

阻垢缓蚀剂检测分析方法的优化

蒋锡勇

(中国石化齐鲁分公司炼油厂, 山东淄博, 255411)

摘要 针对阻垢缓蚀剂检测数据重复性和稳定性较差的问题, 通过对企业标准分析方法深入细致的分析和试验, 确认消解方式和消解时间、显色温度、添加还原剂等因素对分析结果有重要影响, 由此对企业标准分析方法进行了优化。优化后的分析方法准确快捷、完备易行, 更加适用于阻垢缓蚀剂的监测分析。

关键词 总磷酸盐 消解 分子吸收 监测

中图分类号: TQ085.4 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)02-0152-04

对于循环水用阻垢缓蚀剂中含有的聚磷酸盐和有机磷酸盐的检测, 无论国标(如 GB6913.3-86)还是现行企业标准, 都采用了磷钼兰比色法, 先将无机聚磷酸盐和有机磷酸盐一起分解为正磷酸盐, 再进行显色分析。但是该方法中的灼烧分解样品环节不易操作, 平行性差, 而且引入的偶然误差很难消除。通过多次试验, 证实该步骤对阻垢缓蚀剂中有机磷的测定误差较大。本试验通过水浴加热, 合理调整了还原剂的用量, 大大提高了消解过程的可操作性, 保证了分析结果的重复性和准确性。

1 试验部分

1.1 仪器与设备

①7230G分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。②50 mL具塞比色管。③500 mL烧杯。④2 000 W电加热板。

1.2 试剂及溶液配制

(1)抗坏血酸(17.6 g/L): 称取 17.6 g抗坏血酸, 精确至 0.1 g 称取 0.20 g 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}O_8 N_2 Na_2 \cdot 2H_2O$), 精确至 0.01 g 溶于 200 mL蒸馏水中, 加入 8.0 mL甲酸, 用蒸馏水稀释至 1 000 mL, 混匀, 贮存于棕色瓶中(有效期一个月)。

(2)钼酸铵(7.0 g/L): 称取 7.0 g 钼酸铵, 精确至 0.1 g 称取 0.20 g 酒石酸氧锶钾($K_2Sr_2O_6 \cdot 12H_2O$), 精确至 0.01 g 溶于 200 mL蒸馏水中, 加入 80 mL 浓度 10% H_2SO_4 溶液混匀, 冷却后

用蒸馏水稀释至 1 000 mL, 混匀, 贮存于棕色瓶中(有效期两个月)。

(3)磷酸盐标准溶液 a(含 PO_4^{3-} 0.5 mg/mL): 称取 0.7165 g 预先在 100~105 °C 干燥并已恒重过的磷酸二氢钾, 精确至 0.0002 g 溶于约 500 mL 蒸馏水中。定量转移至 1 000 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度摇匀。

(4)磷酸盐标准溶液 b(含 PO_4^{3-} 0.02 mg/mL): 吸取 20 mL 磷酸标准溶液 a 于 500 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

(5)过硫酸铵、无水亚硫酸钠, 均为分析纯。

(6)硫酸溶液(1 mol/L): 取 27 mL 密度 1.84 g/mL 的硫酸加入 937 mL 蒸馏水中。

(7)混合磷酸盐标准溶液 c(主要成分: $Na_5P_3O_{10}$ 和有机磷酸盐): 含 PO_4^{3-} 的理论值 22.80 mg/L(外委订制)。

1.3 试验原理

在酸性溶液中, 用过硫酸铵做分解剂, 水样经加热后, 将聚磷酸盐及有机磷酸盐逐步水解成正磷酸盐, 正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸, 再用抗坏血酸还原成磷钼兰。在 710 nm 波长测其吸光度。

1.4 试验过程

(1)标准曲线的制作: 分别取标准溶液 b

收稿日期: 2011-02-21; 修回日期: 2011-04-27

作者简介: 蒋锡勇, 工程师。2006年毕业于石油大学(东营)计算机科学与技术专业, 在炼油厂中化室从事分析技术工作。电话: 0533-7522919 E-mail: Jiangxy2009@sina.com。

