Monitorowanie zawartości chloru w mętnej wodzie z wież chłodniczych za pomocą titratora AT1000 i analizatora CL17 firmy Hach

Wprowadzenie

Kontrolę mikrobiologiczną wody w wieży chłodniczej najczęściej realizuje się poprzez dodanie utleniających środków bakteriobójczych, przeważnie chloru. Efektywne dozowanie chloru wymaga dokładnego monitorowania chloru szczątkowego. W celu zachowania zgodności z lokalnymi przepisami chlor szczątkowy należy także monitorować w wodzie odprowadzanej. Przy odpowiedniej filtracji próbek analizator chloru CL17 firmy Hach® umożliwia analizę kolorymetryczną w większości wież chłodniczych. W środowiskach o intensywnym zabarwieniu, dużej całkowitej zawartości zawiesin (TSS) i/lub wysokiej mętności chlor należy monitorować za pomocą alternatywnej techniki analitycznej. Do pomiaru zawartości chloru szczątkowego w próbkach o znacznej mętności lub zabarwieniu zaleca się stosowanie titratora AT1000 (miareczkowanie amperometryczne) lub analizatora CL10sc (amperometria bezpośrednia) firmy Hach.

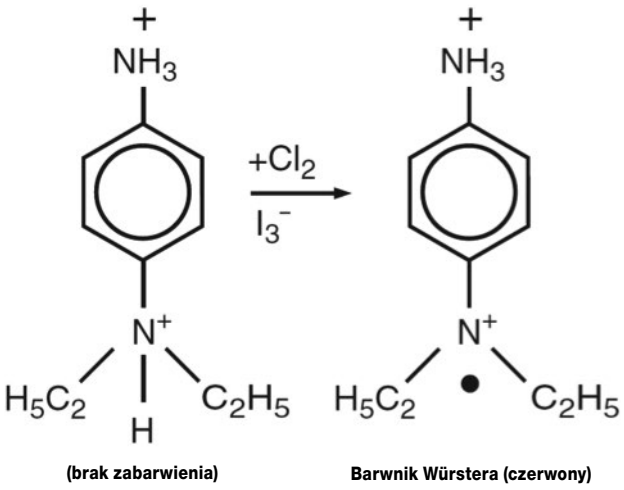


Analizator chloru CL17 i titrator AT1000

Informacje ogólne

Systemy wież chłodniczych stanowią doskonałe środowisko do rozwoju drobnoustrojów. Prawidłowe działanie wież bez jakiejkolwiek kontroli mikrobiologicznej jest niemożliwe. Stosowanie środków bakteriobójczych, takich jak chlor, hamuje rozwój drobnoustrojów. Analizator chloru Hach CL17 umożliwia ciągłą kontrolę chloru resztkowego w celu zapewnienia odpowiedniego poziomu dozowania chloru zapewniającego ochronę przeciwbakteryjną oraz jego skutecznego usuwania z odprowadzanej wody.

Do pomiaru zawartości chloru wolnego i całkowitego w analizatorze CL17 używa się N,N-dietylo-p-fenylodiaminy (DPD). Przy pH uzyskanym w wyniku buforowania przez odczynniki analizatora CL17 chlor utlenia DPD, czego efektem jest zabarwienie w kolorze fuksji, rys. 1. Intensywność takiego zabarwienia jest wprost proporcjonalna do stężenia chloru w próbce. Zabarwienie jest mierzone metodą fotometryczną przy długości fali 520 nm. Przy stosowaniu w środowiskach mętnych należy okresowo czyścić filtr siatkowy CL17 (siatka 40). Zaleca się także dodatkowe filtrowanie próbek na dopływie, o ile utrzymywane jest wystarczające natężenie przepływu.



Rysunek 1. Utlenianie N,N-dietylo-p-fenylodiaminy

Oprócz skażenia mikrobiologicznego woda z wież chłodniczych często ma dużą zawartość zawieszonych cząstek stałych. W wodzie tej mogą gromadzić się wytrącone osady kamienia, sole, produkty korozji, makroorganizmy i lotne cząstki stałe, czego efektem jest wysoki poziom TSS, mętności i ewentualnie zabarwienia. Takie warunki mogą zakłócać pomiary fotometryczne. Cząstki stale i zabarwienie mogą przesłaniać, pochłaniać i rozpraszać światło przechodzące przez komorę pomiarową. Takie zakłócenia mogą być interpretowane przez detektor jako pochodzące od badanego analitu, w tym przypadku chloru.

