

论如何提高邻菲罗啉测铁法准确度

雷犁兵 王飞丽 刘志刚

(云南滇东雨汪能源有限公司 云南曲靖 655000)

摘要: 火力发电厂水汽中全铁指标是一个关键指标, 为了防止给水系统的腐蚀及锅炉受热面结垢, 必须严格控制水汽系统铁含量, 水汽中铁含量还可作为评价热力系统金属腐蚀情况的依据之一, 水汽系统铁含量的准确测定对生产运行具有重要的指导意义。本文主要从取样、分光光度计使用要点、标准曲线绘制要点以及实验过程控制四方面来讨论, 以提高邻菲罗啉分光光度法测水中铁准确度。

关键字: 铁含量; 取样; 分光光度计; 标准曲线; 实验控制

1、火力发电厂水汽系统铁含量查定的意义

通过对全厂水汽系统各取样点的铁含量测定, 以及与铁相关的项目查定, 找出水汽系统中腐蚀产物的分布情况, 了解其产生的原因, 从而针对问题, 采取措施, 以减缓和消除水汽系统中的腐蚀。

2、水汽取样要求

2.1 做铁分析水样取样瓶应选用硬质玻璃磨口瓶或聚丙烯材质的取样瓶, 不能使用聚乙烯瓶。在盛装水样的专用磨口玻璃瓶, 要用盐酸(1+1)浸泡12小时以上, 在用一级试剂水充分洗净, 然后向取样瓶内加入优级纯浓盐酸(每500ml水样加浓盐酸2ml)。

2.2 取样前的准备: 水汽系统取样时, 应要求化学运行提前一天进行高温取样架排污, 充分清洗采样管道, 必要时采用变流量冲洗。取样时将水样流速调至约300mL/min~500mL/min进行取样^[1]。取样前30min不应调整手工取样阀。

3、光光度剂的使用要求

3.1 分光光度计原理

分光光度法利用物质对某种波长单色光的光能量的吸收特性, 根据郎伯-比尔定律以测量物质的成分及含量^[1]。

郎伯-比尔定律: $T=I/I_0$

$A=KCL=-\log I/I_0$

其中 T 透过率

A—吸光度

C—溶液浓度

K—溶液的吸光系数

L—液层在光路中的长度

I—光透过被测试样后照射到光电转换器上的强度

I_0 —光透过参比测试样后照射到光电转换器上的强度

3.2 分光光度计日常使用注意要点。

3.2.1 分光光度计应接在电压稳定的电路上, 最好配备交流稳压电源, 其次仪器供电电源有良好的接地性能。

3.2.2 分光光度计使用前需要开机预热20分钟, 开机时观察钨灯是否亮。

3.2.3 根据测量溶液成分选择合适的比色皿。比色皿无破损污垢, 添加溶液时, 手拿住毛玻璃侧, 溶液添加到3/4位置即可, 透光测如果有污垢和指纹, 要用柔软的纸朝一个方向将其擦除, 切记不能来回应力擦拭, 以免影响测试结果, 放入分光光度计前, 用纸将比色皿表面及底部多余的水分擦除^[2]。

3.2.4 观察波长指示是否在仪器允许的波长范围内。

3.2.5 在仪器技术指标规定的波长范围内, 是否能调“100%T”或“0ABS”。

3.2.6 当仪器波长选择580nm时, 打开试样室盖, 用白纸对准光路聚焦位置, 应见到一较亮较完整的长方形橙黄色斑, 光

斑偏红或偏绿时, 说明仪器波长已经偏移, 应及时维修处理。

3.2.7 每年交相应的资质的单位对分光光度计的波长及透射比等内容进行检定。

3.3 分光光度计常见的故障判断及解决方案。

3.3.1 故障现象1: 开启电源开关, 显示器有显示, 但钨灯不亮。其故障原因: (1) 钨灯接线通路故障; (2) 钨灯坏; (3) 钨灯稳压电路故障。排除方法: 维修并更换钨灯。

3.3.2 故障现象2: 开启电源开关仪器毫无反映。其故障原因: (1) 电源未接通; (2) 电源保险丝断。排除方法: (1) 检查电源线是否接通; (2) 更换保险丝。

3.3.3 故障现象3: 100%T失调。其故障原因: (1) 放大器灵敏度降低; (2) 放大器稳压电路故障; (3) 微电流放大电路故障。排除方法: 交原厂家维护。

