

DPD分光光度法测定工业循环冷却水中的余氯

张 龙

中国石化塔河炼化有限责任公司 新疆 阿克苏 842000

摘要：目前，循环冷却水测余氯的常用方法主要有目视比色法和DPD分光光度法。这两种方法各有特点，适用于不同场合的测定。目视比色法操作简便，但准确度较低，适用于对余氯浓度要求不高的场合。而DPD分光光度法操作较为复杂，但准确度高，适用于对余氯浓度要求较高的场合。

本文将对这两种方法在炼化循环水测定中的应用进行比较，以期为操作人员提供参考，帮助他们选择合适的测定方法，确保循环冷却水系统的正常运行。

关键词：余氯；分光光度法；循环冷却水；DPD

1 前言

在工业生产过程中，循环冷却水作为热交换的介质，在长时间的使用过程中容易滋生各种微生物和细菌。鉴于微生物与细菌的增殖活动，其对循环冷却水系统中金属设备的腐蚀性影响不容忽视。此类生长繁殖不仅损害管道的完整性，还可能显著降低换热效率，进而对生产效率和设备的使用寿命造成严重影响。为有效控制微生物的生长，我国众多石化、电力等企业的循环水系统普遍选择采用氯类杀菌剂作为处理手段。然而，值得注意的是，氯类杀菌剂的过量使用将引发系统管道及换热设备的腐蚀问题，为设备安全带来潜在隐患。

因此，为确保在有效抑制微生物生长的同时，不损害设备材料，操作人员必须精准地维持系统中的余氯浓度于适宜水平，以此实现高效的杀菌效果。系统内的余氯浓度不仅是评估杀菌效能的核心指标，其测量的准确性还直接关系到操作人员对现场环境调控与管理决策的科学性和有效性。通过定期、准确地监测余氯浓度，操作人员可以及时调整处理策略，确保水质安全与设备运行的长期稳定性。

2 实验方案

2.1 仪器与试剂

Cary 60紫外分光光度计。

N, N-二乙基-1, 4苯二胺硫酸盐；碘化钾；硫代乙酰胺；pH为6.5的缓冲溶液；氢氧化钠；硫酸。

2.2 实验步骤

实验按照GB/T 14424-2008工业循环冷却水中余氯的测定进行操作。

3 结果与分析

3.1 标准曲线的绘制

图1 标准曲线

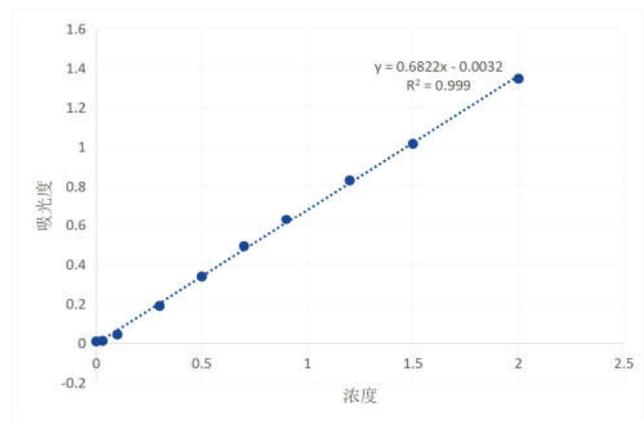


图1为余氯的标准曲线，通过观察可以发现，该曲线与理想直线之间的相关性极高，其相关系数R达到了0.999，这一数值非常接近于1，说明余氯浓度与测量值之间存在非常良好的线性关系，完全满足了线性要求。这样的标准曲线对于实验结果的准确性和可靠性提供了有力保障，使得我们可以通过该曲线对余氯浓度进行准确判断和测量。

3.2 循环冷却水样品采集、水样保存方法的改进

表1 加入固定剂NaOH前后测定余氯的含量

时间 h	未加NaOH余氯的含量	加NaOH余氯的含量
	mg/L	mg/L
0	0.72	0.73
0.5	0.72	0.73
1	0.71	0.73
1.5	0.71	0.73
2	0.70	0.71
4	0.67	0.71
6	0.62	0.70
18	0.27	0.66

