

# 循环冷却水中余氯含量的测定\*

殷华山

(中国石油宁夏石化分公司 银川 750026)

**摘要** 循环冷却水中余氯的测定有邻联甲苯胺法和 DPD 法,本文探讨了 DPD 法取代邻联甲苯胺法测定化肥企业中含有亚硝酸盐和磷系水稳剂的循环冷却水中余氯的可行性,测试并确定了合适的分析条件。

**关键词** 循环冷却水 余氯 测定方法

**中图分类号:** TQ114.162 **文章标识码:** B **文章编号:** 1672-3058(2004)02-03

## 1 前言

为防止设备腐蚀,循环冷却水系统中常加入液氯作为杀菌灭藻剂。液氯与水化合生成次氯酸,次氯酸一方面起杀菌灭藻作用,另一方面加入过量也会促进管道及换热器腐蚀,准确地监测循环冷却水中余氯的浓度,对于正确指导化工生产十分重要。我厂循环冷却水中余氯的测定原采用邻联甲苯胺法(简称邻法),由于换热器泄漏,经常有氨混入循环冷却水中并被微生物分解和转化为亚硝酸盐,亚硝酸盐干扰邻联甲苯胺法测定余氯的问题日渐突出。特别是有大量氨漏入循环水系统时,亚硝酸根浓度激增,几乎无法对余氯进行正确监测。DPD 法不受亚硝酸根干扰且能够分别测定游离性余氯和结合性余氯含量,可以取代邻法用于含亚硝酸盐水样中余氯含量的测定,以克服亚硝酸盐干扰余氯测定的问题。

## 2 方法提要

在 pH=6.2-6.5 时,游离性余氯与 DPD(N,N-二乙基-1,4-对苯二胺)反应生成红色半醌式化合物,碘离子与结合性余氯作用生成单质碘,单质碘再与 DPD 作用也生成红色半醌式化合物,其颜色深浅与余氯含量成正比,可在 550nm 波长处,分别测定游离性余氯含量和结合性余氯含量。

## 3 仪器与试剂

### 3.1 721 型分光光度计

**3.2 DPD 粉状试剂** 称取 DPD(N,N-二乙基-1,4-对苯二胺硫酸盐)1g,无水硫酸钠 8.6g 及 0.4g EDTA 于研钵中研细至过 60 目筛贮于棕色瓶中。

**3.3 处理蒸馏水** 向蒸馏水中加氯至有效浓度为 0.1-0.2 $\mu\text{g/g}$  后,放置 20 分钟。再加热煮沸 6-8 分钟使其无余氯存在,作为稀释用水。也可以于蒸馏水中加入 1-2mL 浓硫酸及数粒高锰酸钾,二次蒸馏制备稀释用水。

**3.4 磷酸盐缓冲液** 称取磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )60.5g,磷酸二氢钾 46g 和 1g EDTA,溶解后转入 1000ml 容量瓶中,用处理蒸馏水稀释至刻度,混匀。

**3.5 固体碘化钾(无颜色发黄)**

## 4 实验方法

在干燥的 50mg 比色管中加入 5mg 磷酸盐缓冲液及 0.5g DPD 粉剂,摇至全溶,分别加入 50ml 处理蒸馏水及样品,再加入约 0.5g 固体碘化钾,摇匀。于 550nm 波长处,用 1cm 比色皿以试剂空白为参比,测定各样品的吸光度,可求得总余氯含量。如不加固体碘化钾,则求得游离性余氯含量。

## 5 结果与讨论

### 5.1 测定条件的选择

**5.1.1 显色液的稳定性** 不同时刻测定 0.48 $\mu\text{g/g}$  氯水中游离氯的吸光度,结果随时间延长吸光度基本不变,在 10 分钟以内完成测定对结果没有明显影响。如表 1 所示。

表 1 显色液的稳定性

时间 (min)	2	4	6	8	10	12	14
吸光度	0.105	0.105	0.104	0.104	0.103	0.103	0.103

\* 收稿日期:2004-4-28

5.1.2 试剂加入量的影响 于 6 份  $1.0\mu\text{g/g}$  氯水及 6 份试剂空白中分别加入不同量的 DPD 粉剂,以相应的试剂空白为参比,测定氯水中游离性余氯吸光度,结果吸光度的变化不大。见表 2。

表 2 试剂加入量的影响

DPD 量 (g)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
吸光度	0.219	0.220	0.219	0.218	0.220	0.220