3.3.4 故障现象4: 能量低, 试样室没有任何参考及被测样品时, 全波长均不能达到满足, 或部分波长调不到100%。其故障原因: (1) 比色皿架没落位。光源灯性能变坏或破损; (2) 光路偏移。(3) 光路中光学元件受污染。排除方法: (1) PC型脱掉微机, 取出样片室内所有样品。按主机键盘“设定”键(RESET FEATURE PEAK?) 仪器是否重新自检之后按“确认”键, 分光光度计重新初始化; (2) 正确落位比色皿架; (3) 更换钨灯^[3]。

3.3.5 故障现象5: 数字显示不稳定。其故障原因: (1) 仪器预热时间不够; (2) 环境振动过大, 光源附近空气流速大或受外界强光照射; (3) 外部电压不稳; (4) 电源接地不良; (5) 灯电源稳压性能不良; (6) 微电流放大电路故障; (7) 光源灯位置不准确。排除方法: (1) 改善工作环境; (2) 外接交流稳压电源, 保证仪器工作电压在额定电压±10%范围内, 且无突变现象; (3) 改善接地状态^[4]。

4、铁标准曲线绘制要点。

4.1 铁标准曲线绘制过程中的难点在于所有与水样接触的量筒、容量瓶、移液管及玻璃珠等仪器, 在没有盐酸浸泡和I级试剂水彻底清洗干净的情况下, 极易造成交叉污染, 导致分光光度计曲线绘制失败。

4.2 铁标准曲线绘制过程中, 需要根据水样所测区间选取标准溶液点数, 在条件允许的情况下, 所测区间不能太宽, 各点数之间最好呈现线性关系。

4.3 铁标准曲线绘制过程中, 用母液稀释到不同浓度溶液, 要选取高精度的移液管; 也可以选用高精度的分析天平通过称量母液质量进行稀释; 稀释过程稀释倍数尽量控制在100倍及以下, 尽量分两步或多部稀释, 保证所得到梯度浓度溶液准确性。

4.4 比色皿对光有折射、反射、漫反射和吸收特性, 材质不同, 厚薄不同, 对光的透光率影响不同, 比色皿皿差是比色皿

之间客观存在的差异，为了减少测定误差，铁标准曲线绘制过程中，在理想状况下所选比色皿皿差尽量为零或者皿差要小于规定的误差值，越小越好。

5、实验控制。

5.1 邻菲罗啉测铁法实验原理：水样先用酸煮沸，使各种状态的铁溶解成离子态，然后将高铁用盐酸羟胺还原成亚铁，在PH4—5的条件下，亚铁和邻菲罗啉反应生成浅红色络合物，此络合物的最大吸收波长为 510nm，通过分光光度计测定其吸光度，然后根据郎伯-比尔定律 $A=KCL$ ，计算出水样中铁的含量。大量的磷酸盐存在对测定产生干扰，可加柠檬酸盐和对苯二酚加以消除；用萃取法可消除所有金属离子或可能络合铁的阴离子所造成的干扰^[4]。目前新的标准方法试验化工行业制定，不适用于电力行业高纯水中痕量铁的测定，而 SS-18-1-84 邻菲罗啉分光光度法测铁范围、精密度和准确度更合适。

5.2 实验注意事项。

5.2.1 所用取样及分析器皿，必须先用盐酸溶液（1+1）浸渍或煮洗，然后用高纯水反复清洗后才能使用。应从每一个环节避免污染。

5.2.2 该方法测定铁的范围是 5~200 μg/l。当所测水样铁指标超过范围，要对水样进行稀释处理，最终通过稀释倍数计算，从而得到水样真实铁含量。

5.2.3 因二价铁离子在碱性溶液中极易被空气中氧氧化成高价离子，因此在调 PH 前，必须先加入邻菲罗啉，以免影响测定结果。

5.2.4 乙酸铵及分析纯盐酸中含铁量高，因此在测定时各试剂的加入量必须精确，以免引起误差。一般应用滴定管操作。

5.2.5 实验室建议配备超纯水器，确保配药和试样过程用的水达到 I 级试剂水。

5.2.6 在实验过程中控制好溶液 PH 4—5，溶液浓缩过程中防止溶液飞溅，造成测量值偏低；浓缩后的体积为原体积的 1/2。为防止浓缩过程中，玻璃珠因清洗不彻底带来污染，一般选用 100mL 烧杯，不加玻璃珠，控制好加热温度，直至浓缩到原水样体积的一半。盐酸羟胺反应时间不低于 5min，为了避免氨水在调整过程中过量（即刚果红试纸变成红色），一般可先加入约 0.8ml 浓氨水，然后用氨水（1+1）逐滴调节；最后要注意定容准确。

