-6、表 B-8、表 B-9 的要求完成方法验证报告。

7.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

《方法验证报告》见附件一和附件二。

方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

8 对实施本标准的建议

本标准以和GB 11898-89为基础，引用了ISO 7393-1985的部分内容，增加了快速测定的分光光度法，改进了样品的保存条件和比色法的操作条件。新的标准适用范围更广，更具有操作性，也更加准确，能够适应我国现有的监测能力现状，并能够满足将来的环境管理要求。

参考文献

1. ISO7393-1:1985, Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine -Part 1:Titrimetric method using

N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine. 1985.

2. ISO7393/2:1985, Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 2 : Calorimetric method using N,N-diethyl-1,4 phenylenediamine, for routine control purposes. 1985.
3. (EPA), E.P.A., METHOD : 330.4 Chlorine, Total Residual (Titrimetric, DPD-FAS). 1978.
4. (EPA), E.P.A., METHOD : 330.5 Chlorine, Total Residual (Spectrophotometric, DPD). 1978.
5. 国家环境保护总局, 《水和废水监测分析方法》(第四版). 2002.
6. 马红娜, 李梦耀, 刘建, 对氨基二甲苯胺分光光度法测定水中余氯. 长安大学学报, 2004. 21(4): p. 68-70.
7. 李梦耀, 钱会, 鲁晋南, 硫脲紫外退色分光光度法测水中余氯. 安全与环境学报, 2006. 6(6): p. 82-83.
8. 国家环境保护局, 污水综合排放标准(GB 8978-1996). 1996.
9. 国家环境保护局, 地表水环境质量标准(GB 3838-2002). 2002.
10. 国家环境保局, 生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006). 2006.
11. 国家环境保护局, 城市污水再生利用 景观环境用水水质(GB/T 18921-2002). 2002.
12. 中华人民共和国城镇建设行业标准, 再生水回用于景观水体的水质标准(CJ/T 95-2000). 2000.
13. 半导体器件》编制组, 电., 《电子工业污染物排放标准 半导体器件》编制说明(征求意见稿). 2008.
14. 《上海市污水综合排放标准(修订)》编制组, 《上海市污水综合排放标准(修订)》(二次征求意见稿)编制说明. 2008.
15. 中华人民共和国城镇建设行业标准, 饮用净水水质标准(CJ 94-1999). 1999.
16. 林清泓, DPD 分光光度测定中心的余氯. 太原城市职业技术学院学报, 2005. 61(2): p. 173-174.
17. Seymour, E.H., Lawrence, N.S., Compton, R. G., Reaction with N,N-Diethyl-p-phenylenediamine: A procedure for the sensitive square-wave voltammetric detection of chlorine. Electroanalysis 2003. 15(8): p. 689-694.
18. 盛梅, 马芬, 杨文伟. 次氯酸钠溶液稳定性研究. 化工技术与开发. 2005, 34(3): 8-10.
19. 金银龙, 鄂学礼, 张岚等. GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》释义. 中国标准出版社. 2007.

附件一

方法验证数据汇总报告

方法名称：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

项目负责单位：大连市环境监测中心

项目负责人及职称：刘景泰 高级工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号大连市环境监测中心

邮编：116023 电话：84641505

报告编写：杨 萍

报告日期：____年 ____月____日

1 原始测试数据

1.1 方法的测定下限、测定上限及相关系数测试数据

对 5 家验证单位的测定结果汇总，各单位得到的方法测定下限、测定上限及相关系数测试数据见附表 1。

附表 1 方法测定下限、测定上限和相关系数汇总

实验室号*	参数					
	S_b	r	检出限(mg/L)	测定下限(mg/L)	测定上限(mg/L)	灵敏度
1	0.0023	0.9994	0.01	0.04	5.00	0.0013
2	0.0022	0.9993	0.01	0.04	5.00	0.0013
3	0.0019	0.9995	0.01	0.04	5.00	0.0025
4	0.0026	0.9994	0.01	0.04	5.00	0.0025
5	0.0024	0.9993	0.01	0.04	5.00	0.0035

