

第19卷 第4期  
2025年8月

ISSN 1673-9353  
CN 12-1393/TU

# 供水技术

(Gongshui Jishu)

Water Technology



ISSN 1673-9353



主办：天津市自来水集团有限公司



Vol.19 No.4

# 目 次

## 研究论述

- 超滤对水中天然有机物的去除及膜污染研究进展 ..... 陈彦蓉(1)
- 全天候城市智慧水务平台顶层设计与关键技术研究 ..... 唐作寿,李亚洁,冯宜伟,等(6)
- 菌藻共生系统应用于污水处理研究现状 ..... 张荣新,黄思源,王荣洁(10)

## 技术总结

- 黄土高原地区自来水厂扩建方案——以佳县自来水厂为例 ..... 刘碧尧(17)
- 榆林西南新区近远期供水建设方案分析 ..... 柴 磊,孙卫勇(22)
- 榆林市高泥沙含量引黄工程泵站设计 ..... 马 源(26)
- 基于关键节点水质水量监测的片区污水管网缺陷诊断 ..... 韩 菲,张 胜,闫腾飞(31)
- 2种 CO<sub>2</sub> 投加装置在加压泵站的应用和对比 ..... 琚小伟,许志辉,刘 群(35)
- 组合式人工湿地处理污水厂尾水的效果分析——以铜陵滨江生态湿地为例 ..... 孙 祥,何尚卫(39)
- 城市供水管网抢修引起的二次污染及应对措施 ..... 何 余(44)
- 黑河供水系统在线综合毒性测定仪的运行分析 ..... 刘 坤,任德成,张斯峻(47)

## 分析监测

- 离子色谱-电导检测法测定水中溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸 ..... 赵广运(50)
- GC-MS 法测定生活饮用水中乙草胺的不确定度评定 ..... 贾仕杰,王清桦,刘 坤(53)
- 氯酸盐便携式测量仪在自来水厂的应用 ..... 徐 敏,闫颖怡,施谨超(57)

## 运行管理

- 再生水利用现状及展望——以天津市为例 ..... 徐闻彧(61)

版权声明:(19) 著作权使用声明:(46) 广告索引:(64)

# 氯酸盐便携式测量仪在自来水厂的应用

徐敏<sup>1</sup>, 闫颖怡<sup>2</sup>, 施谨超<sup>3</sup>

(1. 常州通用自来水有限公司, 江苏 常州 213000; 2. 天津津滨威立雅水业有限公司, 天津 300074; 3. 昆明通用水务自来水有限公司, 云南 昆明 650021)

**摘要:** 水和商品次氯酸钠中氯酸盐的检测方法主要是离子色谱法, 该方法受设备和技术条件限制, 不便在中小自来水厂开展。便携式氯酸盐测量仪携带方便、操作简单, 但该设备投入使用前需要进行验证。通过对氯酸盐标准溶液、水样加标样品和稀释后次氯酸钠溶液的加标样品进行测定, 验证便携式氯酸盐测量仪检测的准确性。结果表明, 在 0.10~1.00 mg/L 的范围内测量水和商品次氯酸钠的 100 000 倍稀释液中的氯酸盐具有较高的精密度和准确度。

**关键词:** 氯酸盐; 便携式测量仪; 比色法

**中图分类号:** O657 **文献标志码:** C **文章编号:** 1673-9353(2025)04-0057-04

**doi:** 10.3969/j.issn.1673-9353.2025.04.014

氯酸盐是自来水二氧化氯消毒的一种消毒副产物, 商品次氯酸钠溶液的生产和储存中也会生成氯酸盐, 尤其是储存温度较高时更容易生成氯酸盐<sup>[1-2]</sup>。当饮用水使用次氯酸盐或二氧化氯作消毒剂时, 人体暴露氯酸盐的主要途径是饮用水摄入, 而摄入氯酸盐可能引起红细胞改变, 也会干扰甲状腺功能<sup>[3]</sup>。国内外的饮用水水质标准对氯酸盐含量均有严格的规定: 当自来水使用次氯酸钠或二氧化氯消毒时, GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》中氯酸盐的限值参考 WHO 水质规范, 规定限值 $\leq 0.7$  mg/L<sup>[4]</sup>; 其他一些标准中也有 0.20、0.21、0.25 mg/L 等<sup>[5-6]</sup>更严格的限值规定。由于商品次氯酸钠的质量标准中没有规定氯酸盐的限值, 因此, 为了保证自来水水质, 供水企业不仅要检测出厂水的氯酸盐, 还应检测商品次氯酸钠中的氯酸盐。