0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 mL, 相当于加入 PO_4^{3-} 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 mg 于 6 支 50 mL 比色管中, 依次向比色管中各加入约 25 mL 蒸馏水、5.0 mL 钼酸铵溶液, 3 mL 抗坏血酸溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 在 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴中放置 10 min 在分光光度计 710 nm 波长处, 用 1 cm 比色皿, 以空白调零测吸光度。以测得的吸光度为纵坐标, 相对应的 PO_4^{3-} 量为横坐标绘制总磷酸盐标准曲线如图 1 所示。

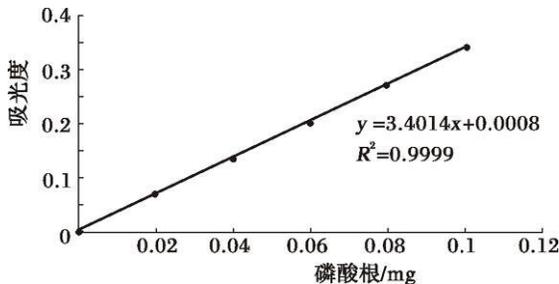


图 1 吸光度与磷酸根关系曲线

总磷酸盐标准曲线线性方程为 $y = 0.0008 + 3.4014x$, 相关系数 $R^2 = 0.9999$ 。可以看出, 其中 x, y 有较好的相关性^[1]。

(2)改进前分析方法: 移取 10 mL 经过滤的水样于 50 mL 锥形瓶中, 加 1 mol/L 硫酸溶液 1 mL 和 0.20 g 过硫酸铵, 用少量水冲洗管壁, 使总

体积约为 25 mL, 置于加热板上煮沸 15 min 至蒸汽刚冒出浓厚白烟为止; 冷却至室温, 用 5~10 mL 蒸馏水冲洗锥形瓶内壁, 再加入 2~3 滴浓硫酸, 摇匀继续加热到溶液剩余 3~4 mL; 冷却后将溶液转移到 50 mL 比色管中, 洗涤锥形瓶 3 次, 洗涤液一并加入比色管中。加入 5 mL 钼酸铵溶液、3 mL 抗坏血酸溶液, 稀释至刻度摇匀, 室温放置 10 min 于 710 nm 波长下, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白做参比进行比色。

(3)改进后分析方法: 移取 10 mL 经过滤的水样于 50 mL 比色管中, 加 1 mol/L 硫酸溶液 1 mL 和 0.20 g 过硫酸铵, 用少量水冲洗管壁, 使总体积约为 25 mL, 然后于水浴上煮沸 40 min 后, 加入 0.15 g 无水亚硫酸钠, 用少量水冲洗管壁, 溶解后冷却至室温; 向各管中加入 5 mL 钼酸铵溶液、3 mL 抗坏血酸溶液, 稀释到刻度, 摇匀, 25 °C 放置 10 min 于 710 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 试剂空白做参比, 进行比色。

2 结果与讨论

2.1 回收率

为检验 2 种测定方法的准确度与可靠性, 采用磷酸根含量为 22.80 mg/L 的混合磷酸盐标准溶液 c 分别用改进前方法和改进后方法进行检测, 求得 2 种方法的回收率见表 1。

表 1 2 种方法回收率比较

量取标准溶液 体积 /mL	改进前方法 检测结果 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	改进后方法 检测结果 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率, %	
			改进前方法	改进后方法
5.00	16.40	22.42	71.93	98.33
10.00	16.20	22.56	71.05	98.95
15.00	14.36	22.47	62.98	98.55

改进前方法的检测回收率为 62.98% ~ 71.93%, 而改进后方法测定的回收率为 98.33% ~ 98.95%, 准确性较高。因此决定对测定方法影响最大的显色温度、还原剂的加入及用量、加热条件^[2-3]进行考察。

2.2 加热条件

加热板直接加热会产生大量的酸雾, 蒸汽程度难以掌握, 造成分析结果稳定性、重复性较差。随着加热温度的不断升高, 待测成分的流失需引起重视。在其他操作条件相同的情况下, 对加热板直接加热和水浴加热的测定结果进行比较。