5.2.7 比色皿 100mm,波长 510nm ,工作 510nm,工作曲线斜率一般在 500 左右，截距越小越好。

5.2.8 所有试剂优先选用优级纯和必要的空白实验。

5.2.8.1 对于所使用的试剂纯度有疑问时，应做试剂排除试验：做一组空白试验，其中的一种试剂取双倍的量，其余试剂都取单倍的量，测吸光度，哪个空白的吸光度偏大太多，即可确定该试剂的铁含量较高，对结果的准确性影响较大。

表 5.2.8.1-1 单双倍试剂和双倍药剂吸光度值

单倍试剂	双倍试剂	双倍盐酸	双倍盐酸羟胺	双倍邻菲罗啉	双倍乙酸铵
0.046	0.090	0.078	0.048	0.048	0.059
0.023	0.037	0.023	0.023	0.021	0.037

5.2.8.2 空白实验。

5.2.8.2.1 在测定方法中，以试剂水代替水样，按测定水样的方法和步骤进行测定，其测定值为空白值，要用空白值对水样测定结果进行空白校正。

5.2.8.2.2 在痕量成分的比色分析中，为校正试剂水中待测成分含量，需要进行单倍试剂及双倍试剂的空白试验。单倍试剂空白试验与一般的空白试验相同。双倍试剂的空白试验是指

试剂加入量是测定水样所用试剂量的两倍（若酸、碱数量加倍后会改变反应条件，则酸、碱数量可不加倍），用测定水样的步骤进行测定。根据单、双倍试剂空白试验的结果对水样测定结果进行空白校正^[5]。具体如下：

$A_{单} = A_{水} + A_{试}$

$A_{双} = A_{水} + 2A_{试}$

$A_{试} = A_{双} - A_{单}$

$A_{水} = 2A_{单} - A_{双}$

式中：A 单表示单倍试剂空白的吸光度；

A 双表示双倍试剂空白的吸光度；

A 试表示试剂的吸光度；

A 水表示试剂水的吸光度。

所以在使用分光光度计测试过程中，要做空白试验和单双倍试验，计算出试剂吸光度值 A 试，记录每个样品的吸光度值 A 样。

最终得出 $A = A_{样} - A_{试} - A_{水}$ ，从回归曲线方程得到： $C = KA + B$ ，即 $C = 496.6A - 0.791$ 。从而得到所测溶液铁的含量。

表 5-3-2-1 水汽分析报告

项目	A 单	A 双	A 试剂	A	A-A0	样品浓度 μg/L
凝结水	0.076	0.108	0.032	0.086	0.01	4.18
精处理出口				0.085	0.009	3.68
给水				0.087	0.011	4.67
炉水				0.093	0.017	7.65
过热蒸汽				0.083	0.007	2.69
饱和蒸汽				0.082	0.006	2.19

5.2.3 精密度。

铁含量小于 10ug/L 时，为 10%—30%；

铁含量 10—200ug/L 时，为 10% 以内。

6、结论。

本文主要从火力发电厂铁含量测定意义出发，提出第一要做好取样环节；第二要掌握分光光度计的使用要领以及常见的故障判断；第三要做好标准曲线绘制的各项要点；第四就是做好实验环节的各项把控，从而提高邻菲罗啉测铁法准确度。

参考文献：

[1]GB/T6907-2005 锅炉用水和冷却水分析方法水样的采集方法

[2]GB/T6903-2005 锅炉用水和冷却水分析方法通则

[3]吴文江.721 型分光光度计常见故障维修[J]

[4]GB/T14427-93 锅炉用水和冷却水分析方法铁的测定

[5]陈建平，许立.721 型分光光度计常见故障维修[J]

作者简介

雷犁兵（1986 年 10 月），男，汉族，云南省曲靖市，本科，工程师，就职于云南滇东雨汪能源有限公司运行部化验班班长，从事化验工作。

王飞丽（1990 年 09 月），女，汉族，云南省曲靖市，本科，助理工程师，就职于华能云南滇东有限责任公司运行部化验班化验员，从事化验工作。

刘志刚（1982 年 10 月），男，汉族，云南省曲靖市，本科，工程师，就职于华能云南滇东有限责任公司生产管理部化环专工，从事化环工作。