水中氯酸盐的检测方法有离子色谱法、碘量法和液相色谱质谱法<sup>[7]</sup>; 商品次氯酸钠中的氯酸盐检测可参照 T/JSWA 006—2023《次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐的测定 离子色谱法》进行检测<sup>[8]</sup>。这些氯酸盐检测方法硬件成本高、需要专门的检测场所和专业的操作人员, 中小自来水厂不便开展。通过引入便携式氯酸盐测量仪 Q-CLO3, 采用 TMB 差值比色法, 使水样和显色剂 3,3',5,5'-四甲基联苯胺反

应生成黄色溶液, 从而达到检测目的。该设备具有操作简便、成本低、精度高、体积小等特点, 适用于自来水厂次氯酸钠和二氧化氯消毒过程中氯酸盐含量的测定。便携式氯酸盐检测仪使用前需通过标准溶液检测及水样和商品次氯酸钠稀释液加标回收实验等方法进行验证。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器和试剂

主要仪器: Q-CLO3 便携式氯酸盐测量仪(测量范围是 0.05~1.00 mg/L, 分辨率为 0.01 mg/L, 工作环境温度 为 0~50 ℃, 相对湿度为 0~90%)。

主要试剂: R1 试剂(盐酸+四甲基联苯胺)、R4 试剂(NaOH 溶液)。

自配试剂: R2 试剂(2+8 盐酸溶液)、R3 试剂(6.5+3.5 盐酸溶液)、氯酸盐标准溶液。

### 1.2 检测方法

在 2 支 10 mL 的比色管中各加入 2 滴 R1 试剂, 再向第 1 支比色管中加入 2.5 mL 的 R2 试剂、第 2 支比色管中加入 2.5 mL 的 R3 试剂, 摇匀后各加入 1.0 mL 样品, 再次摇匀后静置 20 min。第 1 支比色管用于设备调零, 读取第 2 支比色管的氯酸盐浓度。

### 1.3 实验方法

测定不同浓度的标准溶液, 验证方法的检测下

限和线性范围;测定水样和添加不同浓度标准溶液的水样,确定准确度;将次氯酸钠溶液稀释 100 000 倍后,测定稀释后样品和添加不同浓度标准溶液的样品。采用该方法探究商品次氯酸钠中氯酸盐浓度随时间增加的规律,确定次氯酸钠的安全储存周期。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测下限

参照 ISO/TS 13530:2009《水质 化学和物理 化学水分析用分析质量控制指南》,验证 0.10 mg/L 作为方法检测下限(LQ)的可能性。配制 0.10 mg/L 的氯酸盐标准溶液,平行测定 10 次,结果见表 1。

表 1 0.10 mg/L 氯酸盐标准溶液检测结果

样品编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
测定值	0.090	0.080	0.090	0.090	0.090	0.090	0.100	0.090	0.090	0.090

由表 1 可知,10 次测定结果的平均值为 0.09 mg/L,标准偏差( $s_c$ )为 0.004 7 mg/L。假设  $x_{LQ} = 0.10$  mg/L,检测结果标准偏差  $s_c = 0.004 7$  mg/L,检测数量  $n = 10$ ,自由度  $f = 9$ ,查表可知  $t_{f,0.05} = 2.262$ ,不确定度为 33%时的最大允许标准偏差见式(1)。由式(1)可知, $s_c < s_0$ ,表明 0.10 mg/L 可作

为便携式测量仪的检测下限。

$$s_0 = \frac{x_{LQ} \times \sqrt{n}}{3 \times t_{f,0.05}} = 0.046 6 \quad (1)$$

### 2.2 不同浓度的标准溶液测量

测量 0.10~1.00 mg/L 共 6 个浓度梯度的氯酸盐标准溶液,每个样品平行测量 3 次,见表 2。

表 2 氯酸盐标准溶液测定

标准溶液浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	平行样浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )			相对标准偏差 / %	平均值 / (mg · L <sup>-1</sup> )	均值偏差 / %
0.10	0.09	0.09	0.10	6.2	0.093	6.7
0.20	0.18	0.18	0.18	0	0.180	10.0
0.40	0.36	0.36	0.36	0	0.360	10.0
0.60	0.56	0.56	0.56	0	0.560	6.7
0.80	0.80	0.81	0.80	0.7	0.803	0.4
1.00	1.03	1.03	1.04	0.6	1.033	0.3

