

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 551—2009

水质 二氧化氯的测定 碘量法(暂行)

Water quality-Determination of chlorin dioxide-
Iodometric method

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。

2009-12-30 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	2
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	2
5 样品.....	2
6 分析步骤.....	2
7 结果计算.....	2
8 注意事项.....	3

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，规范废水中二氧化氯的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定纺织染整工业亚漂工艺及含有大量亚氯酸盐废水中二氧化氯的碘量法。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 2009 年 12 月 30 日批准。

本标准自 2010 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）

1 适用范围

本标准规定了测定纺织染整工业废水中二氧化氯和亚氯酸盐的连续滴定碘量法。

本法适用于纺织染整工业亚漂工艺及含有大量亚氯酸盐废水中二氧化氯和亚氯酸盐的测定。

当取样量为 100 ml，二氧化氯检出限为 0.27mg/L。

2 方法原理

二氧化氯和亚氯酸根均是氧化剂，都能氧化碘离子而析出碘，用硫代硫酸钠滴定析出的碘。由于在不同的 pH 值条件下，氧化数变化不同。

在 pH=7 时， $\text{ClO}_2 + \text{I}^{-1} \rightarrow \text{ClO}_2^{-1} + \frac{1}{2} \text{I}_2$ ，氧化数由 4→3

在 pH=1~3 时， $\text{ClO}_2 + 5\text{HI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^{-1} + \text{H}_2\text{O} + \frac{5}{2} \text{I}_2$ ，氧化数由 4→-1

$\text{HClO}_2 + 4\text{HI} \rightarrow 2\text{I}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，氧化数由 3→-1

因此，可用一个样品，控制不同 pH 值，连续滴定来测定二氧化氯和亚氯酸根含量。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂。水，GB/T 6682，三级。

3.1 碘化钾（KI）：晶体。

3.2 氢氧化钠溶液：c（NaOH）=0.1mol/L。

取 4g 氢氧化钠，溶于少量水中，稀释至 1000 ml。

3.3 硫酸溶液：1+1。

3.4 缓冲溶液：pH=7。

称取 34.0g 磷酸二氢钾和 35.5g 磷酸氢二钠于烧杯中，加水溶解后，稀释至 1000 ml。

3.5 碘酸钾标准溶液：c（1/6KIO₃）=0.1000 mol/L。

称取在 105-110℃烘干 2h 并冷却的优级纯碘酸钾 3.5670g，溶于水，转入 1000 ml 容量瓶，稀释至标线，贮存于玻璃具塞瓶内。

3.6 重铬酸盐标准溶液：c（1/6K₂Cr₂O₇）=0.1000mol/L。

称取在 105-110℃烘干 2h 并冷却的优级纯重铬酸钾 4.9032g，溶于水，转入 1000 ml 容量瓶，用水稀释至标线，贮存于玻璃具塞瓶内。

3.7 硫代硫酸钠标准溶液：c（Na₂S₂O₃）≈0.1mol/L。

称取 25g 硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃·5H₂O）和 0.2g 无水碳酸钠（Na₂CO₃），溶于新煮沸放冷的水中，稀释至 1000 ml，贮于棕色瓶中。放置一周后，用碘酸钾或重铬酸钾标定。

a) 用碘酸钾标定

于 250ml 碘量瓶中，加入 80 ml 水和 1g 碘化钾（3.1），10.00 ml 碘酸钾标准溶液（3.5），摇匀，再加入 2 ml 硫酸溶液（3.3），立即加塞密闭摇匀，在暗处放置 6min 后，用待标定

的硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色，加入 1 ml 淀粉指示剂（3.9），继续滴到蓝色消失为止。

b) 用重铬酸钾标定

于 250ml 碘量瓶中，加入 80 ml 水和 1g 碘化钾(3.1), 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液(3.6), 2 ml 硫酸溶液（3.3），立即加塞密闭摇匀，在暗处放置 6min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定，步骤同 a)。

硫代硫酸钠标准溶液浓度由公式（1）计算：

$$c = \frac{10.00 \times 0.1000}{V} \quad (1)$$

式中：c—硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V—滴定碘酸钾或重铬酸钾消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

3.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液

移取 10.00 ml 刚标定过的硫代硫酸钠标准溶液（3.7），于 100 ml 棕色容量瓶中，用新煮沸放冷的水稀释至标线，使用前配制。

3.9 淀粉指示剂： $\rho=0.5\text{g}/100\text{ml}$ 。

于 0.5g 淀粉中，加入少许冷水调成糊状，倾入 100 ml 沸腾的水中搅拌，然后沉淀过夜。移出上层清液，加入 0.125g 水杨酸，0.4g 氯化锌防腐。

4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

4.1 250ml 碘量瓶。

4.2 25.00ml 棕色酸式滴定管。

5 样品

二氧化氯和亚氯酸根在水中不稳定，易挥发和被还原性物质分解。用棕色瓶采集样品，水样冲满采样瓶，勿留空间，样品应避免光、热和剧烈振动。样品不易运输保存，采样后应立即分析。

6 分析步骤

量取 100.0 ml（或适量）水样，用氢氧化钠溶液（3.2）调至近中性，加 10 ml 缓冲液（3.4）和 1g 碘化钾(3.1)，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.8）滴至淡黄色，加 1ml 淀粉指示剂（3.9），继续滴至蓝色消失，记录滴定液体积 V_1 。加 3 ml 硫酸溶液（3.3）调节 pH 至 1~3，溶液又呈蓝色，继续滴定至无色，消耗硫代硫酸钠标液体积为 V_2 。

7 结果计算

水样中二氧化氯和亚氯酸根含量 ρ 分别按公式（2）、（3）计算：

$$\rho(\text{ClO}_2) = \frac{V_1 \cdot c}{V} \times 67.45 \times 1000 \quad (2)$$

$$\rho(\text{ClO}^-_2) = \frac{(V_2 - 4V_1) \cdot c}{V} \times \frac{1}{4} \times 67.45 \times 1000 \quad (3)$$

式中： ρ (ClO_2) —水样中二氧化氯的质量浓度，mg/L；

ρ (ClO^-_2) —水样中亚氯酸根的质量浓度，mg/L；

V —水样体积，ml；

c —硫代硫酸钠标准滴定液浓度，mol/L；

V_1 —第一次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定液体积，ml；

V_2 —第二次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定液体积，ml；

67.45—二氧化氯的摩尔质量，g/mol。

8 注意事项

8.1 本标准测定结果也包含废水中与二氧化氯同时存在的游离氯。

8.2 二氧化氯有腐蚀性，采集高浓度废水时，要注意防护，避免废水与皮肤接触，并站在上风向采样。