

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.18.028

城镇污水处理厂出水游离余氯三种检测方法比对

周乙新¹, 王月红², 蒋丹萍², 谈振娇², 王 慕², 陈江杰², 唐中亚³

(1. 无锡市市政公用产业集团有限公司, 江苏 无锡 214001; 2. 无锡市政公用环境检测
研究院有限公司, 江苏 无锡 210424; 3. 扬州市给排水管理处, 江苏 扬州 225000)

摘 要: 城镇污水处理厂出水由于其基质的复杂性,在进行余氯检测时容易因杂质干扰或操作方法不当而导致检测结果不稳定。针对上述问题,采用3种均适用于污水处理厂出水游离余氯的检测方法——分光光度法、滴定法和现场仪器法,对城镇污水处理厂出水的游离余氯进行检测,比较3种方法对水样的适用性。研究发现,分光光度法的检测结果明显高于现场仪器法和滴定法检测结果。对样品反应时间、标准曲线线性范围、检测步骤、操作细节等的进一步研究结果表明,分光光度法最高定量检测浓度是1.50 mg/L;对于标准溶液而言,可按照标准中所描述的在60 min内完成比色,但实际上对于污水处理厂出水等复杂样品,于接近60 min时完成比色分析,其检测结果可能会偏高,因此建议在实际检测时应根据样品性质确定反应时间。

关键词: 城镇污水处理厂出水; 游离余氯; 检测

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)18-0148-05

Comparison of Three Detection Methods for Free Residual Chlorine in the Effluent of Urban Sewage Treatment Plant

ZHOU Yi-xin¹, WANG Yue-hong², JIANG Dan-ping², TAN Zhen-jiao², WANG Mu²,
CHEN Jiang-jie², TANG Zhong-ya³

(1. Wuxi Public Utilities Industrial Group Co. Ltd., Wuxi 214001, China; 2. Wuxi Public Utilities
Environment Testing Research Institute Co. Ltd., Wuxi 210424, China; 3. Yangzhou Water Supply
and Drainage Management Office, Yangzhou 225000, China)

Abstract: Due to the complexity of the influent, the detection of residual chlorine in effluent of urban sewage treatment plant is easy to be disturbed by impurities or improper detection method, which leads to instability of the detection results. In view of the above problems, free residual chlorine in the effluent of a sewage treatment plant was detected by spectrophotometric method, titration method and field instrument method, and the applicability of the three methods to water samples was compared. It was found that the test results of spectrophotometric method were significantly higher than those of field instrument and titration methods. Reaction time, linear range, experimental steps and operational details of spectrophotometric method were explored, and it was found that the upper limit of the method was 1.50 mg/L. For standard solutions, colorimetry could be completed within 60 minutes as described in the standard. However, colorimetric analysis could be completed near 60 minutes for complex samples such as effluent from sewage treatment plants, and the results might be higher. Therefore, it was suggested that reaction time should be determined according to the characteristics of the sample.

Key words: effluent of sewage treatment plant; free residual chlorine; determination

1 研究背景

2020年2月1日,生态环境部印发《关于做好新型冠状病毒感染的肺炎疫情医疗污水和城镇污水监管工作的通知》(环办水体函〔2020〕)要求污水厂要确保出水粪大肠菌群数指标达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002),为此,大部分城镇污水厂都采用加氯方式进行消毒。

余氯可分为化合性余氯和游离性余氯。化合性余氯又称结合性余氯,是指水中氯与氨的化合物,一般有 NH_2Cl 、 NHCl_2 及 NCl_3 三种,其中以 NHCl_2 的化学性质最稳定、杀菌效果最好,但是利用氯胺消毒通常需接触数小时以上才能达到99%的杀灭效果。游离性余氯又叫自由性余氯,是指水中的 OCl^- 、 HOCl 、 Cl_2 等成分,其杀菌速度快、杀菌能力强,与水接触5 min内即可达到99%的灭菌效果。余氯即化合性余氯与游离性余氯之和。一般次氯酸钠消毒指的就是利用游离余氯进行消毒的工艺手段。