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

1.2 方法精密度测试数据测试数据

对 5 家验证单位得到不同标准溶液浓度(0.1C、0.5C、0.9C, 其中 C 为方法的测定上限浓度, 即 1.51 mg/L)下的方法精密度数据见附表 2-1、附表 2-2 和附表 2-3。

附表 2-1 精密度测试数据汇总

单位: 0.15 mg/L

实验室号*	测定值														
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_8	x_{10}	x_{11}	x_{12}	\bar{x}	S_i	相对标准偏差(%)
1	0.17	0.15	0.14	0.13	0.18	0.16	0.13	0.17	0.14	0.13	0.17	0.15	0.15	0.02	11.6
2	0.16	0.15	0.15	0.17	0.14	0.14	0.16	0.18	0.14	0.18	0.17	0.15	0.16	0.01	9.43
3	0.15	0.15	0.16	0.18	0.14	0.15	0.14	0.19	0.15	0.16	0.15	0.18	0.16	0.02	10.0
4	0.15	0.17	0.14	0.16	0.16	0.18	0.18	0.14	0.18	0.15	0.16	0.17	0.16	0.02	9.49
5	0.16	0.16	0.18	0.14	0.19	0.15	0.16	0.15	0.15	0.17	0.16	0.18	0.16	0.01	8.93

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 2-2 精密度测试数据汇总

单位: 0.76 mg/L

实验室号*	测定值														相对标准 偏差(%)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_8	x_{10}	x_{11}	x_{12}	\bar{x}	S_i	
1	0.71	0.76	0.73	0.75	0.77	0.77	0.77	0.74	0.73	0.79	0.77	0.74	0.75	0.02	3.01
2	0.76	0.80	0.77	0.74	0.76	0.77	0.76	0.78	0.75	0.73	0.74	0.77	0.76	0.02	2.53
3	0.73	0.78	0.75	0.79	0.76	0.79	0.73	0.71	0.77	0.80	0.75	0.80	0.76	0.03	3.92
4	0.75	0.80	0.76	0.79	0.74	0.75	0.75	0.80	0.75	0.73	0.81	0.77	0.77	0.03	3.54
5	0.81	0.74	0.78	0.77	0.75	0.80	0.77	0.81	0.76	0.74	0.78	0.73	0.77	0.03	3.45

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 2-3 精密度测试数据汇总

单位: 1.36 mg/L

实验室号*	测定值														相对标准 偏差(%)
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_8	x_{10}	x_{11}	x_{12}	\bar{x}	S_i	
1	1.35	1.33	1.34	1.37	1.37	1.33	1.41	1.42	1.37	1.40	1.37	1.35	1.37	0.03	2.21
2	1.34	1.37	1.38	1.35	1.35	1.38	1.39	1.37	1.34	1.37	1.39	1.37	1.37	0.02	1.30
3	1.31	1.36	1.36	1.38	1.39	1.37	1.38	1.35	1.32	1.35	1.35	1.37	1.36	0.02	1.75
4	1.35	1.39	1.37	1.37	1.38	1.35	1.34	1.39	1.36	1.39	1.42	1.35	1.37	0.03	2.16
5	1.38	1.35	1.34	1.40	1.35	1.38	1.39	1.36	1.38	1.35	1.36	1.40	1.38	0.02	1.62

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

1.3 实际样品测试数据

选 3 个不同浓度的实际水样, 每一个水样取平行双份, 其中一份不加标准溶液, 另外一份加入标准溶液(加标量为样品含量的 0.5 ~ 2 倍, 但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值)。每份平行测定 6 次。选择 5 家验证单位, 测试数据见附表 3-1、附表 3-2 和附表 3-3 中。

附表 3-1 1#实际样品测定数据

单位: mg/L

实验室号*	样品种类	测定值									加标回收率 (%)
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}	S_i	相对标准 偏差(%)	
1	自来水	0.53	0.55	0.59	0.65	0.62	0.53	0.58	0.05	8.64	102.4
2	医疗废水	0.63	0.65	0.62	0.69	0.62	0.73	0.66	0.04	6.79	96.7
3	医疗废水	0.61	0.59	0.53	0.64	0.51	0.50	0.56	0.06	10.3	101.1
4	医疗废水	0.76	0.82	0.81	0.75	0.71	0.83	0.78	0.05	6.07	97.7
5	医疗废水	0.53	0.65	0.61	0.65	0.58	0.63	0.61	0.05	7.67	98.0

