

全自动间断比色分析法测定锅炉用水和冷却水的碱度

林培喜¹, 陈总威², 周天¹

(1. 广东石油化工学院 化学学院, 广东 茂名 525000; 2. 深圳市朗诚实业有限公司,
广东 深圳 518029)

摘要: 利用 CleverChem200 型全自动间断分析仪,采用甲基橙光度比色法快速测定锅炉用水和冷却水中的碱度。考察了方法的测量条件,结果表明,当 200.0 mg/L 碱度标准溶液取样量为 300 μ L、试剂 R₁ 为 100 μ L、反应时间为 5 min、测量波长 550 nm 时,得到标准曲线的相关系数为 0.999。在碱度为 50 ~ 160.0 mg/L 范围内,最大相对标准偏差为 1.2%,最大相对误差为 2.0%,回收率在 93% ~ 107% 之间。方法的检出限为 10.61 mg/L。同时与酸碱滴定法相比较,本方法检测速度快,1 h 内能分析 96 个样品,样品和试剂的用量少,有效降低了分析成本和实验室的二次污染,特别适合于多样品、多项目的分析。

关键词: 甲基橙光度比色法; 碱度; 锅炉用水和冷却水; 全自动间断分析仪

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2014)04

Determination of Alkalinity in Boiler Water and Cooling Water by Full Automatic Continuous Analyzer Based on Colorimetric Method

LIN Pei-xi¹, CHEN Zong-wei², ZHOU Tian¹

(1. College of Chemistry, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;
2. Shenzhen Lightsun Industry Co. Ltd., Shenzhen 518029, China)

Abstract: CleverChem200 automatic continuous analyzer based on methyl orange spectrophotometric colorimetry was used for rapid determination of alkalinity in boiler water and cooling water. The measurement conditions of the method were investigated. The results showed that at 300 μ L of 200.0 mg/L alkalinity standard solution sample volume, 100 μ L of reagent R1, 5 min of reaction time, 550 nm of wavelength, the correlation coefficient of standard curve was 0.999. In the alkalinity range of 50 to 160 mg/L, the maximum relative standard deviation was 1.2%, the maximum relative error was 2.0%. The recovery was 93% to 107%. The detection limit was 10.61 mg/L. Compared with acid-base titration method, this method has the advantages of fast speed, hourly analysis of 96 samples, low sample and reagent consumption, low cost and low pollution, especially suitable for many samples and multiple projects.

Key words: methyl orange spectrophotometric colorimetry; alkalinity; boiler water and cooling water; automatic continuous analyzer

碱度是指水中所能与强酸发生中和作用的全部物质,即能接受质子 H⁺ 的物质总量。水中的碱度在很大程度上决定了水中结垢倾向和腐蚀倾向,而水处理配方也是针对水中的碱度而配制的,因

此,碱度的分析测定是水质分析中的重要项目之一^[1,2]。目前,碱度的测定中,常用的方法有:经典的酸碱中和滴定法、电位分析法等。笔者采用德国制造的 CleverChem200 型全自动间断微型反应分析

仪测定炼油企业工业用水,取得了满意的效果。该技术由于是机器人完全替代人工操作,所以分析速度特别快、准确度高、重现性好,可以有效降低技术工人的劳动强度,特别适合于批量样品多参数的同时测定。由于采用微型反应,化学试剂和样品量都是以微升计算,其用量不到传统用量的5%,有效降低了分析成本;同时也减轻了实验室的二次污染,保护了工人的工作环境,值得在各行业中推广应用^[3]。

1 试验部分

1.1 方法原理

在一定的缓冲溶液中,甲基橙指示剂浓度不变的情况下,水中的碱性物质与甲基橙指示剂反应,生成有色物质,在550 nm波长处,颜色深浅与浓度有关,符合朗伯比尔定律。

1.2 主要仪器和试剂

1.2.1 主要仪器

CleverChem200型全自动间断分析仪(德国生产,光程为6 mm);721可见分光光度计(上海产)。

1.2.2 主要化学试剂(所用化学试剂均为分析纯)

