

不同余氯监测仪在泳池水中的应用研究

任朝萌

(聚光科技(杭州)股份有限公司, 浙江 杭州 310051)

摘要:构建泳池水循环系统以模拟现场余氯监测,以哈希便携式余氯仪的测量值为基准,比较恒压式余氯传感器、隔膜式余氯传感器和 DPD 比色法在线监测仪的测量结果,找出最适合应用于泳池水余氯在线监测的仪表,并研究了导致 3 种余氯在线监测仪测量结果差异性的因素。结果表明,DPD 比色法在线监测仪在测量准确性及稳定性上表现最好,最适合应用于泳池水余氯在线监测。泳池水中存在的结合氯引起恒压式余氯传感器测量结果偏高,水样高浊度引起隔膜式余氯传感器的测量稳定性变差。

关键词:余氯;恒压式;隔膜式;DPD 比色法;结合氯;浊度

中图分类号:X853

文章编号:1000-0682(2024)03-0068-04

文献标识码:A

DOI:10.19950/j.cnki.CN61-1121/TH.2024.03.012

Research on the application of different residual chlorine analyzers in swimming pool water

REN Zhaomeng

(Focused Photonics (Hangzhou), Inc., Zhejiang Hangzhou 310051, China)

Abstract: Building a swimming pool water circulation system to simulate on-site residual chlorine monitoring. Comparison of the results from the constant voltage chlorine sensor, diaphragm chlorine sensor, and analyzer of DPD photometry is carried out based on the test results from HACH detector, to find the most suitable analyzer for online monitoring of residual chlorine in swimming pool water. And researching on the factors that lead to differences in test results from three analyzers. The results show that the analyzer of DPD photometry which is most suitable for online monitoring of residual chlorine in swimming pool water performs the best in terms of test accuracy and stability. The combined chlorine in swimming pool water caused higher test results from constant voltage chlorine sensor, and high turbidity of water caused more poor stability of diaphragm chlorine sensor.

Keywords: residual chlorine; constant voltage; diaphragm type; DPD photometry; combined chlorine; turbidity

0 引言

余氯包含游离余氯和化合氯,又称为总余氯或总氯。生活中常说的余氯大多指游离余氯,主要包含 HClO 和 ClO^- 等^[1]。该文中的余氯指游离余氯。余氯是泳池水中的一项重要指标,其含量要保持在适当范围,即当水中余氯含量较低时,对细菌的杀灭效果较差;而当水中余氯含量较高时,

又会对游泳者的皮肤、眼睛和呼吸道等造成强烈刺激^[2]。标准 GB 37488—2019《公共场所卫生指标及限值要求》中要求游泳场馆的泳池水质中游离余氯含量为 $0.3 \sim 1.0 \text{ mg/L}$,为了保证泳池中的用水安全,必须对泳池水中的游离余氯含量进行实时监测^[3]。

余氯检测方法有化学分析法(如碘量法和硫酸亚铁铵滴定法)、分光光度法(如 DPD 分光光度法和甲基橙分光光度法等)、电化学法(如恒电压法电极和隔膜法电极等)以及离子色谱法等^[4]。考虑到在线分析的准确性和仪器开发成本,目前大多余氯在线监测仪采用电化学法和分光光度法。电化学法主

收稿日期:2024-02-01

第一作者:任朝萌(1995—),男,河南郑州人,硕士研究生,研究方向为水质监测仪表研究。E-mail:961093943@qq.com

要包含恒压式余氯传感器和隔膜式余氯传感器,分光光度法是指按照标准 GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》中 DPD 比色法为原理的在线监测仪表^[5],不同原理仪表在实际泳池水的应用表现情况不同。

该研究通过在实验室构建泳池水循环系统,以哈希便携式余氯测定仪测试结果为基准,比较 3 种余氯在线监测仪的测试准确性及稳定性,选出最适合应用于泳池水中余氯在线监测的仪表,并分析导致测量结果差异性的原因。

1 各种余氯监测仪原理

1.1 恒压式余氯传感器测量原理

恒压式余氯传感器也叫裸电极法余氯传感器,传统的余氯传感器只包含工作电极和对电极,将电极放置于测试水样中,两电极之间加一定电压,游离余氯在工作电极被还原,产生电流,在理想状态下电流强度和余氯浓度在一定浓度范围内成正比^[6]。但在实际应用过程中,当余氯浓度较高时,工作电极产生明显的极化电位而导致两电极间输出的电流信号不稳定^[7]。针对两电极遇到的极化电位问题,另增加参比电极,在工作电极和参比电极间加恒定电压以保证输出稳定信号^[8]。图 1 所示为恒压式余氯传感器的简单结构图,工作电极和对电极采用铂金丝,铂金可防水中酸碱腐蚀,不被氧化,参比电极常采用银/氯化银电极,内置氯化钾电解液。该传感器的特点是响应速度快,工作时电极直接与被测液接触,铂金电极抗污染能力强,耐腐蚀,不易被氧化,易清洁,三电极体系则保证在水样余氯浓度较高时也能保持稳定测量,但测量准确性易受到铁或含硫化合物等其他物质干扰^[9]。