为简化操作,实际工作中采用勺量试剂,自制一个约容  $0.5\text{g}$  DPD 粉剂的小勺子,分别取若干勺 DPD 粉剂加入试剂空白和氯水样品中。

5.1.3 试剂加入顺序的影响 于缓冲液中加入 DPD 粉剂溶解后再加入水样混合称为操作 I,而于缓冲液中加入水样混合后再加入 DPD 粉剂溶解称为操作 II。现用  $0.6\mu\text{g/g}$  氯水分别按两种操作测定不同时刻的吸光度,结果操作 I 显色 4 分钟测得的吸光度几乎是操作 II 显色 20 分钟的 3 倍,如表 3 所示。按操作 I 测定反应迅速,灵敏度高,实际工作中选用操作 I。

表 3 试剂加入顺序的影响

操作	操作 I		操作 II				
时间(min)	4	4	10	16	20	25	30
吸光度	0.132	0.020	0.035	0.041	0.047	0.048	0.051

5.1.4 水质对工作曲线的影响 如果用普通的蒸馏水稀释样品,则蒸馏水中的氨及还原质会耗掉一小部分余氯,使显色液的吸光度减小,余氯测定结果偏低  $0.04\mu\text{g/g}$  左右,工作曲线发生平移。处理蒸馏水则不会产生这一问题,制作工作曲线时一定要使用处理蒸馏水。我厂循环冷却水中余氯的控制指标为  $0.5-1.0\mu\text{g/g}$  浓度相对较高且测定时样品不需要进行稀释,用普通蒸馏水作试剂空白对测定结果没有影响。工作曲线吸光度数据见表 4。

表 4 水质对工作曲线的影响

余氯浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
处理蒸馏水	0.065	0.131	0.197	0.265	0.331
普通蒸馏水	0.058	0.124	0.190	0.258	0.324

5.2 工作曲线的稳定性 本人使用不同日期配制的硫酸 - DPD 和盐酸 - DPD 在不同日期制作工作曲线,以考察各种因素对工作曲线的综合影响,结果以上各种情况下得到的吸光度数据基本吻合,说明工作曲线稳定性良好。见表 5。

表 5 工作曲线的稳定性

氯水浓度( $\mu\text{g/g}$ )	0.30	0.60	0.90	1.20	1.50
盐酸 - DPD(7/4 配)	0.066	0.132	0.198	0.265	0.332
盐酸 - DPD(15/3 配)	0.066	0.132	0.196	0.263	0.330
硫酸 - DPD(15/3 配)	0.065	0.129	0.197	0.268	0.331
硫酸 - DPD(7/4 配)	0.063	0.130	0.197	0.266	0.330

### 5.3 干扰实验

5.3.1 亚硝酸根对测定的干扰 经试验  $100\mu\text{g/g}$  及  $200\mu\text{g/g}$  亚硝酸根溶液用 DPD 法测得的余氯结果为零,而用邻法测得的结果是  $0.15\mu\text{g/g}$ ,这说明亚硝酸根与 DPD 不显色,但对邻法有干扰。结果见表 6。

表 6 亚硝酸根对测定结果的影响

$\text{NO}_2^-$ 含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	100	200	0	100
氯水加入量(mL)	0.00	0.00	1.0	10.00
DPD 法总余氯( $\mu\text{g/g}$ )	0.00	0.00	0.4	0.00
邻法总余氯( $\mu\text{g/g}$ )	0.15	0.15	0.4	0.15

在  $100\mu\text{g/g}$  亚硝酸根溶液中加入约  $60\mu\text{g/g}$  余氯时,由于亚硝酸根消耗余氯,用 DPD 法测不出余氯,而邻法测得的结果是  $0.15\mu\text{g/g}$ ,当氯量逐渐增加,DPD 法测得的吸光度增加很少,在氯量增加到一定程度后,吸光度才成比例上升。可见 DPD 法不受亚硝酸盐的干扰,能够正确测定循环冷却水中的余氯含量,在  $100\mu\text{g/g}$  亚硝酸盐溶液中加入不同浓度余氯测得的有关数据见表 7。

表 7 亚硝酸根对工作曲线的影响( $100\mu\text{g/gNO}_2^-$ )

余氯浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	25	50	75	100	125	150	175	200	225
吸光度	0.000	0.000	0.001	0.012	0.018	0.051	0.084	0.116	0.149