目前,国内适用于城镇污水处理厂出水余氯检测的方法主要有分光光度法、滴定法和现场仪器法3种,其比较见表1。

表1 3种余氯检测方法

Tab. 1 Three methods for determination of residual chlorine

项目	标准名称	适用范围	适用浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
滴定法	《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法》(HJ 585—2010)	工业废水、医疗废水、生活污水、中水、污水再生的景观用水	测定范围: 0.08 ~ 5
分光光度法	《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(HJ 586—2010)	地表水、工业废水、医疗废水、生活污水、中水、污水再生的景观用水;不适用于测定较浑浊或色度较高的水样	测定范围: 高:0.12 ~ 1.50 低:0.016 ~ 0.2
现场仪器法	《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T 51—2018)	城镇污水	0.01 (MDL) (测定下限 0.04)

在以往针对余氯的检测方法的研究或探讨中,大多以生活饮用水、自来水管网水等样品为研究对象,针对城镇污水处理厂出水开展的研究较少。城镇污水处理厂出水由于其基质的复杂性,在采用上述方法进行余氯检测时,往往会出现无法获得稳定

的检测结果或几种方法的检测结果不一致的现象。为此,探索适用于城镇污水厂出水余氯的检测方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

HACH 分光光度计;PC II 型余氯仪(配合 DPD 游离氯试剂包使用)。

余氯标准溶液:1 000 mg/L ;浊度标准溶液:400 NTU;碘酸钾标准储备液: $\rho(\text{KIO}_3) = 1.006 \text{ g/L}$;碘酸钾标准使用液 I: $\rho(\text{KIO}_3) = 10.06 \text{ mg/L}$;磷酸盐缓冲溶液: $\text{pH} = 6.5$;N-二乙基-1,4-苯二胺盐酸盐(DPD)溶液:1.1 g/L ;碘化钾晶体;氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1.0 \text{ mol/L}$;硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$;重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 100.0 \text{ mmol/L}$;二苯胺磺酸钡指示液:3.0 g/L ;硫酸亚铁铵标准滴定液:2.8 mmol/L ;硫代乙酰胺溶液: $\rho(\text{CH}_3\text{CSNH}_2) = 2.5 \text{ g/L}$ 。

2.2 水样采集和测定

用2 L的棕色玻璃瓶采集某城镇污水处理厂出水,现场加入氢氧化钠调节至 $\text{pH} > 12$,用于分光光度法和滴定法检测,同时在采样现场用PC II型余氯仪测定出水的游离余氯。

2.3 分光光度法标准曲线的绘制

参照标准 HJ 586—2010 进行游离余氯标准曲线的绘制,结果见表2。

表2 分光光度法游离余氯标准曲线

Tab. 2 Standard curve for determination of free residual chlorine by spectrophotometric method

标液浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.00	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00	1.50
吸光度 A	0.001	0.024	0.048	0.072	0.115	0.226	0.330
拟合方程	$y = 0.2194x + 0.00273, r = 0.9995$						

2.4 标准样品和水样的测定

用三种余氯测定方法分别对浓度为0.50 mg/L 的碘酸钾标准溶液、1.00 mg/L 的纯水加标样品(即 在无氯纯水中加入定量余氯标准溶液制备而成)以及上述城镇污水厂出水进行游离余氯的测定。

3 结果与讨论

3.1 三种方法测定游离余氯的结果对比

对0.50 mg/L 的碘酸钾标准溶液(碘酸钾基准试剂配制而成)、纯水加标样品(在100 mL纯水中

加入 100 mg/L 余氯标准溶液 1 mL) 和城镇污水处理厂出水 3 种样品进行检测, 水样中游离余氯的测定结果见表 3。

表 3 三种检测方法测定游离余氯的结果对比

Tab. 3 Comparison of three methods for determination of free residual chlorine $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

检测方法	0.50 mg/L 碘酸钾标准溶液	纯水加标样品	污水厂出水
滴定法	0.51	1.05	0.25
分光光度法	0.50	1.00	0.37 (1 min 内比色)
便携式余氯仪	0.48	0.96	0.24 (1 min 内读数)

从表 3 可见, 三种方法的检测结果具有相对的一致性; 而对于城镇污水处理厂出水而言, 分光光度法的检测结果明显高于另两个检测方法的结果。

3.2 影响因素分析

① 浊度

为了验证水质浊度对余氯测定的影响, 进行了如下验证实验: 用纯水配制浊度为 5 NTU 的模拟样品, 分别在 1 L 纯水和模拟样品中加入 1 000 mg/L 的余氯标准溶液 0.5 mL, 摇匀, 分别测定水样中的余氯, 结果见表 4。可见, 水样浊度对余氯测定结果有一定的影响, 尤其是对分光光度法的结果影响较大, 这和蒋成义等^[1]的研究结果一样。