经计算,氯酸盐标准溶液的回收率为 90%~100.4%,且在高浓度范围内的检测结果更为准确。检测结果的精密度良好,除了 0.10 mg/L 的相对偏差为 6.2%外,其他浓度的相对偏差均 < 1%。

### 2.3 水样加标回收

在某出厂水水样中加入低、中、高不同浓度的氯酸盐标准溶液进行检测,结果见表 3。

表 3 水样加标回收

样品	便携式测量仪				离子色谱法		2 种方法的相对偏差 / %
	平行样浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )		相对标准偏差 / %	平均值 / (mg · L <sup>-1</sup> )	回收率 / %	浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	
水样	0.03	0.03	0.02	21.7	0.027	0.055	35%
水样+0.10 mg/L	0.13	0.13	0.14	4.3	0.133	0.148	5.2
水样+0.20 mg/L	0.23	0.22	0.23	2.5	0.227	0.245	3.9
水样+0.50 mg/L	0.52	0.51	0.52	1.1	0.517	0.520	0.3

由表 3 可知,采用便携式测量仪和离子色谱法对某出厂水水样进行检测,2 种方法的相对偏差为 35%,这是因为水样中的氯酸盐含量在便携式测量仪的检出限以下,检测结果不准确,仅可作为参考。出厂水水样加入 0.10~0.50 mg/L 氯酸盐标准溶液时,2 种方法的相对偏差最高为 5.2%,说明便携式测量仪也能获得满意的结果。便携式测量仪的加标回收率为 98.0%~106.7%。另外,该水样加入 0.10 mg/L 氯酸盐标准溶液时,经计算标准偏差  $s_c' = 0.005 8$  mg/L,此时,检测数量  $n = 3$ ,自由度  $f = 2$ ,查表  $t_{f,0.05} = 4.303$ ,当不确定度为 33%时的最大允许标准偏差  $s_0' = 0.013 4$  mg/L。 $s_c' < s_0'$ ,也说明 0.10

mg/L 可作为便携式测量仪的检测下限。

表 4 是水样氯酸盐浓度约 0.47 mg/L、加标量为 0.10 mg/L 时的检测结果。此时标样回收浓度为 0.118 mg/L,回收率为 118.0%,回收率偏高,这是加标浓度远小于水样浓度所致。

表 4 水样的加标回收试验 2

样品	平行样 / (mg · L <sup>-1</sup> )		相对标准偏差 / %	均值 / (mg · L <sup>-1</sup> )	回收率 / %
水样	0.47	0.48	—	0.475	
水样+0.10 mg/L	0.60	0.59	0.59	0.593	118.0

综上所述,当水样氯酸盐含量  $\geq 0.10$  mg/L 时,

2025年8月

2025年8月

使用该便携式检测氯酸盐的结果可靠,能满足生产

### 2.4 商品次氯酸钠检测

考虑到便携式测量仪说明书中提到样品中余氯

较高时,对检测结果有影响,故将商品次氯酸钠分别稀释100 000、50 000倍后使用便携式测量仪进行检测,再用离子色谱法检测原液中的氯酸盐浓度,结果见表5。

表5 商品次氯酸钠中的氯酸盐

余氯/ (mg·L <sup>-1</sup> )	便携式测量仪						离子色谱法 原液氯酸盐 浓度/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	2种方法的 相对偏差/%
	原液氯酸盐 浓度/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	稀释倍数	平行样/ (mg·L <sup>-1</sup> )			平均值/ (mg·L <sup>-1</sup> )		
1.18	6.7	100 000	0.07	0.06	0.06	0.067	8.7	4.2
>2.20	7.5	50 000	0.15	0.15	0.15	0.15	0	3.7

由表5可知,将商品次氯酸钠溶液稀释100 000倍后,氯酸盐检测浓度低于便携式测量仪的检测下限0.10 mg/L,且与离子色谱检测结果相差较大;稀释50 000倍时,便携式测量仪的氯酸盐浓度>0.10 mg/L,但与离子色谱法检测值差别更大,说明余氯浓度较高时对便携式测量仪的检测结果影响较大。