甲基橙溶液:溶解0.075 g的甲基橙到500 mL的无二氧化碳试剂水中,甲基橙应显示等级。(注意:无二氧化碳试剂水的准备可以通过煮沸试剂水5 min得到)。

pH 3.1缓冲溶液:溶解2.552 4 g邻苯二甲酸钾到450 mL试剂水(无游离二氧化碳)中,加入43.8 mL的0.1 mol/L盐酸,然后稀释至500 mL,并用0.1 mol/L的HCl调节溶液的pH值为 3.1 ± 0.05 ,将这些溶液转移至玻璃瓶中,每周更新或重新调试pH值。

R₁甲基橙缓冲指示液:在125 mL的棕色玻璃瓶中,将50 mL的pH值为3.1的缓冲液(2部分)加入25 mL的甲基橙溶液中(1部分),反转混匀5次,此溶液可稳定24 h。

标准储备液(1.0 g/L):在250 °C条件下将Na₂CO₃烘干4 h,然后将1.060 g的Na₂CO₃溶解到试剂水中(无二氧化碳),并定容至1 000 mL(1.0 mL=1.00 mg CaCO₃)。

标准溶液(200.0 mg/L):取50.00 mL的1 000.0 mg/L上述标准储备液,定容至250.0 mL。

1.3 试验方法

1.3.1 CleverChem380型全自动间断分析仪法

① 开机(按下机器后背的电源和机器前的启动键),打开电脑,点击工作站软件,则系统自动进入清洗和预热阶段(一般设定为37 °C),预热和清洗结束后可以进入下一步工作^[1];

② 把标准溶液、蒸馏水和样品分别装入特制的样品杯中,置于样品旋转盘中;把试剂R₁装入特制的试剂盒中,置于试剂旋转盘中,记好对应的位置^[1];

③ 工作站软件的设置。
a. 测量条件的设置:测量条件主要是考察取样量、试剂R₁的加入量、反应时间等;
b. 工作曲线浓度设置:标准溶液(碱度为200.0 mg/L)稀释倍数分别为(1:1)、(1:2)、(1:5)、(1:10)、(1:40),则对应工作曲线浓度分别为200.00、100.00、40.00、20.00、5.00 mg/L(或根据具体情况改变稀释倍数)。

1.3.2 酸碱中和法

按GB/T 15451—95方法测定水样的碱度,做比对试验^[4]。

2 结果及讨论

2.1 测量波长的选择

由于全自动间断分析仪作吸收曲线较困难,采用721可见分光光度计作吸收曲线,移取碱度为200.0 mg/L的标准溶液5.00 mL于50 mL容量瓶中,加入2.00 mL甲基橙缓冲指示液,用水定容,摇匀,5 min后用1 cm比色皿测定,作吸收曲线,在550 nm处有一最大吸收峰。以550 nm波长作为全自动间断分析仪的测量波长。

2.2 样品加入量的选择

样品加入量主要由样品的浓度决定,浓度高的样品量减少,反之,低浓度的则样品量增加,以保证吸光度在一合适的范围,但本仪器中,样品量不能超过300 μL。通过试验,碱度为200.0 mg/L的水样,取300 μL的样品比较合适。

2.3 甲基橙缓冲指示液R₁加入量的选择

取200.0 mg/L的碱度标准溶液300 μL,改变试剂R₁,测定吸光度,随着R₁的增加,吸光度值上升,但是空白值也随着增加,当R₁加入量增加到135 μL时,空白值的吸光度值已上升到1.0以上。对于200.0 mg/L的碱度值,R₁加入量为130 μL左右时,线性关系比较好,所以取R₁加入量为130 μL。

2.4 工作曲线、检出限及测量速度

测定 50.0、100.0、160.0 mg/L 的碱度溶液, 得到的回归方程为 $y = -0.0025x + 0.6390$, $R^2 = 0.9994$, 具有良好的线性关系。

对空白溶液测定 20 次, 得到结果的平均值为 9.53 mg/L, 标准偏差为 0.36 mg/L, 依据公式 $D_L = KS_b$ 计算出方法的检出限为 10.61 mg/L。其中 D_L 为检出限; K 为常数, 通常取 3.0; S_b 为空白值的标准偏差^[5]。