表 4 验证实验结果

Tab. 4 Results of confirmation experiment

水样类型	浊度/NTU	余氯检测方法	结果/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
纯水加标样品	<0.5	滴定法	0.51
		分光光度法	0.52
		便携式余氯仪	0.49
模拟样品	5	滴定法	0.56
		分光光度法	0.82
		便携式余氯仪	0.78

② pH 值

标准方法中明确要求样品测定前需调整 pH 值至 6.2 ~ 6.5, 所以 pH 值对测定过程几乎无影响。

3.3 检测方法探讨

3.3.1 分光光度法

① 标准曲线的试剂加入方法

根据标准 HJ 586—2010 的描述, 绘制标准曲线时, 加入碘酸钾标准使用液后随即加入适量 (约 50 mL) 水, 再加入 1.0 mL 硫酸, 1 min 后加入 1.0 mL 氢氧化钠, 用纯水定容配制成标准系列。实验过程中发现, 按照标准步骤操作, 低浓度曲线点吸光度偏

低。如果加酸后摇匀, 反应 1 min 再加碱, 则不存在这个问题。赵剑超等^[2]也有同样的发现, 并提出取消“加入适量水”这一步骤。

② 标准曲线的线性范围

在标准 HJ 586—2010 中, 针对不同的浓度范围, 给出了高、低浓度两条曲线, 高浓度曲线采用 10 mm 比色皿, 测定范围为 0.12 ~ 1.50 mg/L; 低浓度曲线采用 50 mm 比色皿, 测定范围为 0.016 ~ 0.20 mg/L。

目前尚未出台针对污水处理厂出水中余氯的限值标准, 参照住建部关于疫情期间城镇污水处理厂加氯消毒设施运行建议中提出的有效氯投加量控制在 2.0 ~ 4.0 mg/L (接触时间 ≥ 30 min) 范围内, 从而保证出水中的粪大肠菌群数达标。尝试将标准曲线范围扩大至 0.05 ~ 3 mg/L, 配制 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00 mg/L 共 10 个标准点, 标准曲线见图 1。可见, 10 个标准点的曲线相关系数 r 为 0.996 9, 不满足定量检测的要求 ($r > 0.999 0$), 主要是因为高浓度标准点 2.00 mg/L 和 3.00 mg/L 的吸光度偏低, 去掉此两点后曲线相关系数 r 可达到 0.999 5。结果表明, 采用分光光度法检测游离余氯时, 最高定量检测浓度是 1.50 mg/L, 如果样品浓度超过 1.50 mg/L, 可以通过减少取样量或者稀释的方法进行检测。同时从图 1 还可以看出, 0.05 mg/L 的标准点和其他高浓度标准点相关性很好, 说明利用分光光度法测定游离余氯可确保低浓度样品的准确性。

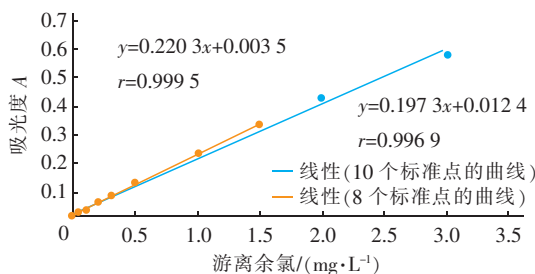


图 1 标准曲线

Fig. 1 Standard curve

③ 水样测定的显色时间

按 HJ 586—2010 标准方法检测纯水加标样品和城镇污水处理厂出水中的游离氯, 并且每间隔 5 min 读取分光光度计上的吸光度值, 考察显色时间和吸光度的关系, 结果见图 2。由图 2(a) 可见, 在显色反应 30 min 内, 溶液的吸光度随着反应时间的

延长而逐步上升,30 min 后逐渐趋于平缓。利用标准曲线计算得到该水样的游离氯浓度从 0.37 mg/L 升高到 1.63 mg/L。同时采用滴定法测定水样中余氯浓度为 0.35 mg/L,可见,随着显色时间延长,分光光度法检测结果逐渐偏高。为了检验是否存在干扰,配制 2.5 g/L 的硫代乙酰胺,按标准步骤测定,发现水样中不存在六价铬或氧化锰的干扰。由图 2 (b)可见,对于纯水加标样品而言,吸光度随着显色时间的延长并未出现明显波动,相对比较平稳。