根据GB/T 14424-2008标准中关于工业循环冷却水中余氯测定的规定,当前标准中并未详尽阐述水样采集后的固定保存方法。鉴于余氯的化学稳定性较差,易于挥发、水解且在受热条件下易于分解,这一特性使得在采样、运输及保存环节中,部分余氯可能因上述原因而损失,进而导致待测样品中的余氯测定值与实际值之间产生显著的偏差。

从表1加入固定剂NaOH前后测定余氯的含量看出,未加固定剂的水样随着时间的延长余氯的含量损失很明显,前2h余氯损失很小,余氯的损失量为1.4%,18h时余氯的损失量达到62%。明显表明,水样的放置随着时间的延长,水样中的余氯含量明显下降。而将加入固定剂的水样随着时间的延长余氯的损失很小,水样存放18h余

氯的损失量为9.6%。为了保证水样在测定时数据的真实有效,在水样采集时加入固定剂NaOH,使水样的pH11-12,能抑制水样中的余氯的分解,测定时用硫酸将水样调节到pH6.5左右。

从表1中可以看出,未加固定剂NaOH前2h水样中余氯的损失量很,损失量为1.4%。我公司人员在采集循环水到做样分析时间1h左右,水样中的余氯在分析时损失很小。综上所述,在采集循环水做余氯时,推荐可以不加固定剂保存水样,减少试剂的使用。如果长时间的保存水样运输在做分析,需要对水样加入固定剂防止水样中余氯分解,避免测定值偏离真实值。

3.3 分光光度法和目视比色法对测定结果相比较

表2 对不同水样进行重现性比较

名称	日期	DPD分光光度法						目视比色法	
		测定值mg/L		平均值mg/L		相对标准偏差%			
2#循环水	4.2	0.31	0.33	0.32	0.32	0.33	0.32	2.71	0.7
	4.7	0.22	0.23	0.23	0.22	0.23	0.23	3.07	0.2
	4.22	0.72	0.72	0.73	0.71	0.71	0.72	1.20	1.0
	4.26	0.23	0.24	0.23	0.23	0.24	0.23	3.07	0.2
3#循环水	4.2	0.31	0.33	0.32	0.32	0.33	0.32	2.70	0.7
	4.16	0.11	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	5.89	0.2
	4.23	0.45	0.46	0.46	0.46	0.45	0.46	1.54	0.4
	4.25	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22	0.23	3.07	0.2

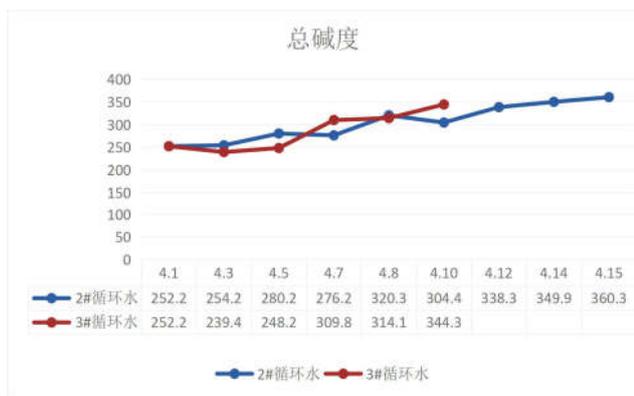


图2 2#循环水、3#循环水总碱度

根据表2的数据分析,我们进行了五次平行样本测试,结果显示最大相对标准偏差为5.89%,显示出良好的精密度。此外,所得数据与装置投放的杀菌剂总量相吻合,进一步验证了测试结果的准确性。

DPD分光光度法与目视比色法测定值相比较,两种方法测定值数据基本接近吻合。但待测水样中含有氧化剂如臭氧、溴、碘、过氧化氢、高价态的铁、锰、铬等金属离子会引起正干扰,由于目视比色法未消除待测水

样的干扰物质,干扰物质含量较高时引起正误差使测定水样颜色加深,偏离真实值。而DPD分光光度法消除了干扰,测定值较准确。

当游离氯测定值大于1mg/L时,目视比色法测定水中的余氯需要对待测水样进行稀释,但在现场测定不能达到这一要求,测定值偏离真实值。

当碱度大于250mg/L时,目视比色法测定水中的余氯会抑制颜色的产生或者使生成颜色退去。

综上所述,目视比色法不能代替实验室方法,目视比色法只能对待测水样测定一个大概的数值范围,而不能准确表示样品的真实值。DPD分光光度法解决了以上问题。如图2[#]。

