

用正交试验确定游离性余氯最佳测定条件

王少波¹, 刘亮², 原培胜¹, 靳子明³

(1. 中船重工第 718 研究所, 河北 邯郸 056027; 2 河北工程大学水电学院, 河北 邯郸 056021;

3. 邯郸市水利水电勘测设计研究院, 河北 邯郸 056002)

摘要:在用 DPD 光度法测定水中余氯时, 对水样的 pH 值、显色时间、显色剂用量和反应温度进行了研究, 通过正交试验系统地分析了各因素影响测定结果准确性的程度, 并获得最佳的反应条件, 表明在该条件下测定水中余氯的准确性优于其他条件下测定的结果。

关键词: DPD 光度法; 游离性余氯; 正交试验; 最佳反应条件

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)05-0062-03

在给排水工业中, 余氯作为评判水质好坏的重要参数, 是水质监测经常需要测定的指标之一^[1]。测定水中余氯的方法很多, 其中常用方法有碘量法、DPD 分光光度法^[1]、N, N - 二乙基 - 1, 4 - 苯二胺硫酸亚铁铵滴定法、甲基红分光光度法^[2]等。在多种方法中, DPD 分光光度法用于水中余氯的测定较为成熟^[3], 并且设备简单, 测量快速, 在水厂水质检测中经常被采用。

然而在用 DPD 分光光度法测定水样中的游离性余氯时, 水样的温度、显色剂的用量、显色时间、水样 pH 值等因素都会对测定结果的准确性产生影响, 并且这些因素对测定结果的影响可能存在着交互性。为了获得最佳的反应条件, 进而取得准确的测定结果, 现用正交试验法分析上述因素影响测定结果准确性的程度。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

PB - 21 标准型酸度计 (精度 pH 值 ± 0.01); 7230 G 型分光光度计 (波长 320 nm ~ 1 000 nm)。

游离性余氯标准溶液:将次氯酸钠液稀释 100 倍, 在 250 mL 碘量瓶中, 加入 1 g 碘化钾, 75 mL 纯水, 摇动碘量瓶, 使碘化钾溶解, 然后加入 2 mL 冰乙酸, 取 25.0 mL 次氯酸稀释液, 注入碘量瓶中混匀, 于暗处静置 5 min, 用 0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液进行滴定, 计算出游离性余氯质量浓度, 使用时逐级稀释至所需的质量浓度^[4]。

DPD 溶液 (1.1 g/L):将 250 mL 水, 2 mL 硫酸 ($= 1.84$ g/L) 和 25 mL 的 8 g/L 二水合 EDTA

二钠溶液混合, 溶解 1.1 g 无水 DPD 硫酸盐于此混合液中, 稀释至 1 000 mL, 混匀。试液置棕色瓶内, 于冰箱内保存。

磷酸盐缓冲溶液 (pH 值为 6.5):在水中依次溶解 24 g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4), 46 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)。加入 100 mL 质量浓度为 8 g/L 的二水合 EDTA 二钠, 稀释至 1 000 mL, 混匀。

1.2 方法

分别在不同的 pH 值、不同的反应时间、不同的显色剂投加量、不同的温度下分别用 2 cm 比色皿, 在 510 nm 处, 用试剂空白为参比分别测定质量浓度为 1.00 mg/L 的游离性余氯标准溶液的吸光度值, 然后在标准曲线上求出其在不同条件下游离性余氯的质量浓度。以考察各影响因素对测定结果准确性的影响程度。

1.3 校准曲线

向 100 mL 比色管中分别加入碘酸钾标准溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL, 加水至 50 mL。加入 1.0 mL 体积分数 50% 的硫酸溶液, 并于 1 min 后加入 1.0 mL 质量分数 10% 的氢氧化钠溶液, 用水稀释至标线。各管分别转移至在不超过 1 min 前加入的 5 mL 缓冲溶液 (磷酸盐缓冲液, pH 值为 6.5) 和 5 mL DPD 溶液的第 2 个 100 mL 比色管中, 混匀。然后将各配制好的标准溶液相继移入 10 mm 比色皿, 以水为参比, 于 510 nm 波长下测定吸光度值,

收稿日期: 2008 - 01 - 28; 修订日期: 2008 - 07 - 10

作者简介:王少波 (1964—), 男, 河北成安人, 研究员, 硕士, 从事分析化学及应用化学的研究。

最后绘制标准曲线。

在制备各个标准溶液后立即测定,防止缓冲溶液和 DPD 的混合液在操作过程中放置过久而出现虚假的红色^[5]。

2 最佳反应条件

2.1 单因素分析

(1) pH 值

取 8 只 100 mL 的比色管,分别加入 10 mg/L 游离性余氯标准溶液 10.0 mL 后用蒸馏水稀释,然后在室温下加入显色剂 (DPD 溶液) 5 mL 后将水样用硫酸溶液或氢氧化钠溶液调节成不同 pH 值后,用少量蒸馏水稀释至刻度线,显色 2 min 后对水样的吸光度进行测定后与标准曲线上求出其在不同 pH 值下的质量浓度值 (水样中游离性余氯质量浓度为 1.00 mg/L),结果见图 1。