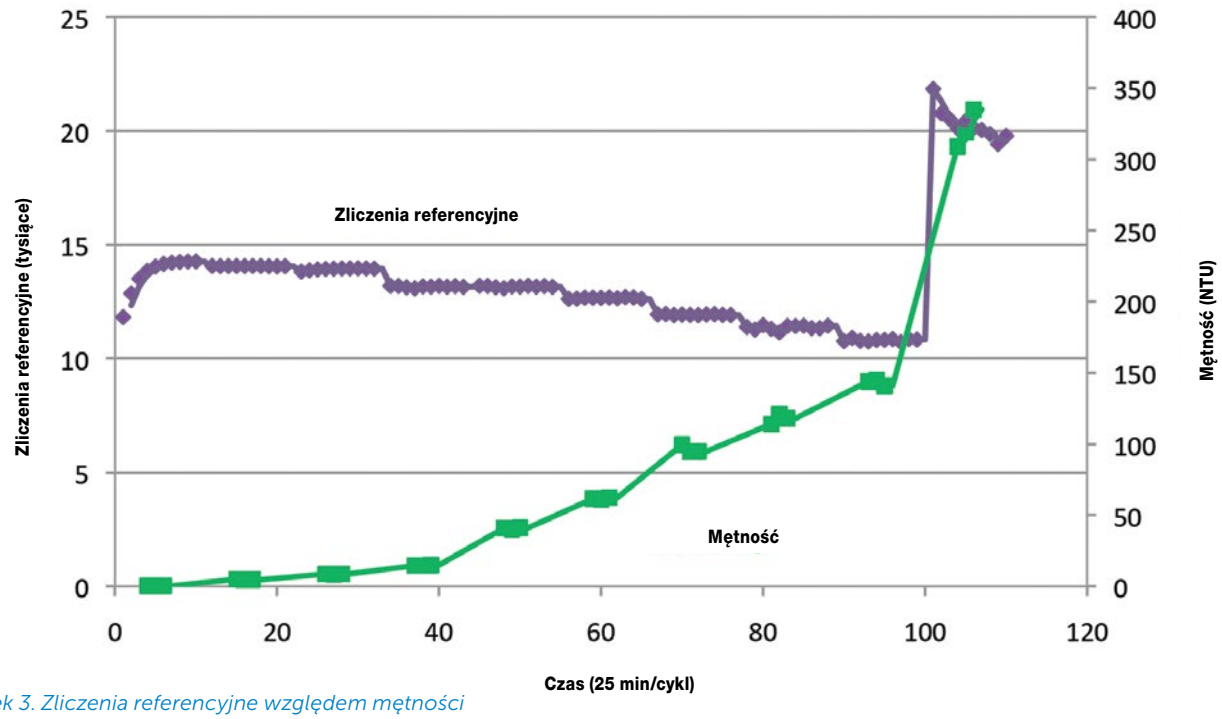
Próbki o dużej zawartości zawieszonych cząstek stałych należy przed pomiarem fotometrycznym poddać filtrowaniu. Filtr siatkowy o oczkach w rozmiarze 40 i filtr zwykły zainstalowane na dopływie do analizatora CL17 usuną większe cząstki stałe i zminimalizują efekt zmętnienia. Każdy filtr należy okresowo wymieniać lub czyścić w celu zapewnienia wystarczającego natężenia przepływu próbki do analizatora. Mniejsze cząstki stałe nie zostaną usunięte przez filtr w przewodzie doprowadzającym i mogą mieć znaczny wpływ na dokładność pomiaru fotometrycznego.