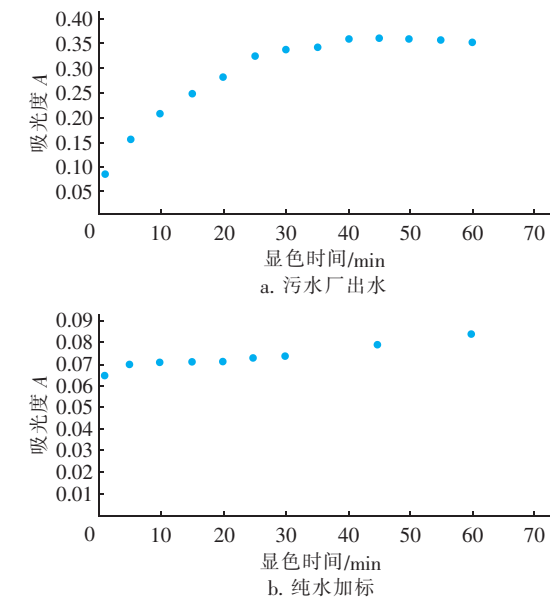


图 2 水样吸光度随时间的变化

Fig. 2 Variation of absorbance of water sample with time

另外对碘酸钾标准溶液进行了显色时间实验,结果见表 5。可见,低浓度点稳定性更好,吸光度在 60 min 内基本无变化,而高浓度点则略有降低,这与李蓓蓓等^[3]研究结果一致。推测是由于水中游离余氯浓度较高时,被氧化而显色的试剂随即又被游离余氯漂白,且游离余氯浓度越高,褪色越快^[4]。

表 5 标准曲线上高、低浓度点吸光度随时间的变化

Tab. 5 Change of absorbance with time at high and low concentration points on standard curve

时间/min	吸光度	
	0.1 mg/L 碘酸钾标准溶液	1.5 mg/L 碘酸钾标准溶液
5	0.024	0.329
10	0.024	0.329
20	0.024	0.325
30	0.024	0.321
40	0.024	0.319
50	0.025	0.318
60	0.025	0.317

通过以上实验可见,对标准溶液而言,在 60 min 内比色是可行的,但是对于实际样品,特别是污水厂出水等复杂样品,如果按照 HJ 586—2010 标准中的“于 60 min 内完成比色分析”,结果可能会偏高。因此建议在实际检测时应根据样品性质确定反应时间。通过进一步研究发现,对于污水厂出水这类水样,建议在加入显色剂后 1 min 内完成比色,而对于比较清洁的水样,可在 20 min 内完成比色。

3.3.2 便携式余氯仪检测

① 读数时间的影响

根据 PC II 型余氯比色计仪器使用说明书的要求,在采用现场测定法检测水中游离余氯时,需取 10 mL 待测水样作为空白调零,再加入 DPD 游离氯试剂包摇匀 20 s,1 min 内完成读数,此时的结果为游离余氯。在上述操作步骤的基础上考察了反应时间对游离余氯检测结果的影响。

通过测定同一个标准浓度点样品,考察读数时间对结果的影响,结果见表 6。

表 6 读数时间对纯水加标样品游离余氯检测结果的影响

Tab. 6 Effect of reading time on determination of free residual chlorine in pure water

显色时间	2 s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
测量结果/(mg · L ⁻¹)	0.20	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21

由表 6 可见,使用便携式余氯仪检测纯水加标样品中的游离余氯时,读数比较稳定,5 min 内读数不受时间影响,这和逯南南等^[5]的实验结论一致。

另外,还使用便携式余氯仪检测了城镇污水处理厂出水游离余氯,结果见表 7。

表 7 读数时间对污水厂出水游离余氯检测结果的影响

Tab. 7 Effect of reading time on determination of free residual chlorine in effluent of sewage treatment plant

显色时间	2 s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min	10 min
测量结果/(mg · L ⁻¹)	0.18	0.29	0.44	0.55	0.65	0.76	0.85	0.87

由表 7 可见,使用便携式余氯仪检测污水处理厂出水时,游离余氯的检测结果显示随着读数时间的延长而明显升高,推测是由于污水水样基质较为复杂,除游离余氯与 DPD 试剂发生反应外,还存在其他氧化性物质与其发生反应产生显色现象,因此需要严格按照便携式余氯测定仪的使用说明书的规定,在 1 min 内完成读数,否则会造成结果偏高。