取 3 个循环水样, 分别用水浴加热和加热板直接加热 30 min 进行测定, 结果见表 2。

表 2 水浴加热与加热板直接加热方式

样品	总磷含量分析结果对照 / mg/L	
	电热板加热	水浴加热
一循环水	5.9	6.5
二循环水	4.3	4.7
三循环水	5.5	6.3

从表 2 可见, 直接加热测定的总磷含量明显偏低, 除蒸汽程度难以掌握以外, 快蒸汽时, 样品

要流水冷却,然后定量转移至比色管中,样品转移过程很容易造成被测组分损失,导致分析结果偏低。所以应该避免使用操作繁琐、污染严重的直接加热法,建议使用简单准确、环保安全的水浴加热。

2.3 消解时间的确定

分别取混合磷酸盐标准溶液 c 10 mL于 5支 50 mL比色管中,采用水浴消解方法,从消解 10 min开始,每隔 10 min进行测定,并计算回收率,结果如表 3。

表 3 消解时间对总磷测定结果的影响

消解时间 / min	总磷理论值 / (mg·L ⁻¹)	测定值 / (mg·L ⁻¹)	回收率, %
10	22.8	12.08	52.98
20	22.8	17.33	76.01
30	22.8	21.54	94.47
40	22.8	21.55	94.52
50	22.8	21.40	93.86

从表 3可见,随消解时间的延长,回收率明显上升,消解到 30 min,回收率可达到 94.47%,并且趋于稳定,所以把消解时间定为 40 min。

2.4 无水亚硫酸钠的添加

添加 Na_2SO_3 对测定结果影响较大,因为样品测定中要加入一定量的氧化分解剂——过硫酸

铵,稍过量的氧化剂会削弱抗坏血酸的还原能力,从而不能将磷钼杂多酸全部还原为可以检测的磷钼兰,使测定结果偏低。加入无水亚硫酸钠后,可消耗过量的过硫酸铵,保证了显色的充分性,也大大提高了总磷分析结果的准确性。

但无水 Na_2SO_3 加入量需进一步考察确定。试验过程:循环水中总磷酸盐的控制指标是 10 mg/L以下,循环水过滤后取样量是 10 mL,分别取过滤后水样 10.00 mL于 5支 50 mL比色管中,消解冷却后,各加入无水 Na_2SO_3 0.05, 0.10, 0.12, 0.15, 0.17, 0.20 g,然后按操作规程要求显色、比色,结果见表 4。

表 4 添加无水亚硫酸钠后比色分析结果

无水 Na_2SO_3 加入量 /g	0.05	0.10	0.12	0.15	0.17	0.20
吸光度	0.276	0.322	0.327	0.329	0.328	0.327

可见 Na_2SO_3 加入量达到 0.12 g以上后,吸光度值非常稳定,出于经济和方便的考虑,确定 Na_2SO_3 的加入量为 0.15 g。

为了检验添加 0.15 g无水 Na_2SO_3 的实际效果,分别取标准溶液 c 5, 10, 15 mL于两组 50 mL比色管中,每组 3支比色管,其中一组各加入 0.15 g无水 Na_2SO_3 ,另一组不加无水 Na_2SO_3 ,计算回收率见表 5。

表 5 无水 Na_2SO_3 对总磷测定结果的影响

量取标准溶液 体积 /mL	未添加无水 Na_2SO_3 / (mg·L ⁻¹)	添加 0.15 g无水 Na_2SO_3 / (mg·L ⁻¹)	回收率, %	
			未添加无水 Na_2SO_3	添加 0.15 g无水 Na_2SO_3
5.00	21.48	22.39	94.21	98.20
10.00	22.12	22.43	97.02	98.38
15.00	22.30	22.42	97.81	98.33

添加无水 Na_2SO_3 后方法的回收率明显提高,数据的稳定性也好。

2.5 显色温度

改进前方法对温度没有明确的规定,只要求

在室温下操作,所以取混合磷酸盐标准溶液 c 10 mL于 5支比色管中,分别在 20, 25, 30, 35 °C水浴中显色 10 min后测定吸光度值,具体数据见表 6。