Mętność lub zabarwienie nie wpływają natomiast na titrator AT1000. Zawartość chloru jest mierzona poprzez miareczkowanie amperometryczne. Miareczkowanie to pozwala uniknąć kilku trudności analitycznych związanych z ciągłą amperometrią bezpośrednią: kontrolą pH, przepływem próbki i temperaturą. Miareczkowanie amperometryczne nie jest pomiarem ciągłym, lecz należy je przeprowadzać partiami.

$$PhAsO\ (PAO) + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow PhAsO(OH)_2 + 2Cl^- + 2H^+$$

Rysunek 2. Reakcja z tlenkiem fenyloarsyny

Miareczkowanie chloru przebiega z użyciem tlenku fenyloarsyny (PAO), Rys. 2. W miarę utleniania PAO przez chlor zawarty w próbce mierzona jest wynikowa zmiana natężenia prądu, aż do zużycia całego chloru i osiągnięcia punktu granicznego. Czynniki środowiskowe, takie jak mętność i zabarwienie, nie wpływają na pomiar zawartości chloru, ponieważ nie uczestniczą w reakcji utleniania-redukcji. Gdy titrator AT1000 nie jest używany w sposób ciągły, przed analizą należy zawsze przepłukać jego przewody i przygotować komorę pomiarową pod kątem zapotrzebowania na chlor. Funkcję płukania przewodów opisano w instrukcji obsługi.



Rysunek 3. Zliczenia referencyjne względem mętności

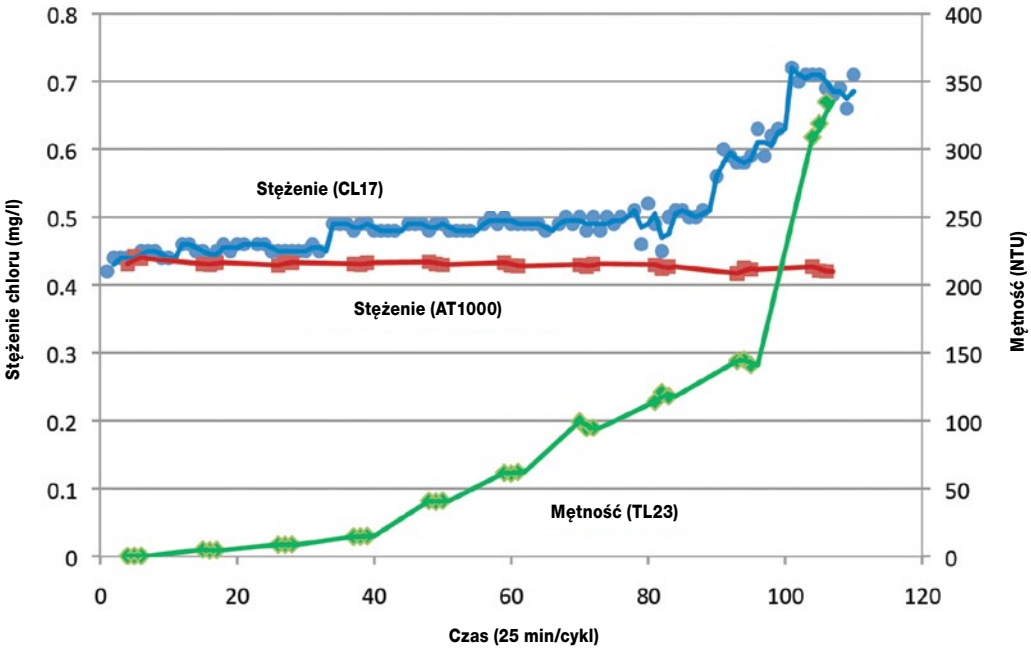
Dane i wyniki

W celu określenia najlepszego schematu monitorowania zawartości chloru w mętnej wodzie z wież chłodniczych zbadano wpływ mętności na pomiary analizatora CL17 i titratora AT1000. Do CL17 doprowadzono wodę dejonizowaną o różnych stężeniach kaolinitu. Dla każdej próbki kaolinitu wykonano po dziesięć kolejnych pomiarów i pobrano po trzy próbki reprezentatywne dla pomiaru przy użyciu titratora AT1000 i mętnościomierza TL23. Wszystkie dane mętności są swoiste dla kaolinitu użytego w badaniu.