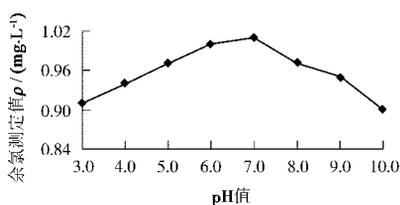


图 1 pH 值对测定结果的影响

pH 值对试验结果影响较大,当水样 pH 值控制在 5~8 时,结果与实际较为吻合,故将正交试验的 pH 值确定为 5~8。

(2) 反应温度

取 8 支 100 mL 的比色管,分别加入 10 mg/L 游离性余氯标准溶液 10.0 mL 后用蒸馏水稀释,加入 5 mL 的磷酸盐缓冲溶液后,将比色管放入不同温度的水浴中 (温度分别控制在 10、13、16、19、22、25、30、35),观察温度计的读数,当温度计显示某一数值时,取出 1 支比色管,加入 5 mL DPD 溶液并用少量蒸馏水稀释至刻度线,混匀后显色 2 min,立即比色,测定水样中余氯质量浓度值。

在上述温度下对质量浓度为 1.00 mg/L 的游离性余氯标准溶液进行测定,测定结果分别为 0.98 mg/L、1.01 mg/L、0.98 mg/L、1.01 mg/L、1.02 mg/L、1.02 mg/L、1.03 mg/L、1.05 mg/L。试验结果显示,温度对测定结果无明显影响。当温度

控制在 10~25,结果与实际相吻合,故将正交试验的温度确定为 10~25。

(3) 显色剂用量

取 8 支 100 mL 的比色管,分别加入 10 mg/L 游离性余氯标准溶液 10.0 mL 后用蒸馏水稀释,加入 5 mL 的磷酸盐缓冲溶液,在 18 下分别向各比色管中加入不同的量的显色剂 (2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL、9 mL),然后用蒸馏水稀释至刻度线,混匀后显色 2 min 后,立即比色,测定水样中余氯质量浓度值。

结果显示,显色剂用量对测定结果无显著影响。当显色剂用量控制在 4 mL~7 mL 时,游离性余氯质量浓度为 1.00 mg/L 标准溶液的测定结果分别为 1.00 mg/L、1.02 mg/L、1.01 mg/L、1.01 mg/L。与实际质量浓度值较为吻合,而当显色剂投加量过多或过少时,测定结果的准确性会受到不同程度的影响,故将正交试验的显色剂用量确定为 4 mL~7 mL。

(4) 显色时间

取 8 支 100 mL 比色管,分别加入 10 mg/L 游离性余氯标准液 10.0 mL 后用蒸馏水稀释,加入 5 mL 的磷酸盐缓冲溶液和 5 mL 显色剂后用蒸馏水稀释至刻度线,在 18 下分别放置不同的时间后,测定水样中余氯质量浓度值,结果见图 2。

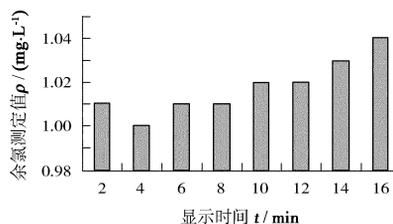


图 2 显色时间对测定结果的影响

当显色时间控制在 2 min~8 min 时,结果与实际质量浓度值相吻合,随着显色时间的延长,测定的结果有增大的趋势,故将正交试验的显色时间确定为 2 min~8 min。

