

# 液氯/二氧化氯联合消毒的消毒剂余量检测研究

于 洋, 张 玉, 罗文斌, 王龙岩

(哈尔滨供水集团有限责任公司 水质中心, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 国内水厂多采用便携式仪器检测出水的游离氯及二氧化氯含量,在实际检测中,常出现液氯消毒出水中检出二氧化氯,液氯/二氧化氯联合消毒出水的二氧化氯含量大于二氧化氯投量、游离氯含量偏高等问题。为此,基于GB/T 5750.11—2006中游离氯及二氧化氯的显色原理,分析了M水厂液氯/二氧化氯联合消毒生产试验中消毒剂余量数据异常的原因。通过现场试验发现,国标中用硫代乙酰胺消除背景干扰是不合理的,分析了水样背景显色物质的来源、优化了游离氯的测定方法。对于液氯/二氧化氯联合消毒,在缺少国标规定的条件下,给出了现场测定游离氯及二氧化氯的推荐方法。

**关键词:** 液氯; 二氧化氯; 联合消毒; 游离氯; 现场检测

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0058-04

## Detection of Disinfectant Residual in Liquid Chlorine/Chlorine Dioxide Combined Disinfection Process

YU Yang, ZHANG Yu, LUO Wen-bin, WANG Long-yan

(Water Quality Center, Harbin Water Supply Group Co. Ltd., Harbin 150080, China)

**Abstract:** Portable instruments are widely used in detection of free chlorine and chlorine dioxide in domestic waterworks. In actual detection, many problems occurred, for example, chlorine dioxide is detected in chlorine disinfection water, effluent chlorine dioxide content is greater than the chlorine dioxide dosage and free chlorine content is high in liquid chlorine/chlorine dioxide combined disinfection process. Therefore, reasons for abnormal dates of disinfectant residual in liquid chlorine/chlorine dioxide combined disinfection production experiment in M waterworks were analyzed, based on the coloration principle of free chlorine and chlorine dioxide in GB/T 5750.11-2006. It was found that it was unreasonable to use thioacetamide to eliminate background interference in national standard. Meanwhile, the source of colorant in water sample background was analyzed and the determination method of free chlorine was optimized. For the liquid chlorine/chlorine dioxide disinfection, a recommended method for field determination of free chlorine and chlorine dioxide was proposed in the absence of national standard regulations.

**Key words:** liquid chlorine; chlorine dioxide; combined disinfection; free chlorine; field detection

液氯消毒作为一种成熟的消毒技术已有近两百年的应用历史,是迄今为止使用最广泛、消毒效果较好的一种消毒方式。二氧化氯消毒相比于液氯消毒,具有灭菌能力强、消毒副产物少、净水功能优良

等特点,有逐步替代液氯消毒的趋势。由于液氯消毒会产生卤代消毒副产物,而二氧化氯运输不便、成本偏高,故一些学者对液氯/二氧化氯联合消毒效果及其消毒副产物展开了一系列研究<sup>[1,2]</sup>。

现有国家标准《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》(GB/T 5750. 11—2006)对单独使用液氯、二氧化氯、氯胺消毒方式的消毒剂余量进行了规定,但对于液氯/二氧化氯联合消毒来说,消毒剂指标的检测方法多有争议,缺乏可以依据的检测标准。同时,消毒剂指标属于现场检测项目,国内水厂多采用便携式仪器进行检测,水中游离氯或二氧化氯与试剂 N, N - 二乙基对苯二胺 (DPD) 反应产生粉色,根据显色深浅定量。在实际检测中,多出现液氯消毒出水检测出二氧化氯,液氯/二氧化氯联合消毒出水的二氧化氯含量大于二氧化氯投量、游离氯含量偏高等问题,测定结果无法真实反映消毒剂余量,这对计算消毒剂投量、控制消毒剂指标等产生了很大困扰。鉴于此,笔者基于 M 水厂液氯/二氧化氯联合消毒生产试验,对消毒剂余量的数据异常情况进行了分析,以期对液氯消毒出水游离氯的测定及液氯/二氧化氯联合消毒出水的游离氯和二氧化氯的测定提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器与材料

哈希 Pocket Colorimeter™ II 游离氯便携仪器:内置余氯曲线,水中游离氯与 DPD 反应生成粉色,采用分光光度法定量。哈希 Pocket Colorimeter™ II 二氧化氯便携仪器:内置二氧化氯曲线,水样经过甘氨酸掩蔽处理游离氯后,二氧化氯与 DPD 反应生成粉色,采用分光光度法定量。