Odczynniki w analizatorze zastąpiono zabarwioną wodą dającą wizualny wynik dla chloru odpowiadający stężeniu ~0,45 mg/l Cl_2. Zastosowanie barwnika miało na celu zredukowanie zapotrzebowania kaolinitu na chlor. Dzięki temu wyniki uzyskane za pomocą analizatora CL17 odzwierciedlają jedynie wpływ mętności. Bezpośrednio przed analizą do komory reakcyjnej titratora AT1000 dodano precyzyjnie odmierzoną ilość chloru, minimalizując możliwość jego zużycia wynikającą z zapotrzebowania kaolinitu na chlor. W celu porównania dokładnie odmierzoną ilość chloru dobrano odpowiednio do stężenia barwnika.

CL17 kompensuje pewien stopień zabarwienia lub mętności przez wyzerowanie wskazań dla próbki przed dodaniem odczynników DPD. Takie pomiary zerowe są rejestrowane jako „zliczenia referencyjne" i odpowiadają transmitancji światła. Jeśli w próbce nie występuje zabarwienie i mętność, zliczenia odniesienia wynoszą ~14 000. Przy wzroście mętności próbki wartość zliczeń oreferencyjnych (transmitancja) maleje.

Rysunek 3 przedstawia spadek wartości zliczeń referencyjnych przy wzroście mętności. Wartość zliczeń maleje przy wzroście mętności aż do poziomu ~300 NTU. Przy tym poziomie mętności wartość zliczeń wzrasta skokowo do ~20 000. Analizator CL17 zaprojektowano tak, aby zwiększał natężenie światła z lampy LED w celu uwzględnienia osłabienia jej wydajności z biegiem czasu na podstawie ilości przechodzącego światła. Skokowy wzrost wartości zliczeń referencyjnych przy ~300 NTU wynika z tego, że analizator CL17 zinterpretował wysoką mętność jako efekt osłabienia wydajności lampy LED i w odpowiedzi na to zwiększył natężenie światła.



Rysunek 4. Stężenie chloru względem mętności

Na Rys. 4 dane z analizatora CL17 z użyciem barwnika naniesiono na jeden wykres z danymi stężenia chloru z titratora AT1000 oraz danymi wzrastającej mętności. Z tego wykresu można wysnuć kilka wniosków. Po pierwsze wartości z analizatora są stabilne przy wzroście mętności do poziomu ~100 NTU. Na tym poziomie wartości nieco tracą na dokładności. Po drugie, wartości z CL17 wzrastają przy wzroście mętności. Ten wpływ jest nieznaczny przy niższych wskazaniach mętności (<5 %), wyraźniejszy przy poziomie ~15 NTU (~10 %) i bardzo wysoki powyżej ~100 NTU (>35%). I wreszcie, wartości stężenia chloru uzyskane z AT1000 utrzymują się na stałym poziomie niezależnie od poziomu mętności. Przy wzroście mętności następuje ich niewielki spadek wynikający z zapotrzebowania na chlor przy wysokich stężeniach kaolinitu.

Wnioski

Oczywistym wydaje się fakt, że na pomiar fotometryczny za pomocą analizatora CL17 może mieć wpływ wysoka mętność próbki. Niski poziom mętności ma jedynie umiarkowany wpływ na pomiary za pomocą CL17, jednak przy jej wyższym poziomie, który może występować w przypadku niektórych wież chłodniczych, wpływ na monitorowanie zawartości chloru za pomocą CL17 może być znaczny.

W sytuacjach, gdy wiadomo, że mętność wody jest wysoka, zaleca się pomiar stężenia chloru techniką niefotometryczną. Odpowiednią i zalecaną techniką w takich zastosowaniach jest miareczkowanie amperometryczne chloru za pomocą analizatora AT1000. Analizy fotometryczne i amperometryczne można połączyć ze sobą, tzn. prowadzić monitorowanie fotometryczne na bieżąco za pomocą analizatora CL17 i okresowo weryfikować reprezentatywne próbki za pomocą titratora AT1000. Takie połączenie technik umożliwia ciągłe monitorowanie z weryfikacją jego dokładności.

DOC040.60.10112.Jan17