将3个商品次氯酸钠溶液稀释100 000倍(下表中称为稀释液),加入不同浓度的氯酸盐溶液检验加标回收率,见表6。由表6可知,回收率为93%~109%,说明该便携式仪表测量次氯酸钠溶液的氯酸盐含量准确度高,能满足生产检验要求。

表6 商品次氯酸钠的加标回收试验

样品	稀释液	平行样/(mg·L <sup>-1</sup> )			相对标准 偏差/%	平均值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/%
		1	2	3			
样品1	稀释液1	0.17	0.18	0.17	3.3	0.17	109
	稀释液1+0.30 mg/L	0.49	0.51	0.50	2.0	0.50	
样品2	稀释液2	0.08	0.07	0.08	7.5	0.077	107
	稀释液2+0.10 mg/L	0.20	0.17	0.18	8.3	0.183	
样品3	稀释液3	0.07	0.09	0.09	13.9	0.083	93
	稀释液3+0.10 mg/L	0.17	0.18	0.18	3.3	0.177	

### 2.5 次氯酸钠溶液中氯酸盐随时间变化规律

次氯酸钠的有效氯含量在储存过程中会不断降低,而产生的副产物氯酸盐含量会逐渐增加,这为饮用水安全埋下隐患<sup>[9-10]</sup>。不同品质次氯酸钠的保存周期不同。为确定自来水厂商品次氯酸钠的质量,将商品次氯酸钠溶液稀释100 000倍,使用便携式仪表进行检测:①厂区储罐每周添加1次新药,为了确认当前投加次氯酸钠的安全性,检测储罐出口次氯酸钠溶液中的氯酸盐;②对新到货的商品次氯酸钠取样,在实验室放置一段时间,定期检测其中的氯酸盐,此处进行稳定性实验。次氯酸钠溶液中氯酸盐随时间的变化曲线见图1。

图1中数据标识的上下影线是2个平行样的偏差值,偏差值小,表明检测数据质量良好。储药罐每周注入1次新药,储罐出口的次氯酸钠始终混合了新药和旧药,氯酸盐浓度为0.075~0.18 mg/L,则原液氯酸盐浓度最大为0.18×100 000=18 000 mg/L。

从稳定性实验看,随着保存时间的增加,次氯酸钠中的氯酸盐缓慢增长,稀释液的氯酸盐浓度在31 d内从0.05 mg/L增加到0.20 mg/L左右;第61 d到第88 d,氯酸盐浓度从0.225 mg/L上升到0.420 mg/L,则原液氯酸盐浓度最大为0.42×100 000=42 000 mg/L。

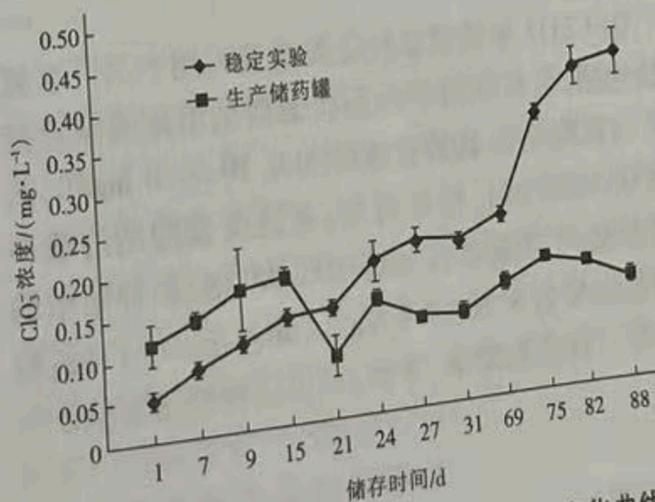


图1 次氯酸钠溶液中氯酸盐随时间的变化曲线

(1)

个浓度梯度的氯酸盐,见表2。

标准 % (mg·L <sup>-1</sup> )	平均值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	均值偏 差/%
0.093	6.7	
0.180	10.0	
0.360	10.0	
0.560	6.7	
0.803	0.4	
1.033	0.3	

回收率为90%~100%,检测结果更为准确。10 mg/L的相对偏差均<1%。

高不同浓度的氯酸盐,见表3。

2种方法的 相对偏差/%
35%
5.2
3.9
0.3

检测下限。0.47 mg/L、加标量时标样回收浓度为100%,回收率偏高,这是加

试验2

均值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %
0.475	
0.593	118.0

量≥0.10 mg/L时,