



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 551—XXXX

代替 HJ 551—2009

水质 二氧化氯的测定 碘量法

Water quality—Determination of chlorine dioxide—
Iodometric method

(征求意见稿)

201X-XX-XX 发布

201X-XX-XX 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	3
9 精密度.....	3
10 质量保证和质量控制.....	4
11 注意事项.....	4

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测定方法，制定本标准。

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

本标准是对《水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）》（HJ 551-2009）的修订。

本标准首次发布于 2009 年，原起草单位为北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订。本次修订的主要内容如下：

- 降低方法检出限，增加了二氧化氯的测定下限；
- 修改了硫代硫酸钠标准溶液和碘酸钾标准溶液的配制；
- 删除了重铬酸钾标定方法；
- 增加了干扰内容；
- 增加了样品测定时间要求；
- 增加了样品分析取样体积；
- 增加了精密度测定统计结果；
- 增加了质量保证和质量控制内容。

自本标准实施之日起，国家环境保护标准《水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）》（HJ 551-2009）废止。

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：北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站、北京市西城区环境保护监测站、北京市康居环境检测站、青岛市环境监测中心站、青岛市环保局崂山分局监测站。

本标准环境保护部□□□□年□□月□□日批准。

本标准自□□□□年□□月□□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

1 适用范围

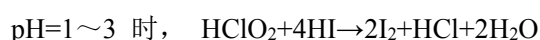
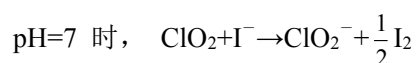
本标准规定了测定纺织染整工业废水中二氧化氯和亚氯酸盐的连续滴定碘量法。

本标准适用于纺织染整工业亚漂工艺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 150 ml，二氧化氯检出限为 0.09 mg/L，测定下限为 0.36 mg/L。

2 方法原理

二氧化氯和亚氯酸根在不同 pH 值条件下，能氧化碘离子而析出碘，用一个样品，控制样品 pH=7，用硫代硫酸钠溶液滴定二氧化氯与碘离子反应转化为亚氯酸盐时析出的碘，再调节样品 pH=3，用硫代硫酸钠溶液滴定亚氯酸盐与碘离子反应时析出的碘，通过连续滴定来测定二氧化氯和亚氯酸根含量。反应式如下：



3 干扰

水样中如存在游离氯产生正干扰。

4 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化学试剂，实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 碘化钾（KI）：晶体。

4.2 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

取 4 g 氢氧化钠，溶于少量水中，稀释至 1000 ml。

4.3 硫酸溶液：1+1。

4.4 缓冲溶液：pH=7。

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

4.5 碘酸钾标准溶液： $c(1/6\text{KIO}_3)=0.0500 \text{ mol/L}$ 。

称取在 105-110℃ 烘干 2 h 并冷却的优级纯碘酸钾 1.7835 g，溶于水，转入 1000 ml 容量瓶，稀释至标线，贮存于棕色玻璃具塞瓶内。

4.6 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

4.6.1 配制

称取 12.5 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和 0.1 g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)，溶于新煮沸放冷的水中，稀释至 1000 ml，贮于棕色瓶中，用碘酸钾标定。

4.6.2 标定

于 250 ml 碘量瓶中，加入 80 ml 水和 1 g 碘化钾 (4.1)，10.00 ml 碘酸钾标准溶液 (4.5)，摇匀，再加入 2 ml 硫酸溶液 (4.3)，立即加塞密闭摇匀，在暗处放置 6 min 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 (4.8)，继续滴到蓝色消失为止。

硫代硫酸钠标准溶液浓度由公式 (1) 计算：

$$c = \frac{10.00 \times 0.05000}{V} \quad (1)$$

式中： c —硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V —滴定碘酸钾消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml。

4.7 硫代硫酸钠标准滴定液

移取 10.00 ml 刚标定过的硫代硫酸钠标准溶液 (4.6)，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。

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

于 0.5 g 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 0.125 g 水杨酸，0.4 g 氯化锌防腐。

5 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。

5.1 250 ml 碘量瓶。

5.2 50.00 ml 棕色酸式滴定管。

6 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，水样充满采样瓶，勿留空间，避免热、光照和剧烈震动。样品不易运输保存，采样后应立即

进行分析。如无条件，应在采样后 30 min 内进行分析。

7 分析步骤

量取 150 ml 水样，或取适量水样，用氢氧化钠溶液（4.2）调至近中性，加 5 ml 缓冲液（4.4）和 1 g 碘化钾（4.1），密闭摇匀，用硫代硫酸钠标准滴定液（4.7）滴至淡黄色，加入 1 ml 淀粉指示剂（4.8），继续滴至蓝色消失，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V_1 。加 3 ml 硫酸溶液（4.3）调节 pH 至 1~3，溶液又呈蓝色或深褐色，继续滴定至无色，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V_2 。

8 结果计算与表示

8.1 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： $\rho(\text{ClO}_2)$ —水样中二氧化氯的质量浓度，mg/L；

$\rho(\text{ClO}_2^-)$ —水样中亚氯酸根的质量浓度，mg/L；

V —取样体积，ml；

C —硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度，mol/L；

V_1 —第一次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，ml；

V_2 —第二次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，ml；

67.45—二氧化氯的摩尔质量，g/mol。

8.2 结果表示

结果保留三位有效数字，当测定结果小于 1 mg/L 时，保留小数点后两位。

9 精密度

9.1 二氧化氯

6 家实验室对含二氧化氯浓度分别为 1.55 mg/L、2.52 mg/L、5.43 mg/L 的统一样品进

行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：7.3%~15.5%、2.3%~11.5%、1.1%~5.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.2%、7.0%、5.9%；

重复性限分别为：0.50 mg/L、0.58 mg/L、0.51 mg/L；

再现性限分别为：0.70 mg/L、0.73 mg/L、1.01 mg/L。

9.2 亚氯酸根

6 家实验室对含亚氯酸根浓度分别为 14.4 mg/L、12.7 mg/L、17.1 mg/L 的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.6%~3.7%、0.9%~2.7%、0.3%~1.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.1%、2.1%、1.8%；

重复性限分别为：0.79 mg/L、0.56 mg/L、0.57 mg/L；

再现性限分别为：0.85 mg/L、0.90 mg/L、1.02 mg/L。

10 质量保证和质量控制

10.1 实验过程中，应保持样品密闭，将样品取出后应立即测定，以免二氧化氯从样品中释放损失。

10.2 实验室应对 10% 的样品采取平行样测定的质量控制措施，相对标准偏差应小于 15%。

10.3 水样存在色度对实验结果会产生影响。如果水样有色度或呈现浑浊状态时，应取相同水样做为滴定终点判断的参比样品。

11 注意事项

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，并站在上风方向采样。