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 3-2 2#实际样品测定数据

单位: mg/L

实验室号*	样品种类	测定值									加标回收率 (%)
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}	S_i	相对标准 偏差(%)	
1	医疗废水	0.56	0.58	0.49	0.53	0.56	0.48	0.53	0.04	7.65	103.6
2	医疗废水	0.43	0.47	0.51	0.46	0.52	0.49	0.48	0.03	6.97	99.4
3	医疗废水	0.75	0.71	0.72	0.69	0.77	0.68	0.72	0.03	4.81	102.3
4	医疗废水	0.55	0.59	0.51	0.48	0.52	0.59	0.54	0.04	8.28	104.0
5	医疗废水	0.73	0.69	0.72	0.58	0.72	0.68	0.69	0.06	8.12	103.7

λ 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 3-3 3#实际样品测定数据

单位: mg/L

实验室号*	样品种类	测定值									加标回收率 (%)
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}	S_i	相对标准 偏差(%)	
1	医疗废水	0.55	0.44	0.54	0.58	0.52	0.56	0.53	0.05	9.25	102.9
2	生活污水	0.52	0.54	0.54	0.55	0.56	0.59	0.55	0.02	4.30	98.3
3	医疗废水	0.50	0.55	0.49	0.56	0.52	0.59	0.54	0.04	7.17	102.2
4	医疗废水	0.75	0.69	0.79	0.76	0.82	0.79	0.77	0.05	5.87	102.0
5	医疗废水	0.79	0.76	0.81	0.68	0.82	0.78	0.77	0.05	6.53	103.3

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总，见附表 4。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限(mg/L)	测定下限(mg/L)
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04

结论：5 家实验室验证结果表明，本标准的检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总，见附表 5。

附表 5 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度(含量)1			浓度(含量)2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.15	0.02	11.6	0.75	0.02	3.01	1.37	0.03	2.21
2	0.16	0.01	9.43	0.76	0.02	2.53	1.37	0.02	1.30
3	0.16	0.02	10.0	0.76	0.03	3.92	1.36	0.02	1.75
4	0.16	0.02	9.49	0.77	0.03	3.54	1.37	0.03	2.16
5	0.16	0.01	8.93	0.77	0.03	3.45	1.38	0.02	1.62
\bar{x}	0.16			0.76			1.37		
S'	0.02			0.03			0.02		
RSD'	9.89			3.29			1.81		
重复性限 r	0.05			0.07			0.07		
再现性限 R	3.13			0.23			0.06		

结论：5 家实验室验证结果表明，本标准精密度能够满足相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总，见附表 6。

附表 6 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$
1	102.4	103.6	102.9
2	96.7	99.4	98.3
3	101.1	102.3	102.2
4	97.7	104	102
5	98	103.7	103.3
$\bar{P}\%$	99.2	102.6	101.7
$S_{\bar{P}}$	2.44	1.90	1.99

结论： 5 家实验室验证结果表明，加标加收率的结果能够满足测定要求。

3 方法验证结论

5 家实验室验证结果表明，方法的检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性。其加标回收率为 99.2%~102.6%，能够满足测定要求。

附件二

方法验证数据汇总报告

方法名称：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

项目负责单位：大连市环境监测中心

项目负责人及职称：刘景泰 高级工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号大连市环境监测中心

邮编：116023 电话：0411-84641505

报告编写：杨 萍

报告日期： 年 月 日

1 原始测试数据

1.1 方法的测定下限、测定上限及相关系数测试数据

对 5 家验证单位的测定结果汇总，各单位得到的方法测定下限、测定上限及相关系数汇总见附表 1。

附表 1 方法测定下限、测定上限和相关系数汇总

实验室号	参数					
	S_b	r	检出限(mg/L)	测定下限(mg/L)	测定上限(mg/L)	灵敏度
1	0.0031	0.9992	0.01	0.04	5.00	0.0209
2	0.0023	0.9995	0.01	0.04	5.00	0.0035
3	0.0030	0.9998	0.01	0.04	5.00	0.0036
4	0.0025	0.9998	0.01	0.04	5.00	0.0036
5	0.0021	0.9993	0.01	0.04	5.00	0.0035