3.4 工业污水中游离氯、余氯的测定

根据GB/T 14424-2008工业循环冷却水中余氯的测定标准,该标准旨在严谨、准确地测定原水和工业循环冷却水中的余氯及游离氯含量,以确保水质的稳定与安全。该标准具有广泛的应用范围,是工业领域中水质监测的重要参考依据。

然而,由于特定的工艺技术要求,1[#]污水超滤出水和

2#污水超滤出水经过一系列的深度处理工艺，使其达到了工业循环冷却水的相关指标。针对这部分经过深度处理的水样，我们进行了详细的测定，并将测定结果与传统的目视比色法进行了对比分析。

表3 工业污水中游离氯与目视比色法相比较

名称	日期	DPD分光光度法						目视比色法	
		测定值mg/L	平均值mg/L	相对标准偏差%	测定值mg/L	平均值mg/L	相对标准偏差%		
1#污水超滤出水	5.6	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	11.8	0.05
	5.13	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	11.8	0.05
	5.20	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	8.33	0.05
2#污水超滤出水	5.7	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	10.0	0.05
	5.14	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	10.0	0.05
	5.21	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	10.0	0.05

从表3中的数据我们可以明显地看出，在进行5次的平行样品测试后，得到的最大相对标准偏差仅为11.8%，这一结果表明该测量方法的精密度是非常高的。此外，通过平行测定得到的结果显示，它们的绝对差小于0.03mg/L，这一数值明显低于标准中规定的允许差范围，进一步证实了该测量方法的精确性。

在将DPD分光光度法与目视比色法进行比较时，我们发现两种方法得出的测定值数据基本一致。这表明，在一定条件下，目视比色法可以作为一种快速的估算方法。然而，我们也必须注意到，目视比色法并不能完全替代实验室的测量方法。这是因为目视比色法只能提供一个大概的数值范围，而无法准确地反映待测水样的真实值。因此，在需要高精度测量的情况下，实验室方法仍然是必不可少的。

4 结术语

通过对循环冷却水样品的仔细采集和优化水样的保存方式，我们旨在确保在分析过程中获得的数据是真实有效的。在采集水样的过程中，我们添加了一种固定剂——氢氧化钠（NaOH），这使得水样的pH值被调整至11至12的范围。这一步骤的重要性在于，它可以有效抑制水样中余氯的分解，从而在后续的测定过程中保持余氯含量的稳定。当进行测定时，我们使用硫酸将水样的pH值进一步调节至大约6.5。对于那些未添加固定剂的

水样，随着时间的推移，余氯的含量会显著下降。具体来看，在前2个小时内，余氯的损失相对较小，损失量仅为1.4%。然而，经过18小时的存放后，余氯的损失量却急剧增加至62%。这些数据清晰地表明，水样在存放过程中，余氯含量会随着时间的延长而明显减少。相对而言，那些添加了固定剂的水样在长时间存放后，余氯的损失量则相对较小。在存放18小时后，余氯的损失量仅为9.6%，这充分说明了添加固定剂在保存水样中的重要作用^[1]。

综上所述，目视比色法并不能完全取代实验室的比色法。这是因为目视比色法只能给出待测水样的大致数值范围，而无法精确地反映出样品的真实值。因此，在实际操作中，我们需要根据具体情况选择合适的方法。在采集循环水样进行余氯测定时，建议在不加入固定剂的情况下保存水样。这样做可以减少试剂的使用，同时也能够降低成本。然而，如果需要长时间保存水样运输在进行分析，那么就需要对水样加入固定剂。这是为了防止水样中的余氯分解，从而避免测定值与真实值之间出现较大的偏差。我们需要根据实际情况来选择合适的方法，并在必要时对水样进行处理，以确保测定结果的准确性。这样才能更好地满足工作的需求，提高工作效率。

参考文献

[1]GB/T 14424-2008工业循环冷却水中余氯的测定[s]