表 6 显色温度对钼酸铵法测定总磷结果的影响

显色温度 /°C	总磷理论值 / (mg·L ⁻¹)	测定值 / (mg·L ⁻¹)	回收率, %
20	22.8	21.59	94.70
25	22.8	22.57	99.00
30	22.8	22.46	98.50
35	22.8	22.34	98.00

从表 6可以看出,定 25 °C为本方法的最佳显

色温度比较合适。

2.6 改进后方法的干扰因素

因为循环水的补充水和阻垢缓蚀剂本身容易引入微量的可溶性 SiO_2 , 在试验酸性条件下可以和显色剂钼酸铵形成黄色的硅钼杂多酸, 然后被还原为硅钼兰化合物。硅钼兰最大吸收波长^[4]是 660 nm, 与磷钼兰 710 nm 检测波长的差值达到了 50 nm^[1], 对磷钼兰比色结果的准确性没有干扰。

故进行如下试验: 将循环水样过滤后各取 10 mL 于 6 支比色管中, 分 2 组每组 3 支, 其中一组分别加入 10 mg/L SiO_2 标准溶液 1.00、2.00、3.00 mL, 另一组不加。按照总磷检测的操作步骤

进行操作, 不加 SiO_2 样品的吸光度依次为 0.123、0.125、0.124。加入 SiO_2 标准溶液样品的吸光度依次为 0.125、0.126、0.124。

从对照试验可以看出, 在阻垢缓蚀剂的分析条件下, 可溶性二氧化硅对本方法没有明显干扰, 这也印证了理论上的推测。

2.7 准确度试验

用优化后的分析方法进行试验, 将过滤后的水样各取 10 mL, 分别加入 5 支 50 mL 比色管中, 在 3、4、5 三支比色管中各加入 22.8 mg/L 混合磷酸盐标准溶液 c 0.50、1.00、1.5 mL, 消解显色后测定结果见表 7。

表 7 优化检测方法回收率试验

样品序号	样品测定结果 /mg	加入标准溶液 c 中 PO_4^{3-} 的量 /mg	加标准物质 (PO_4^{3-}) 后的测定结果 /mg	加入标准物质 (PO_4^{3-}) 的检测值 /mg	加入标准物质 (PO_4^{3-}) 的回收率, %
1	0.3521				
2	0.3520				
3		0.0114	0.3632	0.0112	98.24
4		0.0228	0.3746	0.0226	99.12
5		0.0342	0.3858	0.0338	98.83

注: 加入标准物质 (PO_4^{3-}) 的检测值 = 加标准物质 (PO_4^{3-}) 后的测定结果 - 样品测定结果。

从表 7 可以看出, 优化后的分析方法回收率高, 数据稳定, 充分保证了分析结果的准确性。

3 结论

通过采用水浴加热、严格控制消解时间、加入无水亚硫酸钠、控制显色温度等手段, 保证了消解安全。加入无水亚硫酸钠保证了显色反应的充分性。经过一段时间的应用实践, 该方法操作便捷, 容易控制, 灵敏度、准确度高, 没有环境污染。

参考文献

- [1] 刘珍主编. 仪器分析. 北京: 化学工业出版社, 2010: 79-80, 107-108.
- [2] 中国石油化工总公司生产部、发展部. 冷却水分析和试验方法. 北京: 中国石油化工总公司出版社, 1990: 86-88.
- [3] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境出版社, 2006: 244-246.
- [4] 武汉大学主编. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 1988: 454-455.

OPTIMIZATION OF TEST METHOD ABOUT SCALE AND CORROSION INHIBITOR

Jiang Xiyong

(Olefin Plant of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255411)

Abstract To solve the problem of poor reproducibility and stability of detection test data for the scale and corrosion inhibitor, this paper studied the enterprise standard testing methods in depth, confirmed the important implications on test results of digestion method, digestion time, coloring temperature, reductive agent addition as well as some other factors, and optimized the test methods. The optimized test methods are accurate and time-saving, perfect and easy to practice, and is more suitable for the testing of scale and corrosion inhibitor.

Key words total phosphate, digestion, molecular absorption, monitoring