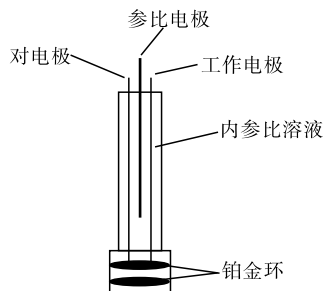


图 1 恒压式余氯传感器结构图

1.2 隔膜式余氯传感器测量原理

隔膜式余氯传感器也叫覆膜式余氯传感器,主要由阴极、阳极、电解质溶液和离子选择性透过膜等

组成,结构如图 2 所示。阴极一般选用铂电极或碳电极等不易得失电子的惰性电极材料,阳极一般选用导电性良好的银电极^[10]。水样中的游离余氯分子穿过离子选择性透过膜到达阴极表面,当膜内外余氯分子扩散平衡时,在阴极和阳极间施加一个极化电压,然后余氯分子在阴极表面被还原,并伴随产生相应的电流,电流强度与余氯浓度成正比^[11],通过对电流大小的测量,可根据标准曲线计算出余氯浓度。该传感器特点是响应速度快,对游离余氯具有专一选择性,避免其他氧化性物质的干扰,测量精度高;但选择性透过膜易受损和被污染,水样较脏时可能需频繁清洗或更换膜,当水样中存在表面活性剂时无法准确测量^[12]。

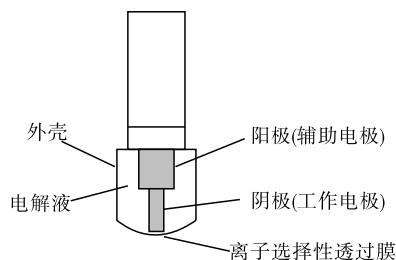


图 2 隔膜式余氯传感器结构图

1.3 DPD 比色法在线监测仪测量原理

DPD 比色法测定余氯,化学反应原理为:水样中的游离余氯在 $\text{pH} = 6.2 \sim 6.5$ 时与 DPD(N,N 二乙基对苯二胺盐酸盐)反应生成红色化合物,该化合物在波长 525 nm 处有较大吸收,其吸光度与游离余氯含量成正比^[13]。图 3 所示为一种 DPD 比色法在线监测仪的主要结构,包括控制单元、定量单元、反应单元和检测单元。控制单元一般指 PLC 或单片机控制系统,主要负责控制仪表的运行流程和数据计算;定量单元是对试剂和水样进行体积定量;反应单元主要提供反应场所和条件;检测单元提供光源和信号接收器,采集反应单元中液体的光信号值并输出至控制单元进行计算。水样中余氯的大致检测流程为:(1)定量单元将一定体积的水样转移至反应单元中,再转移一定体积的试剂至反应单元中和前述水样混匀;(2)反应完成后,检测单元采集反应产物吸光度;(3)控制单元根据内置浓度和吸光度标准曲线计算出水样中余氯浓度;(4)系统排出废液并用纯水进行清洗。该监测仪具有仪表各硬件寿命长,维护量少,长期运行可靠稳定的特点,但需要消耗试剂,检测周期相比传感器要长,会产生废液^[14]。

