

工业循环冷却水中钙离子测定的影响因素

吴 娜

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油化工质检计量中心 宁夏银川 750411

摘要: 对于工业循环冷却水中钙离子含量的测定, 在工作实践中经常会出现返色现象, 即滴定至终点亮蓝色后又变回紫红色, 针对此情况, 参照 GB/T 15452-2009 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法, 本文进行了包括控制滴定条件适宜的 PH 值范围、加入掩蔽剂等方面进行研究和论证。

关键词: 钙离子; 滴定终点; 返; PH 值; 掩蔽剂

前言:

工业循环冷却水在全厂的生产工艺运行过程中起着非常重要的作用, 既是常用的冷却介质, 也作为换热器是否泄露的检查参照物。钙硬度是对水系统管道结垢有直接影响, 钙硬度低的水, 腐蚀倾向大, 钙硬度高的水结垢倾向大, 为了防止换热器及管道结垢, 通常要对工业冷却循环水的钙硬度进行严格准确地监控。然而, 在化验室分析钙离子含量时, 发现明明已经到达滴定终点, 却又出现返色现象, 从而造成钙硬度定量不准确。本文就钙离子定量过程中的影响因素做了相应研究和分析。

论述部分

根据 GB/T 15452-2009 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法, 钙离子测定过程中涉及蒸煮、控制滴定条件适宜的 PH 值范围、加入掩蔽剂以及规定量的指示剂, 因此, 本文就以上关键要素进行设计实验并论证工业循环冷却水中钙离子测定的影响因素。

一、仪器及试剂

1. 仪器

50.00mL 酸式滴定管 1 根

250mL 锥形瓶 若干

2. 试剂

硫酸溶液: 1+1 过硫酸钾溶液: 40g/L

三乙醇胺: 1+2 氢氧化钾: 200g/L

钙羧酸指示剂

二、实验部分

1. PH 对滴定过程的影响

【方案一】将 450 循环水水样准确移取 50.00mL 于 250 毫升锥形瓶中, 加入 (1+1) 硫酸 1.0mL, 5.0mL 过硫酸钾, 置于电炉上蒸煮至近干, 产生白烟为止。冷至室

温后, 加入 50.00mL 超纯水, 摇匀, 依次加入 3.00mL 三乙醇胺、氢氧化钾 (样品 1、2 加入 7.00mL, 样品 3、4 加入 10.00mL), 摇匀后测溶液 PH 值并记录, 再加 0.20 克钙羧酸指示剂。摇匀后用 0.05121mol/L 的 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为亮蓝色。

样品份样	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
PH 值	8.03	8.31	10.32	10.53
消耗标液体积 (mL) V	PH 值偏离显色范围, 加入指示剂后不显色, 无法滴定。	PH 值偏离显色范围, 加入指示剂后不显色, 无法滴定。	4.70	4.90
钙离子含量 (mg/L) X (以 Ca ²⁺ 计)	/	/	192.93	201.14

结论: 加入 7.00mL 氢氧化钾使溶液的 PH 值不能稳定在 12-13, 低于此范围, 加入指示剂后溶液不显色, 或者显色明显偏离国标中的紫红色; 加入 10.00mL 氢氧化钾使溶液的 PH 值能稳定在 12-13, 加入指示剂后溶液显紫色; 同时, 溶液颜色在 30 秒内出现返色现象。

【方案二】将 450 循环水水样准确移取 50.00mL 于 250 毫升锥形瓶中, 加入 (1+1) 硫酸 1.0mL, 5.0mL 过硫酸钾, 置于电炉上蒸煮至近干, 产生白烟为止。冷至室温后, 加入 50.00mL 超纯水, 摇匀, 依次加入 3.00mL 三乙醇胺、14.00mL 氢氧化钾, 摇匀后测溶液 PH 值并记录, 再加 0.20 克钙羧酸指示剂。摇匀后分别用 0.01058mol/L EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为亮蓝色。(见下表)

结论: 针对以上批次 450 循环水样品的测定, 加入 14.00mL 氢氧化钾使溶液的 PH 值能稳定在 12-13, 在此范围进行滴定操作, 加入指示剂后溶液与国标中的由紫红色变至亮蓝色完全吻合, 且第一次滴定到达终点颜色为亮蓝色, 与国标中的说明完全吻合, 同时, 溶液颜色