② 水温对检测结果的影响

考虑到便携式设备通常在室外采样时直接使用,为此,考察水温对余氯结果的影响。以纯水加标样品和浊度较小的城镇污水处理厂出水为研究对象,将水样放入水浴中,分别调节水温至4、10、20、30℃,温度达到稳定后取10 mL水样用余氯仪进行测定,在1 min内完成检测,结果如表8所示。

表8 水温对游离余氯检测结果的影响

Tab.8 Effect of water temperature on determination of free residual chlorine

水温/℃	4	10	20	30
纯水加标样品 游离余氯/(mg·L ⁻¹)	0.16	0.19	0.18	0.18
	0.15	0.18	0.17	0.18
	0.14	0.18	0.17	0.18
污水厂出水 游离余氯/(mg·L ⁻¹)	0.32	0.53	0.53	0.53
	0.34	0.55	0.53	0.55
	0.35	0.53	0.55	0.55

由表8可见,当水温低于10℃时,游离余氯检测结果偏低,当水温在10~30℃之间时,对检测结果没有明显影响,这和刘矣航等^[6]的研究结论一致。另外通过实验发现,当水温低于10℃时,延长显色时间或者将显色后的溶液放置在高温环境对游离余氯检测结果无影响。

4 结论与建议

① 分光光度法、滴定法和现场测定法均可用于检测污水处理厂出水游离余氯。

② 当采用HJ 586—2010 DPD分光光度法检测城镇污水处理厂出水游离余氯时需注意:绘制标准曲线时,应在加酸后摇匀,使碘充分释放后再加碱;如果样品浓度超过1.50 mg/L,应适当稀释后再测定,否则会影响结果的准确性;样品的显色时间应和标准曲线实验的显色时间一致,如果样品基质比较复杂,检测游离余氯时应在1 min内完成比色。

③ 当采用现场测定法检测城镇污水处理厂出水游离余氯时需注意:加入试剂包后应在1 min内完成读数,否则会导致检测结果偏高;水温对检测结果影响较小。

参考文献:

- [1] 蒋成义,胡婉玉,吴家奎. 色度和浊度对纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮的影响研究[J]. 巢湖学院学报, 2014,16(3):68-72.
JIANG Chengyi, HU Wanyu, WU Jiakui. The study on the

effect of chroma and turbidity on measuring the ammonia nitrogen in water through Nessler's reagent spectrophotometric method [J]. Journal of Chaohu College, 2014, 16(3): 68-72 (in Chinese).

- [2] 赵剑超,潘献辉,刘昱,等. DPD分光光度法测定水中余氯的标准方法的对比[J]. 中国给水排水, 2016, 32(20): 106-110.

ZHAO Jianchao, PAN Xianhui, LIU Yu, et al. Comparison of standards for determination of residual chlorine in water by DPD spectrophotometry [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(20): 106-110 (in Chinese).

- [3] 李蓓蓓,施江焕. 饮用水中余氯检测方法的应用研究[J]. 中国测试, 2014, 40(6): 45-48.

LI Beibei, SHI Jianghuan. Research on testing method of residual chlorine in drinking water [J]. China Measurement & Testing Technology, 2014, 40(6): 45-48 (in Chinese).

- [4] 余一群,徐威毅. 分光光度法测定余氯的标准曲线线性范围的探讨[J]. 上海计量测试, 2000(3): 36-37.

YU Yiqun, XU Weiyi. Discussion on linear range of standard curve for determination of residual chlorine by spectrophotometer [J]. Shanghai Measurement and Testing, 2000(3): 36-37 (in Chinese).

- [5] 逮南南,褚福敏,肖芙蓉,等. 饮用水中游离氯的现场快速测定[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(7): 914-916.

LU Nannan, CHU Fumin, XIAO Furong, et al. Rapid determination of free chlorine residual in drinking water [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(7): 914-916 (in Chinese).

- [6] 刘矣航,李晶,张丹,等. 现场快速检测水中余氯的条件优化研究[J]. 华南预防医学, 2019, 45(3): 294-296.

LIU Yihang, LI Jing, ZHANG Dan, et al. Optimization of condition for spot rapid detection of residual chlorine in water [J]. South China Journal of Preventive Medicine, 2019, 45(3): 294-296 (in Chinese).

作者简介:周乙新(1962-),男,江苏宜兴人,本科,高级工程师,研究方向为水处理及运营管理。

E-mail: 515494191@qq.com

收稿日期:2020-07-02

修回日期:2020-11-16

(编辑:孔红春)