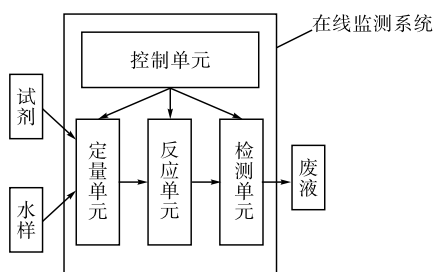


图3 DPD分光光度法在线监测仪结构图

2 试验部分

2.1 泳池水循环系统搭建

在实验室构建泳池水循环系统,水样模拟现场泳池水组分,将3种仪表置于系统中进行实时在线监测,整体系统搭建如图4所示。

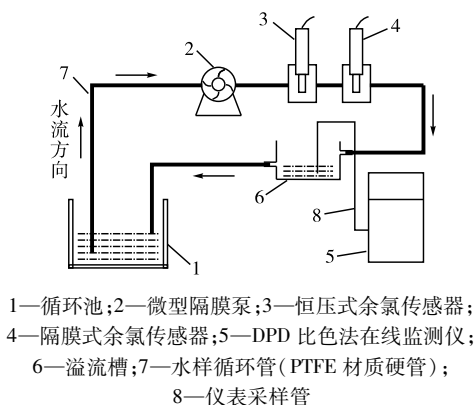


图4 泳池水循环系统示意图

水样循环流程:循环池中的水样,通过微型隔膜泵抽入水样循环管,依次流过恒压式余氯传感器和隔膜式余氯传感器,水样从传感器出来后进入溢流槽,最后从溢流槽出来后回到循环池中。DPD比色法在线监测仪从溢流槽中通过采样管抽取水样进入仪表进行测量。

初始泳池水配制:在循环池中加入约50 L自来水,在烧杯里取少量自来水溶解约0.02 g氯粉和0.15 g尿素后倒入循环池内混匀。

2.2 仪器选型

微型隔膜泵选自雷士泰LS-1416,恒压式余氯传感器选自重庆远感YG-CL20/30,隔膜式余氯传感器选自德国RG-DCS4,DPD比色法在线监测仪选自聚光科技Micromac C余氯水质在线监测仪,哈希便携式余氯仪选自美国哈希DR1900。

2.3 药剂

尿素(AR,国药集团化学试剂有限公司),氯粉(万消灵水处理科技有限公司),酵素澄清剂(万消灵水处理科技有限公司),超氯活化剂(万消灵水处理

理科技有限公司)。

3 结果与分析

试验分为2个阶段,第1阶段在自来水中添加氯粉和尿素进行测试,第2阶段在第1阶段基础上添加酵素澄清剂和超氯活化剂进行后续测试。

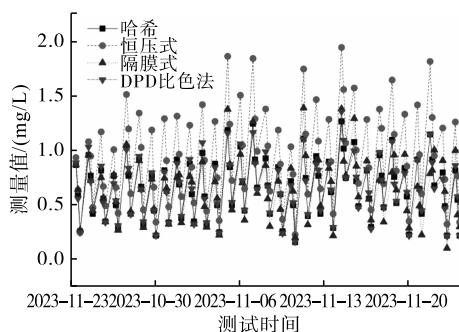
在测试不同阶段分别测量水样的pH、浊度和ORP,测量结果见表1。

表1 泳池水相关指标值

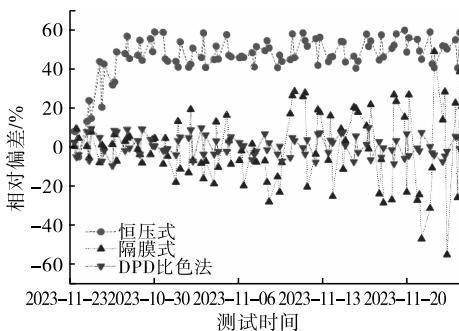
测试时间	pH	浊度/NTU	ORP/mV
测试前初始测量值	7.7	0.15	188
第1阶段测试后测量值	8.0	3.1	205
第2阶段测试后测量值	7.9	0.21	195

3.1 第1阶段测试比对

每天定时向循环池中补充余氯,3台仪表在测试前做好校准工作,进行第1阶段测试(如图5所示)。每天在9点、13点和17点分别采集溢流槽中的水样在哈希便携式仪表上进行测试,并在相同的时间点筛选出3台在线监测仪表的测试数据进行汇总比对。



(a) 不同仪表测量值随时间变化曲线



(b) 3台在线监测仪表相比哈希测量值的相对偏差

图5 第1阶段不同仪表的测试数据比对

图5(a)是不同仪表测量值随时间的变化曲线。从图中可以看出,循环池中的余氯浓度在一天内逐渐下降,并在第2天得到补充上升,3种在线监测仪表测量值变化趋势与哈希保持一致,其中恒压式余氯传感器测量值较其他仪表明显偏高,隔膜式传感器和DPD比色法在线监测仪相比哈希测量值有上

下不同程度的波动。

图5(b)是3台在线监测仪表相比哈希测量值的相对偏差。可以看出,以哈希余氯仪测量值为基准,恒压式余氯传感器测量值相对偏差在测量初期不断上升,后期基本在+40%~+60%之间波动;隔膜式余氯传感器的相对偏差随测试时间延长波动越来越大,第1周在-10%~+10%内波动,第2周和第3周在-30%~+30%内波动,最后一周在-50%~+50%内波动;DPD比色法在线监测仪相对偏差基本在-10%~+10%以内波动。