作者简介: 吴娜 (1984-), 分析工, 煤制油化工质检计量中心, 主要从事中间控制分析研究工作。

在30秒内不褪色。

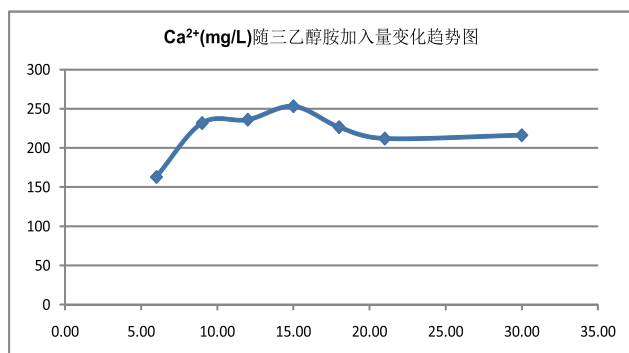
份样	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
PH值	13.51	13.73	13.65	13.67	13.77
CEDTA (mol/L)	0.01066				
消耗标液体积 (mL) V	37.25	37.22	37.26	37.24	37.24
钙离子含量 (mg/L) X (以Ca ²⁺ 计)	318.30	318.05	318.39	318.22	318.22
钙离子含量平均值 (mg/L)	318.24				
相对标准偏差 (%)	0.04				

2. 掩蔽剂对滴定的影响

将450循环水水样准确移取50.00mL于250毫升锥形瓶中, 加入(1+1)硫酸1.0mL, 5.0mL过硫酸钾, 置于电炉上蒸煮至近干, 产生白烟为止。冷至室温后, 加入50.00mL超纯水, 摇匀, 依次加入3.00mL、6.00mL、9.00mL、12.00mL、15.00mL、18.00mL、21.00mL、30.00mL(1+2)三乙醇胺、14.00mL氢氧化钾, 摇匀后测溶液PH值并记录, 再加0.20克钙羧酸指示剂。摇匀后用0.01066mol/L的EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为亮蓝色。

加入三乙醇胺的体积 (mL)	3.00	6.00	9.00	12.00	15.00	18.00	21.00	30.00
CEDTA (mol/L)	0.01066							
消耗标液体积 (mL) V	滴定至蓝色后很快10秒内返色, 无法确定终点。	19.08	27.11	27.61	29.61	26.50	24.80	25.30
钙离子含量 (mg/L) X (以Ca ²⁺ 计)	无法定量	163.04	231.66	235.93	253.02	226.44	211.92	216.19

以三乙醇胺的加入量为横坐标, 以钙离子含量为纵坐标, 做钙离子含量趋势线, 得出下图:



图表分析: 根据GB/T 15452-2009工业循环冷却水中钙、镁离子的测定EDTA滴定法相关内容, 对于该循环水样品, 按照标准方法中加入3.00毫升(1+2)三乙醇胺作掩蔽剂, 滴定至蓝色后很快又返色, 无法定量。因此, 在其它条件不变的情况下, 逐渐增加掩蔽剂(三乙醇胺)的加入量, 返色现象变得缓慢了, 消耗EDTA标液的体积在增加, 对应地, 450循环水样中钙离子含量也在增加。通过比较分析, 说明试样中确实存在一定含量的干扰离子, 如铁离子、铝离子等其它杂质离子, 产生指示剂封闭现象, 导致实验过程中滴定终点由紫红色变为亮蓝色后30秒内多次出现反色, 从而不能对钙离子有

效而准确地定量。当加入21.00毫升(1+2)三乙醇胺作掩蔽剂时, 滴定终点能够准确到达, 且颜色在30秒内不褪色。

结论: 450循环水样中含有的干扰离子产生指示剂封闭现象, 需通过加大掩蔽剂的量来增强掩蔽效果, 从而规避滴定终点后的反色现象, 对钙离子进行准确定量。

三、论证部分

在450循环水钙离子滴定操作过程中, 出现滴定终点后返色现象, 需要做出以下改进: 一、对滴定过程PH值控制在12-13范围内, 可以加入10.00-14.00毫升氢氧化钾溶液; 二、需要加入足够量的掩蔽剂(1+2)三乙醇胺, 实验证明加入至少21.00毫升可以准确定量。通过以上两个方面的严格控制, 从而对工业循环冷却水中的钙离子进行准确定量。

参考文献:

- [1] (GB/T 15452-2009) 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定EDTA滴定法
- [2] 工业循环冷却水运行管理[J]. 李胜举. 化工管理. 2013 (08): 97-102.
- [3] 分光光度法测定工业循环冷却水总磷不确定度评定[J]. 彭卫, 郭亚丽, 何军. 全面腐蚀控制. 2011 (04): 78-80.