全自动间断技术的测量速度, 与方法的反应时间和样品个数有关系, 当样品的个数较少时, 则反应时间较长, 测量速度较慢, 当样品的个数较多时, 则与反应时间没有多大的关系, 因为当一个样品在等待反应时, 取样针没有等待, 其在继续其他取样。放进了 40 个样品中, 测量时间总共 25 min, 即 1 h 可完成 96 个样品的测量。如果样品数或测量参数增加, 则测量速度会更快。

2.5 方法的精密度

按照最佳的分析条件, 测定已知碱度的标准溶液, 平行测定 20 次, 结果见表 1。

表 1 新方法的测定精密度

Tab. 1 Reproducibility and accuracy of the new method

| 碱度/ (mg · L ⁻¹) | 平均值/ (mg · L ⁻¹) | 标准偏差/ (mg · L ⁻¹) | 相对标准 偏差/% | 相对误 差/% |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------|------------|
| 50.00 | 49.00 | 0.78 | 1.2 | 2.0 |
| 100.0 | 98.60 | 0.95 | 0.95 | 1.4 |
| 160.0 | 158.6 | 1.27 | 0.84 | 0.87 |

2.6 方法的回收率

对茂名石化炼油厂的不同水样进行了加标回收实验, 结果见表 2。各水样碱度在 65.53 ~ 172.25 mg/L 范围内, 回收率在 93.3% ~ 107.2% 之间, 测定准确度良好。

表 2 方法的回收率评价

Tab. 2 Recovery test method

| 水样名称 | 新方法结果/ (mg · L ⁻¹) | 加标/ (mg · L ⁻¹) | 加标后结果/ (mg · L ⁻¹) | 回收 率/% |
|--------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| 东循环冷却水 | 172.25 | 50.00 | 218.89 | 93.3 |
| 南循环冷却水 | 168.91 | 50.00 | 218.44 | 98.7 |
| 西循环冷却水 | 147.52 | 50.00 | 196.50 | 97.9 |
| 北循环冷却水 | 65.53 | 50.00 | 119.13 | 107.2 |
| 锅炉用水 | 75.82 | 50.00 | 125.55 | 99.4 |
| 回用水 | 113.25 | 50.00 | 162.43 | 98.4 |

2.7 新方法与滴定法的比对试验

采用两种方法对不同装置的水样进行了比对试

验, 结果见表 3, 可见两种方法测定结果的最大相对误差为 -4.3%。同时发现, 回用水的测量结果都低于滴定法, 原因是回用水是炼油污水经处理后的出水, 水质混浊不透明, 使吸光度在一定范围内偏高, 根据回归方程计算, 结果偏低, 出现了负系统误差。

表 3 两种方法的比对试验

Tab. 3 a comparison of two measurement methods

| 水样 | 间断仪器/ (mg · L ⁻¹) | 滴定法/ (mg · L ⁻¹) | 绝对误差/ (mg · L ⁻¹) | 误差/ % |
|--------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------|
| 东循环冷却水 | 163.94 | 158.9 | 4.94 | 3.1 |
| 南循环冷却水 | 161.43 | 157.2 | 4.23 | 2.7 |
| 西循环冷却水 | 131.42 | 128.1 | 3.32 | 2.6 |
| 北循环冷却水 | 54.10 | 52.87 | 1.23 | 2.3 |
| 锅炉用水 | 69.83 | 67.83 | 1.0 | 3.0 |
| 回用水 | 27.82 | 29.07 | -1.25 | -4.3 |

3 结论

采用全自动间断分析技术, 甲基橙光度比色法测定锅炉用水和冷却水中的碱度, 具有操作简单、速度快、成本低、精密度高、准确等优点, 可在工业用水的碱度测定中推广应用。

参考文献:

- [1] 肖玲. 水中碱度测定的研究[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(6): 42~45.
- [2] 王东兵, 刘晓娜, 张海燕. 论工业循环冷却水碱度的测定方法[J]. 广西轻工业, 2011, 13(3): 26~27.
- [3] 陆佩莉. 间断化学分析仪自动样品空白校正测定地表水中痕量六价铬[J]. 分析仪器, 2012, (6): 39~42.
- [4] GB/T 15451—2006, 工业循环冷却水中总碱及酚酞碱度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 马林. 分析化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.



作者简介: 林培喜(1963-), 男, 广东揭阳人, 硕士, 教授, 基础化学教学部主任, 主要从事分析化学的教学和科研工作。