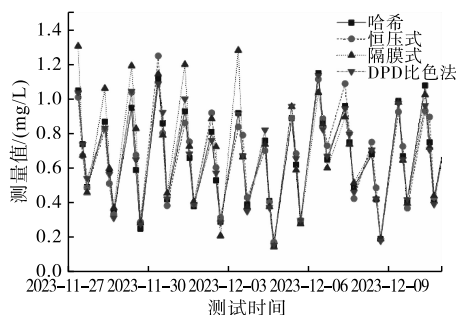
相对偏差是指相对哈希余氯仪测量值的偏差,其大小体现了仪表测量的准确性,波动范围体现了仪表测量的稳定性。计算公式如下:

$$R_i = (Y_i - X_i) / X_i$$

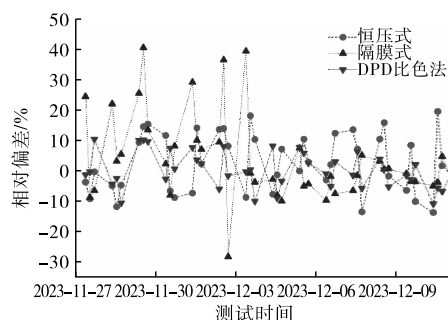
式中: R_i 为*i*时刻的相对偏差; X_i 为哈希余氯仪在*i*时刻的测量值, Y_i 为在线监测仪表在*i*时刻的测量值。

3.2 第2阶段测试比对

针对第1阶段出现3台在线监测仪测量结果的差异性的原因,查阅相关文献资料,推断恒压式余氯传感器测量值逐渐偏高是因水样中产生结合氯引起的^[15],隔膜式余氯传感器测量值波动越来越大是因水样浊度变大,水中悬浮物过多附着在选择性透过膜上引起的^[16]。为了验证上述推断,在第2阶段测试中,第1周先向循环池中加入超氯活化剂,用来消除结合氯,第2周再加入酵素澄清剂,用来降低水样浊度。第2阶段不同仪表的测试数据比对如图6所示。



(a) 加入药剂后不同仪表测量值随时间变化曲线



(b) 加入药剂后3台在线监测仪表相比哈希测量值的相对偏差

图6 第2阶段不同仪表的测试数据比对

图6(a)是加入药剂后不同仪表测量值随时间变化曲线,图6(b)是加入药剂后3台在线监测仪表相比哈希测量值的相对偏差。从图6(a)可以看出,3台在线监测仪表与哈希余氯测量值变化趋势一致,其中恒压式余氯传感器在加入超氯活化剂后测量值不再明显高于其他仪表。从图6(b)可以看出,恒压式余氯传感器测量值相对偏差在-20%~+20%内波动,隔膜式余氯传感器测量值相对偏差第1周在-30%~+40%内波动,第2周在-10%~+10%内波动,DPD比色法在线监测仪测量值相对偏差基本在-10%~+10%内波动。

从第2阶段测试结果可以看出,恒压式余氯传感器在去除水样中结合氯后测量相对偏差明显降低,隔膜式余氯传感器在降低水样浊度后测量值波动范围明显缩小。

4 结论

(1)在泳池水余氯监测中,DPD比色法在线监测仪在测量准确性和稳定性两方面优于恒压式余氯传感器和隔膜式余氯传感器。

(2)水样中的结合氯会导致恒压式余氯传感器测量结果偏高,需要通过去除结合氯如加入超氯活化剂提高其测量结果准确性;水样浊度过大时会导致隔膜式余氯传感器的测量稳定性较差,需要通过降低水样浊度如加入酵素澄清剂来改善其测量稳定性。

(3)当加入药剂消除水样中的结合氯和降低水样浊度后,隔膜式余氯传感器和DPD比色法在线监测仪的测量准确性和稳定性要优于恒压式余氯传感器。

参考文献:

- [1] 李亚红,周箴,赵小芳.我国水中余氯测定标准的对比分析[J].化工环保,2019,39(5):496-505.
- [2] 殷海荣,朱钰,张姗姗,等.游泳池水卫生学评价敏感性自检指标筛选[J].中国初级卫生保健,2014,28(11):99-100.
- [3] 孙波,姚孝元,潘力军,等.《公共场所卫生指标及限值要求》(GB 37488—2019)标准解读[J].环境卫生学杂志,2021,11(3):268-274.
- [4] 康苏花,任毅斌,高康宁,等.余氯分析方法研究进展[J].河北工业科技,2013,30(5):398-403.
- [5] 张岚,陈亚妍.生活饮用水标准检验方法[J].环境与健康杂志,2007(8):638-640.
- [6] 蔡佩君.基于两电极体系的水质参数检测系统设计与实验研究[D].杭州:浙江大学,2014.