2.2 正交试验分析

(1) 正交试验方案

采用 5 因素 4 位级正交试验,正交试验设计与结果见表 1。

(2) 结果直观分析

根据正交试验结果,通过计算得出因素、位级平均指数值见表 2。

表 1 正交试验因素、位级列表与结果

| 因素 | pH 值 | 显色时间 t/min | 温度 t/ | 显色剂 V/mL | 空 列 | 余氯测 定值 X_i /(mg · L ⁻¹) | 试验指 标 $Y_i =$ 1 - X_i |
|-------|------|---------------|----------|-------------|--------|---------------------------------------------|--------------------------------|
| 试验 1 | 5 | 2 | 10 | 4 | 1 | 0.94 | 0.06 |
| 试验 2 | 5 | 4 | 15 | 5 | 2 | 0.96 | 0.04 |
| 试验 3 | 5 | 6 | 20 | 6 | 3 | 0.91 | 0.09 |
| 试验 4 | 5 | 8 | 25 | 7 | 4 | 0.91 | 0.09 |
| 试验 5 | 6 | 2 | 15 | 6 | 4 | 0.98 | 0.02 |
| 试验 6 | 6 | 4 | 10 | 7 | 3 | 0.97 | 0.03 |
| 试验 7 | 6 | 6 | 25 | 4 | 2 | 0.97 | 0.03 |
| 试验 8 | 6 | 8 | 20 | 5 | 1 | 0.97 | 0.03 |
| 试验 9 | 7 | 2 | 20 | 7 | 2 | 1.02 | 0.02 |
| 试验 10 | 7 | 4 | 25 | 6 | 1 | 1.03 | 0.03 |
| 试验 11 | 7 | 6 | 10 | 5 | 4 | 1.05 | 0.05 |
| 试验 12 | 7 | 8 | 15 | 4 | 3 | 1.04 | 0.04 |
| 试验 13 | 8 | 2 | 25 | 5 | 3 | 0.98 | 0.02 |
| 试验 14 | 8 | 4 | 20 | 4 | 4 | 0.98 | 0.02 |
| 试验 15 | 8 | 6 | 15 | 7 | 1 | 1.04 | 0.04 |
| 试验 16 | 8 | 8 | 10 | 6 | 2 | 1.05 | 0.05 |

表 2 正交试验各因素位级平均指数

| 因素 | pH 值 | 显色时间 t/min | 温度 t/ | 显色剂用量 V/mL | 空列 |
|------|-------|---------------|----------|---------------|-------|
| 均值 1 | 0.070 | 0.030 | 0.048 | 0.037 | 0.040 |
| 均值 2 | 0.028 | 0.030 | 0.035 | 0.035 | 0.035 |
| 均值 3 | 0.035 | 0.052 | 0.040 | 0.048 | 0.045 |
| 均值 4 | 0.033 | 0.053 | 0.042 | 0.045 | 0.045 |
| 极差 | 0.042 | 0.023 | 0.013 | 0.013 | 0.010 |

表 3 2 种反应条件下的测定结果

| 反应条件 样品编号 | 反应条件 1 | | | | | 反应条件 2 | | | | |
|--------------------------------|--------|------|------|-------|------|--------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 测量值 / (mg · L ⁻¹) | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 0.99 | 1.00 | 1.01 | 1.03 | 1.02 | 1.02 | 1.01 |
| 绝对误差 / (mg · L ⁻¹) | 0.00 | 0.01 | 0.02 | -0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 |
| 相对标准偏差 / % | 1.2 | | | | | 2.1 | | | | |

3 结论

通过对正交试验的数据分析可知 pH 值、显色时间、温度、显色剂用量等各因素间无交互作用。在各因素中，pH 值对测定结果有较大影响，显色时间也会对测定结果产生一定影响，而反应温度和 DPD 溶液投加量则对测定结果影响较小。在确定试验条件的过程中，先采用单因素分析找出各影响因素的范围，再用正交试验法确定最佳反应条件。

由表 2 中的极差大小可确定在采用 DPD 分光光度法对水样中的游离性余氯进行测定时，各影响因素对测定准确性的影响程度依次为：pH 值 > 显色时间 > 反应温度 = 显色剂用量。并且由于空列极差为 0.01 < 其他影响因素的极差，故可判定各因素之间不受交互作用的影响。其中 pH 值的极差 0.042 远高于其他因素的极差，因此可判断 pH 值是影响反应准确性的主要因素。由正交试验可得出最佳反应条件为：pH 值为 6，显色时间为 2 min ~ 4 min，显色剂投加量为 5 mL，反应温度为 15。考虑到反应温度及显色时间对反应结果的影响较弱，并且为了使反应条件易于控制，故根据单因素分析结果将显色时间确定为 2 min ~ 6 min，反应温度确定为 10 ~ 25。

2.3 对比试验验证

取 5 份质量浓度为 1.00 mg/L 的游离性余氯标准溶液，分别在反应条件 1 (最佳反应条件：pH 值为 6，显色时间 2 min ~ 4 min，显色剂投加量 5 mL，水温 15) 及反应条件 2 (pH 值为 7，显色时间 6 min，显色剂投加量 6 mL，水温 10) 下进行测定，测定结果见表 3。结果显示在最佳的反应条件 1 下测定的结果准确性要好于在反应条件 2 下测定的结果。

[参考文献]

- [1] 曹连城. DPD 光度法测定水中余氯 [J]. 环境工程, 2003, 21 (1): 65 - 66.
- [2] 江艳. 甲基红分光光度法测定水中余氯 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16 (3): 23 - 24.
- [3] 李梦耀, 潘珺, 熊玉宝. 水中余氯测定方法进展 [J]. 中国环境监测, 2007, 23 (3): 40 - 42.
- [4] 杨正富. 生活饮用水中游离性余氯测定条件优化研究 [J]. 工业水处理, 2000, 20 (8): 31 - 32.
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 178