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

1.2 方法精密度测试数据

对 5 家验证单位得到不同标准溶液浓度(0.1C、0.5C、0.9C，其中 C 为方法的测定上限浓度，即 5.03 mg/L)下的方法精密度数据分别见附表 2-1、附表 2-2 和附表 2-3。

附表 2-1 精密度测试数据

单位: 0.50 mg/L

实验室号*	测定值														
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_8	x_{10}	x_{11}	x_{12}	\bar{x}	S_i	相对标准偏差(%)
1	0.53	0.49	0.48	0.45	0.51	0.48	0.54	0.46	0.51	0.53	0.51	0.50	0.50	0.03	5.96
2	0.52	0.50	0.50	0.46	0.49	0.47	0.41	0.54	0.48	0.45	0.53	0.42	0.48	0.04	8.63
3	0.46	0.49	0.50	0.54	0.51	0.57	0.50	0.46	0.51	0.47	0.47	0.49	0.50	0.03	6.66
4	0.51	0.48	0.52	0.54	0.50	0.47	0.47	0.45	0.54	0.50	0.58	0.55	0.51	0.04	7.67
5	0.52	0.54	0.51	0.48	0.54	0.50	0.47	0.55	0.45	0.58	0.50	0.47	0.49	0.04	8.60

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 2-2 精密度测试数据

单位: 2.52 mg/L

实验室号*	测定值														
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_8	x_{10}	x_{11}	x_{12}	\bar{x}	S_i	相对标准偏差(%)
1	2.58	2.50	2.45	2.37	2.57	2.62	2.54	2.43	2.58	2.36	2.57	2.46	2.50	0.09	3.45
2	2.47	2.50	2.54	2.52	2.42	2.53	2.45	2.38	2.54	2.33	2.59	2.63	2.49	0.09	3.50
3	2.54	2.46	2.58	2.50	2.50	2.63	2.37	2.46	2.42	2.54	2.54	2.41	2.50	0.07	2.99
4	2.48	2.41	2.53	2.46	2.50	2.53	2.41	2.50	2.40	2.51	2.34	2.42	2.46	0.06	2.45
5	2.48	2.41	2.34	2.50	2.53	2.46	2.50	2.40	2.53	2.41	2.42	2.51	2.46	0.07	2.68

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 2-3 精密度测试数据

单位: 4.53mg/L

实验室号*	测定值														
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_8	x_{10}	x_{11}	x_{12}	\bar{x}	S_i	相对标准 偏差(%)
1	4.64	4.55	4.62	4.48	4.63	4.41	4.32	4.68	4.58	4.72	4.60	4.51	4.56	0.11	2.50
2	4.50	4.59	4.70	4.60	4.50	4.65	4.81	4.53	4.44	4.56	4.69	4.63	4.60	0.10	2.25
3	4.56	4.47	4.62	4.53	4.59	4.66	4.52	4.55	4.48	4.51	4.79	4.84	4.60	0.11	2.45
4	4.45	4.36	4.45	4.36	4.62	4.55	4.64	4.54	4.58	4.59	4.44	4.53	4.51	0.10	2.12
5	4.45	4.36	4.58	4.53	4.44	4.45	4.55	4.64	4.36	4.59	4.62	4.54	4.52	0.06	1.42

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

1.3 实际样品测试数据

选 3 个不同浓度的实际水样, 每一个水样取平行双份, 其中一份不加标准溶液, 另外一份加入标准溶液(加标量为样品含量的 0.5 ~ 2 倍, 但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值)。每份平行测定 6 次。选择 5 家验证单位, 试验测试数据见附表 3-1、附表 3-2 和附表 3-3 中。