(下转第82页)

可视化看板展示的工艺参数分析结果,使生产产线对生产信息进行及时且有效的管控。基于多协议转换和设备统一建模的数据集成管控系统将高低温箱信息、数采模块得到的传感器信息汇聚起来,通过数据可视化大屏实现生产过程环节制造数据的虚实同步以及精准控制。相应的可视化看板有机整合了设备状态、设备有效运转效率、设备健康统计信息以及 4 路油源的温度、压力、流量和污染等级信息。这些信息有助于生产人员第一时间发现问题,解决问题。在高低温箱测试过程中,对整个测试过程可以实时下发启动和停止指令来远程控制整个测试的启停。在伺服阀调试过程当中,实现产品组件的调试工艺过程中的数据互通和远程控制,减少人工操作时间。当出现异常情况,可以及时在系统中下发指令,采取措施,以减少错误和缺陷。

4 结语

样机实验验证了该研究提出的智能协议转换技术的有效性。结果表明所提出协议转换技术为数据集成管控系统的构建提供了有力的异构设备数据通信支撑,从而增强了生产过程中的数据关联性,提高了产线信息化过程中的设备互操作能力,为液压产品全流程智能制造提供了有力支撑。

参考文献:

- [1] 王新浩,罗云,李桐,等. 基于大数据的特种设备宏观安全风险预警方法研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(04): 160 - 166.
- [2] 郝真鸣,葛卫华,郝晋渊,等. 嵌入式电梯运行状态监测系统研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2019, 33(08): 187 - 193.
- [3] 李娟,刘丽梅,陈树芳,等. 特种设备健康监测技术与应用研究[J]. 信息技术与信息化, 2019(12): 237 - 241.
- [4] 刘三江,陈祖志,黄强华,等. 智能网联特种设备科技与标准化需求分析——以移动式承压设备为例[J]. 中国特种设备安全, 2019, 35(04): 5 - 12 + 33.
- [5] 肖飏,杨斌,胡超杰,等. 基于埋入式应变片的纤维缠绕压力容器的健康监测[J]. 高压物理学报, 2019, 33(04): 56 - 62.
- [6] 陈树芳,李娟,郭新鹏,等. 基于 RFID 与智能终端的电梯维保系统研究与设计[J]. 电子技术应用, 2016, 42(12): 105 - 107 + 111.
- [7] 安国臣,王晓君,刘毅夫,等. 基于 FPGA 的万兆协议转换系统设计与实现[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2020, 18(02): 202 - 207.
- [8] 徐汉斌,刘涛,迟杨. 基于微服务架构的 IEC61850 协议通用转换平台研究[J]. 现代电子技术, 2019, 42(07): 35 - 38.
- [9] 何军红,张迪,张力,等. 基于 TCP/IP 协议的异构网络的数据采集[J]. 工业仪表与自动化装置, 2019(03): 77 - 80 + 110.
- [10] 赵巧红,施星宇,曾照福,等. 风电场跨平台协议转换系统设计与实现[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2019, 34(03): 61 - 68.
- [11] 王新浩,罗云,李桐,等. 基于大数据的特种设备宏观安全风险预警方法研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(04): 160 - 166.
- [12] 刘升,石松,包新月,等. 基于敞开式传感器的余氯测控系统设计研究[J]. 传感技术学报, 2017, 30(8): 1299 - 1304.
- [13] 何远. 余氯测量技术与传感器的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
- [14] 曾永权. 三电极余氯检测系统的研究与设计[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
- [15] 古瑞琴,付会兵,张小水,等. 一种隔膜式余氯传感器:CN202020467128. X[P]. 2020 - 12 - 25.
- [16] 陈冲. 隔膜式余氯传感器测量系统的设计及优化[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
- [17] 张晓辉,曹奇光,谢国莉,等. 经济型在线余氯分析仪研制及关键影响因素研究[J]. 环境工程, 2013, 31(06): 147 - 150 + 81.
- [18] 陆喜红,杨丽莉,叶瑾. DPD 分光光度法测定水中游离余氯的探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(3): 41 - 43 + 54.
- [19] 樊小燕,朱志芳,洪陵成. 基于 DPD 分光光度法研制的总氯在线分析仪[J]. 分析仪器, 2018(5): 16 - 20.
- [20] 何远,祁欣. 氯胺对电化学法测量自来水中余氯的影响[J]. 工业仪表与自动化装置, 2017(03): 67 - 70.
- [21] 袁耀芬. 多种余氯在线监测仪在自来水厂的应用研究[J]. 自动化应用, 2021(02): 56 - 58 + 61.