5.3.2 水稳剂的干扰 向系列浓度的氯水中加入不同浓度的水稳剂(磷系),然后再测定其总余氯浓度,结果见表 8。

表 8 水稳剂对余氯测定的影响

水稳剂浓度 ( $\mu\text{g/g}$ )	氯水浓度( $\mu\text{g/g}$ )					
	配制值	0.18	0.55	0.92	1.29	1.66
0		0.18	0.56	0.95	1.27	1.63
50		0.18	0.54	0.93	1.29	1.65
200	测量值	0.18	0.53	0.92	1.25	1.59
600		0.16	0.54	0.92	1.25	1.60
1200		0.16	0.46	0.84	1.17	1.40
2400		0.06	0.33	0.72	1.03	1.34

由表 8 的结果可知,水稳剂的浓度较高时对余氯测定有影响,浓度越高影响越大。我厂循环冷却水系统投加的水稳剂浓度低于  $105\mu\text{g/g}$ ,在此浓度下,水稳剂的干扰不明显,但加了水稳剂的氯水样品褪色要比不加的快,故测定要迅速。

5.3.3 金属离子的干扰 循环冷却水中含有一定量的重金属离子,经试验, $2\mu\text{g/g}$  铁离子或亚铁离子, $5\mu\text{g/g}$  铜离子均与 DPD 不显色,对余氯的测定无明显干扰,但铁离子会消耗一定量的余氯而造成测定结果偏低。

#### 5.4 方法对照

5.4.1 邻法与 DPD 法测定结果对照 邻联甲苯胺法一般只能测定总余氯浓度,而不能分别测定结合性余氯和游离性余氯的含量。

取不同日期的循环冷却水样品和用自来水配制的含有  $85 - 105\mu\text{g/g}$  水稳剂的余氯样品,用邻联甲苯胺法和 DPD 法同时测定其总余氯含量,结果两法测得的数据基本一致,见表 9。

表 9 DPD 法与邻联甲苯胺法结果对照(无  $\text{NO}_2^-$ )

水质	DPD 法游离 余氯( $\mu\text{g/g}$ )	DPD 法总 余氯( $\mu\text{g/g}$ )	邻联甲苯胺法 总余氯( $\mu\text{g/g}$ )
自来水	0.16	0.16	0.17
循环冷却水	0.08	0.18	0.17
循环冷却水	0.20	0.29	0.30
循环冷却水	0.06	0.13	0.13
自来水	0.07	0.08	0.07
自来水	0.15	0.16	0.17

5.4.2 精密度试验 多次测量不同样品的吸光度并计算余氯浓度的标准偏差,结果精密度良好,具体结果见表 10。

表 10 DPD 法测定余氯的精密度

样品	稀释用水	平行测定数据(吸光度)	标准偏差
氯水	蒸馏水	0.150, 0.150, 0.156, 0.155, 0.156	0.014
氯水	蒸馏水	0.270, 0.263, 0.273, 0.277, 0.270	0.023
氯水	自来水	0.216, 0.213, 0.218, 0.213, 0.213	0.010

## 6 结论

1. DPD 法测定余氯准确可靠,快速,用勺量试剂代替称量后测定更为快捷。

2. DPD 法能精确测定游离性余氯和结合性余氯,试剂又是非致癌性,非剧毒性,故较邻联甲苯胺法优越。在显色 pH 值下亚硝酸根不干扰测定,特别适合于含亚硝酸盐的循环冷却水中余氯的测定。

#### 参考文献

- [1] 国家环保局. 监测分析方法. 中国环境科学出版社, 1989
  - [2] 中国石化总公司生产部编. 冷却水分析和试验方法, 1992
  - [3] 周本省等. 工业水处理技术. 化学工业出版社, 2000
- 作者简介:殷华山(1964 -), 1987 年毕业于抚顺石油学院分析化学专业,现就职于中国石油宁夏石化分公司,工程师。长期从事工业分析技术工作。

## The Content Test on Residual Chlorine in Cooling Water

YIN Huashan

(Ningxia Petrochemical Branch Company of PetroChina, Yinchuan, 750026)

**Abstract:** There are two methods can meet the requirements of the content test of residual chlorine in cooling water; the o-tolidine and N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine(DPD), this article presents the method using DPD that can be used in the content test of free chlorine and combined available chlorine respectively and accurately in cooling water containing nitrite and water treatment chemicals consisted of phosphorous compounds in fertilizer plant by defining the test conditions, the method using DPD is suggested to instead of the one using o-tolidine that only can be used in total residual chlorine content test.

**Key words:** cooling water; residual chlorine; test method.