所用试剂均用无需氯水配制:1 000 mg/L 的次氯酸钠储备液,二氧化氯储备液,2.5 g/L 的硫代乙酰胺溶液。试验用水为 M 水厂的进厂原水、滤后水和液氯/二氧化氯联合消毒出水。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 M 水厂消毒剂投加概况

在 M 水厂液氯/二氧化氯联合消毒生产试验中,3 号清水池采用液氯消毒,4 号清水池采用液氯/二氧化氯消毒。4 号清水池按消毒剂投量分为 3 个阶段:第 1 阶段,液氯投量为 1.4 mg/L,二氧化氯投量为 0.2 mg/L;第 2 阶段,液氯投量为 1.12 mg/L,二氧化氯投量为 0.25 mg/L;第 3 阶段,二氧化氯投量为 0.3 mg/L。两个清水池各消毒半小时后混合,混合后 HRT 约为 3.5 h,出厂水进入重力流管道。

二氧化氯采用亚氯酸钠和稀盐酸以一定比例水下合成,二氧化氯直接与水体接触进行消毒,这种水

下合成和投加的方式极大程度地保证了二氧化氯的使用安全。游离氯及二氧化氯均在现场进行测定。

#### 1.2.2 消毒储备液的配制及标定

次氯酸钠储备液:碘量法测定市售次氯酸钠溶液的有效氯含量,根据有效氯含量吸取一定体积定容至 1 L,配制成 1 000 mg/L 的储备液,现用现配。

二氧化氯溶液:亚氯酸钠与稀盐酸反应,生成的二氧化氯气体通入冰水浴中,用棕色磨口瓶存放于冰箱中保存。现用现配,使用前调节 pH 值至中性,碘量法标定含量,再稀释至所需浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 游离氯和二氧化氯数据异常分析

由于国家标准中尚未规定液氯/二氧化氯联合消毒情况下消毒剂指标的检测方法,在 M 水厂联合消毒生产试验中,游离氯和二氧化氯的测定依据为 GB/T 5750. 11—2006 标准。检测数据显示,3 号清水池(投 2 mg/L 液氯)检出二氧化氯(0.21 mg/L),4 号清水池(投 0.3 mg/L 二氧化氯)检测出游离氯(0.11 mg/L),当 4 号清水池的投氯量(投 1.4 mg/L 液氯和 0.2 mg/L 二氧化氯)小于 3 号清水池时,4 号清水池的游离氯含量(0.95 mg/L)高于 3 号清水池(0.7 mg/L),并且二氧化氯实测含量(0.47 mg/L)高于投量。以上不合理数据凸显了标准的不适用性及对检测结果的影响,单一消毒剂出水中消毒剂余量的检测方法不适用于液氯/二氧化氯联合消毒。3 号清水池检测出二氧化氯是由于水样背景显色所致,单独投加二氧化氯的 4 号清水池检测出游离氯是由于对消毒剂指标检测原理理解不足,用游离氯便携仪器对水中二氧化氯进行了定量,其数据的比值与哈希便携仪器内置曲线斜率之比相符<sup>[3]</sup>。4 号清水池数据异常在于按国标法检测游离氯及二氧化氯时,实际检测物质并不是单一的消毒剂余量,而是多种物质含量的累积加和,如图 1 所示。

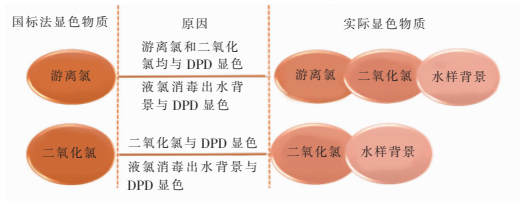


图 1 液氯/二氧化氯联合消毒出水中消毒剂余量实际显色物质

Fig. 1 Actual coloration materials of disinfectant residual in liquid chlorine/chlorine dioxide combined disinfection

## 2.2 液氯消毒水样背景显色的判定

液氯消毒水样背景显色是指对液氯消毒出水进行游离氯检测时,加入 DPD 后,水样中的非游离氯成分与 DPD 反应生成粉色,对游离氯的测定产生干扰,致使游离氯含量偏高。为判定液氯消毒水样背景显色来源,对 M 水厂进厂原水、滤后水、自配次氯酸钠消毒出水进行了试验。同时,利用甘氨酸与游离氯发生氯代反应生成氯化氨基乙酸从而有效掩蔽游离氯的特性,对各试验水样中的游离氯进行掩蔽处理,再测定游离氯,其差值即为水样背景显色对游离氯的影响。试验结果见表 1。