附表 3-1 1#实际样品测定数据

单位: mg/L

实验室号*	样品种类	测定值									加标回收率 (%)
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}	S_i	相对标准 偏差(%)	
1	自来水	0.58	0.54	0.49	0.50	0.50	0.48	0.52	0.04	7.34	104.8
2	生活污水	1.57	1.45	1.49	1.55	1.52	1.43	1.50	0.06	3.68	98.2
3	医疗废水	2.67	2.55	2.59	2.55	2.52	2.43	2.55	0.08	3.10	107.6
4	自来水	0.63	0.56	0.55	0.69	0.62	0.53	0.60	0.06	10.2	90.2
5	医疗废水	1.21	1.15	1.09	1.02	1.08	1.18	1.12	0.07	6.31	100.5

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 3-2 2#实际样品测定数据

单位: mg/L

实验室号*	样品种类	测定值									加标回收率 (%)
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}	S_i	相对标准 偏差(%)	
1	医疗废水	0.45	0.40	0.40	0.38	0.42	0.36	0.40	0.03	7.78	92.5
2	医疗废水	0.75	0.79	0.68	0.70	0.74	0.72	0.73	0.04	5.34	100.2
3	医疗废水	1.22	1.29	1.18	1.27	1.14	1.22	1.22	0.06	4.55	97.2
4	医疗废水	1.10	1.08	1.08	1.17	1.15	1.12	1.12	0.04	3.33	96.0
5	医疗废水	1.15	1.12	1.23	1.17	1.09	1.21	1.16	0.05	4.57	96.7

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

附表 3-3 3#实际样品测定数据

单位: mg/L

实验室号*	样品种类	测定值									加标回收率 (%)
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}	S_i	相对标准 偏差(%)	
1	医疗废水	2.13	2.05	2.09	2.15	2.12	2.13	2.11	0.04	1.71	96.9
2	生活污水	0.65	0.62	0.64	0.58	0.62	0.56	0.61	0.03	5.70	97.7
3	自来水	0.23	0.25	0.20	0.25	0.22	0.26	0.24	0.02	9.61	94.6
4	自来水	0.38	0.35	0.3	0.36	0.31	0.36	0.34	0.03	9.15	93.1
5	医疗废水	2.39	2.35	2.3	2.36	2.31	2.36	2.35	0.03	1.45	99.5

* 实验室编号, 1 号: 辽宁省环境监测中心; 2 号: 鞍山市环境监测中心; 3 号: 营口市环境监测中心; 4 号: 沈阳市环境监测中心; 5 号: 锦州市环境监测中心。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总, 见附表 4。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04

结论: 5 家实验室验证结果表明, 本标准的检出限为 0.01 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总, 见附表 5。

附表 5 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度(含量)1			浓度(含量)2			浓度(含量)3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.50	0.03	5.96	2.50	0.09	3.45	4.56	0.11	2.50
2	0.48	0.04	8.63	2.49	0.09	3.50	4.60	0.10	2.25
3	0.50	0.03	6.66	2.50	0.07	2.99	4.60	0.11	2.45
4	0.51	0.04	7.67	2.46	0.06	2.45	4.51	0.10	2.12
5	0.49	0.04	8.60	2.46	0.07	2.68	4.52	0.06	1.42
\bar{x}	0.50			2.48			4.56		

实验室号	浓度(含量)1	浓度(含量)2	浓度 (含量) 3
S'	0.04	0.08	0.10
RSD'	7.50	3.01	2.15
重复性限 r	0.10	0.22	0.27
再现性限 R	5.49	0.15	0.10

结论： 5 家实验室验证结果表明，本标准精密度能够满足相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总，见附表 6。

附表 6 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$
1	104.8	92.5	96.9
2	98.2	100.2	97.7
3	107	97.2	94.6
4	90.2	96	93.1
5	100.5	96.7	99.5
$\bar{P}\%$	100.1	96.5	96.4
$S_{\bar{P}}$	6.55	2.76	2.53

结论： 5 家实验室验证结果表明，加标加收率的结果能够满足测定要求。

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法的检出限为0.01 mg/L，测定下限为0.04 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性。其加标回收率为96.4%~100.1%，能够满足测定要求。