表 1 液氯消毒水样背景显色的判定试验结果

Tab. 1 Results of test on water sample background color of liquid chlorine disinfection  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	游离氯	游离氯(加甘氨酸)
进厂原水	0.00	0.00
滤后水	0.00	0.00
纯水加 2 mg/L 氯	1.95	0.00
滤后水加 2 mg/L 氯	1.25	0.08
水箱水	0.00	—
水箱水加 2 mg/L 氯	1.34	0.07

由表 1 可知,进厂原水和滤后水均不与 DPD 显色,滤后水加入次氯酸钠消毒后产生了背景显色,说明背景显色来源于消毒过程。纯水加入次氯酸钠消毒后没有背景显色,证明甘氨酸可以有效掩蔽游离氯、消毒剂不会对游离氯的测定带来干扰,说明产生背景干扰的前提为实际水样。而无游离氯的水箱水在次氯酸钠消毒后同样产生了背景显色,进一步证明水样背景显色为实际水样在消毒过程中产生。

由于液氯消毒背景显色的判定过程与二氧化氯的检测方法一致,均需要在 DPD 前加入甘氨酸,当液氯消毒水样背景产生的颜色在二氧化氯便携仪器上进行读数时,背景颜色产生的数值就被认定为了二氧化氯含量。如滤后水加氯消毒后水样背景为 0.08 mg/L,在二氧化氯便携仪器上读数为 0.19 mg/L,液氯消毒出水中检测出二氧化氯,实际上是将背景显色错误地认定为二氧化氯所致。

## 2.3 硫代乙酰胺的掩蔽作用探讨

GB/T 5750.11—2006 标准规定了测定游离氯时消除干扰的方式,即用亚砷酸盐或硫代乙酰胺消除一氯胺、铬酸盐的干扰,氧化锰的干扰通过水样空白扣除。M 水厂进厂原水和滤后水在加入 DPD 后,无任何显色,证明原水中没有氧化锰、铬酸盐所带来

的干扰。而在加氯后产生了背景显色,因此这部分干扰可能是生成的氯胺所致。由于亚砷酸盐属于剧毒管控药品,实验室难以购买,使用又有危险性,所以选用硫代乙酰胺来消除水样背景带来的干扰,试验结果见表 2。

表 2 硫代乙酰胺消除背景干扰的试验结果

Tab. 2 Results of test on eliminating background interference with thioacetamide  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	游离氯	游离氯 (加硫代乙酰胺)
3 号清水池投 2 mg/L 液氯	0.70	0.00
纯水加 2 mg/L 氯	1.95	0.00
滤后水加 2 mg/L 氯	1.25	0.00
项 目	二氧化氯	二氧化氯 (加硫代乙酰胺)
4 号清水池投 0.3 mg/L 二氧化氯	0.26	0.00
纯水加 0.3 mg/L 二氧化氯	0.28	0.00
滤后水加 0.3 mg/L 二氧化氯	0.24	0.00
滤后水加氯和二氧化氯	—	0.00

由表 2 可知,3 号清水池出水游离氯为 0.70 mg/L,其中包括水样背景空白带来的误差,当依据国标方法加入硫代乙酰胺之后,游离氯含量为零。怀疑硫代乙酰胺有去除游离氯的可能,因此在纯水和滤后水中投加氯和二氧化氯模拟联合消毒出水,数据显示,硫代乙酰胺在消除背景空白的同时,将水样中可以与 DPD 显色的被测物质如游离氯、二氧化氯完全去除。原因在于硫代乙酰胺在酸、碱溶液中均可发生水解生成  $\text{H}_2\text{S}$ ,具有较强的还原性,可以与氧化性的物质发生氧化还原反应。游离氯与二氧化氯均是强氧化剂,硫代乙酰胺将游离氯与二氧化氯还原成了没有显色能力的物质,因此硫代乙酰胺不能作为消除背景干扰的掩蔽剂。

## 2.4 液氯消毒出水游离氯测定的优化

硫代乙酰胺及其他具有还原性的物质不能作为游离氯的掩蔽剂,现在还没有一种只掩蔽水样背景的具有“靶向选择性”的掩蔽剂,所以只能通过消除水样空白的方式扣除水样背景带来的干扰,以提高游离氯检测的准确性。优化方法如图 2 所示。按国标法检测的游离氯包括了部分水样背景,导致游离氯含量偏高。而优化后的方法,扣除了水样背景带来的影响,更接近实际值。3 号清水池出水游离氯为 0.70 mg/L,扣除水样背景空白(0.08 mg/L)后的



游离氯为 0.62 mg/L。

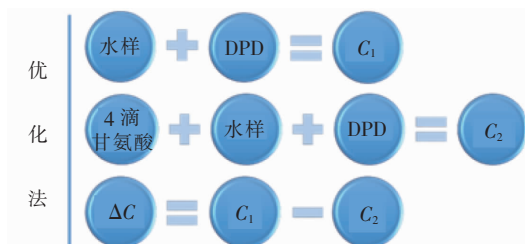


图2 游离氯测定方法的优化

Fig.2 Optimization of free chlorine detection method

## 2.5 联合消毒出水的消毒剂余量检测方法

对于液氯/二氧化氯联合消毒出水,检测游离氯和二氧化氯的技术难点是如何消除其他物质带来的干扰。干扰游离氯测定的物质是二氧化氯和液氯消毒背景,需要在游离氯便携仪器上扣除二氧化氯的影响;干扰二氧化氯测定的物质是液氯消毒背景,需要在二氧化氯便携仪器扣除液氯消毒背景的影响。结合以上研究,液氯/二氧化氯联合消毒出水的消毒剂指标现场检测推荐方法如图3所示。

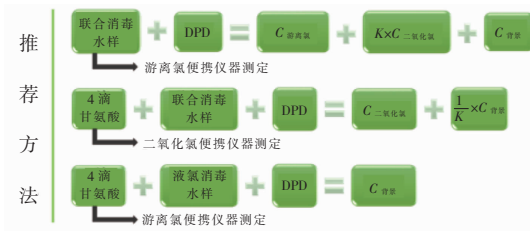


图3 联合消毒出水中游离氯和二氧化氯的推荐检测方法

Fig.3 Recommended detection method of free chlorine and chlorine dioxide in combined disinfection water

在现场检测中,需要掌握游离氯和二氧化氯便携仪器内置曲线斜率的比值  $K$ 。 $K$  值的确定是用游离氯和二氧化氯便携仪器多次测量一定浓度的游离氯水样或次氯酸钠溶液,游离氯和二氧化氯算术平均值之比即为  $K$  值。由于不同游离氯便携仪器和二氧化氯便携仪器的  $K$  值略有差异,建议采样前在实验室确定  $K$  值。

## 3 结论

游离氯/二氧化氯联合消毒出水的消毒剂指标数据异常的原因是缺少可以依据的国标,且对游离氯及二氧化氯检测方法认识不足所致。液氯消毒水样背景显色为实际水样在消毒过程中产生,这也是液氯消毒出水中检测出二氧化氯的原因。另外,不

能用硫代乙酰胺等具有强还原性的物质作为消除水样干扰的掩蔽剂。结合上述研究,优化了游离氯的检测方法,并给出了游离氯/二氧化氯联合消毒出水中游离氯和二氧化氯的推荐检测方法。

## 参考文献:

- [1] 唐非,谷康定,汪亚洲,等. 二氧化氯和氯联合消毒减少消毒副产物[J]. 中国给水排水,2003,19(11):55-58.  
Tang Fei, Gu Kangding, Wang Yazhou, *et al.* Combined disinfection with chlorine dioxide and chlorine for reducing disinfection byproducts [J]. China Water & Wastewater, 2003, 19(11): 55-58 (in Chinese).
- [2] 黄文涛,樊金红,马鲁铭. 二氧化氯-氯联合用于饮用水消毒的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(4): 72-74.  
Huang Wentao, Fan Jinhong, Ma Luming. Progress on associated chlorine dioxide-free chlorine disinfection [J]. Environmental Science and Management, 2010, 35(4): 72-74 (in Chinese).
- [3] 郑波,王正琪,黄伟明,等. 常见消毒剂分析仪在复合二氧化氯体系中的适用性[J]. 中国给水排水, 2014, 30(6): 92-96.  
Zheng Bo, Wang Zhengqi, Huang Weiming, *et al.* Applicability of common disinfection analyzers in composite chlorine dioxide disinfection system [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(6): 92-96 (in Chinese).



作者简介:于洋(1984-),女,黑龙江哈尔滨人,硕士,环境工程师,主要从事水质分析与科研工作。

E-mail: clearful@ qq. com

收稿日期: 2017-12-05