

# 炼油化工企业循环冷却水中磷酸盐的测定方法研究

揭永文<sup>1</sup>,陈总威<sup>2</sup>,林培喜<sup>1</sup>

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

**摘要:**采用 CleverChem200 型全自动间断分析仪微型反应快速测定炼油企业锅炉及循环冷却水中磷酸盐的含量,考察了方法的测量条件。结果表明,在取样量 200  $\mu\text{L}$ ,试剂 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 分别为 90,135,65  $\mu\text{L}$ ,反应时间 7 min 时,磷酸盐浓度在 0.10 ~ 20.0 mg/L 范围内,最大相对标准偏差为 3.3%,最大相对误差为 5.1%,回收率在 106.3% ~ 95.8% 之间。本方法快速,每小时能分析 100 个样品以上,同时样品和试剂的用量少,有效降低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:**全自动间断分析技术;循环冷却水;磷酸盐;分光光度法

中图分类号:TQ 014 文献标识码:A 文章编号:1671 - 3206(2013)09 - 1708 - 04

## Study on determination method of refining and chemical enterprises in circulating cooling water in phosphate

JIE Yong-wen<sup>1</sup>, CHEN Zong-wei<sup>2</sup>, LIN Pei-xi<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Life Science, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

2. Shenzhen Longcheng Industrial Co., Ltd., Shenzhen 518029, China)

**Abstract:** By using the CleverChem200 automatic continuous determination of refinery boiler and cooling water phosphate analyzer micro reaction, the method of measurement conditions. The results show that the sample volume is 200  $\mu\text{L}$ , agent R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> respectively, 90, 135, 65  $\mu\text{L}$ , reaction time 7 min; the concentration of phosphate in 0.10 ~ 20 mg/L range, the maximum relative standard deviation is 3.3%, the maximum relative error is 5.1%, the recovery is 106.3% ~ 95.8%. This method is rapid, every hour can analysis above 100 samples at the same time, sample and reagent consumption, reduce pollution two cost analysis and laboratory analysis, especially suitable for many samples, multiple projects.

**Key words:** automatic analysis of intermittent technology; circulating cooling water; phosphorus; spectrophotometry

全自动间断微型反应分析技术是最近几年快速发展起来的一种全新的自动化程度高、分析速度快、采用微型反应的一门全新的分析技术,其每小时可以完成 100 个以上样品参数的测定,在国内已广泛应用于海水、烟草等领域中氨氮、总磷、磷酸盐、氯化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐、六价铬、挥发酚、硫化物等指标的分析监测。本文采用 CleverChem200 型全自动间断微型反应分析仪直接测定炼油污水中的磷酸盐,取得了良好的效果,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,特别适合于测定参数多、水样多的测定,

其可以有效减少操作岗位技术工人的人数,降低技术工人的劳动强度;由于采用微型反应,化学试剂和样品量都是以微升计算,有效降低了分析成本,同时也减轻了实验室的二次污染,保护了工人工作环境。值得在各行业中推广应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钼酸铵、抗坏血酸、十二烷基硫酸钠、磷酸二氢钾均为分析纯。

CleverChem200 型全自动间断分析仪;721 型分光光度计。

## 1.2 溶液配制

1.2.1 混合显色液 将 17% 硫酸溶液、2.5% 钼酸铵溶液、10% 抗坏血酸溶液和水按 1:1:1:2 (体积比) 混合, 配成 250 mL。此混合溶液需于实验前临时配制。

1.2.2  $R_1$  缓冲溶液 缓慢加入 50 mL 浓盐酸到约 800 mL 的蒸馏水中, 冷却后用蒸馏水定容至 1 000 mL(浓度为 0.6 mol/L)。

1.2.3  $R_2$  钼酸铵溶液 缓慢加入 38.3 mL 37% 的浓盐酸到约 800 mL 的蒸馏水中, 冷却后加入 2.7 g 的四水钼酸铵, 溶解。加入 0.4 g 十二烷基硫酸钠, 小心溶解混匀, 转移到容量瓶中定容至 1 000 mL。保存在用酸冲洗过的塑料瓶中, 在 4 ℃ 条件下避光保存, 可保存 7 d。

1.2.4  $R_3$  抗坏血酸溶液 取 10 g 抗坏血酸于蒸馏水中溶解并定容至 100 mL。储存于棕色瓶, 每日更新这种溶液。

1.2.5 标准溶液 溶解 0.439 3 g 经预干燥 (105 ℃ 干燥 1 h) 的磷酸二氢钾 ( $KH_2PO_4$ ) 于蒸馏水中并稀释至 1 000 mL (1.0 mL = 0.1 mg P)。再稀释成 20.00 mg/L 的标准使用液。

## 1.3 方法原理

全自动间断分析技术与传统的分光光度法在原理上是一样的, 即在酸性条件下, 钼酸氨与正磷酸盐反应生成磷钼酸, 由于抗坏血酸的存在, 立刻被抗坏血酸还原成“钼蓝”, 在 700 nm 处浓度与吸光度成正比。

## 1.4 实验方法

1.4.1 经典分光光度计法 分别吸取磷酸盐标准使用液 0.00, 1.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL 于 50 mL 比色管中, 各加入 10 mL 混合显色液, 加水至 25 mL, 混匀。将比色管置沸水浴中反应 15 min, 定容 50 mL, 测量吸光度, 作工作曲线<sup>[1]</sup>。

取一定量的水样, 加入 10 mL 混合显色液, 加水至 25 mL, 混匀。将比色管置沸水浴中反应 15 min, 定容 50 mL, 测量吸光度, 计算磷的含量。

### 1.4.2 CleverChem200 型全自动间断分析仪法<sup>[1-2]</sup>

(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 ℃), 当出现“嘀——”响声时, 预热和清洗结束, 可以进入下一步工作; (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  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  分别装入特制的试剂盒中, 置于试剂旋转盘中, 记好对应的位置<sup>[1]</sup>; (3) 工作站软件的设置:①测量

条件的设置, 测量条件主要是考察取样量、试剂  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  的加入量、反应时间等; ②工作曲线浓度设置, 标准溶液(磷含量为 20.00 mg/L)稀释倍数分别为 1:1, 1:2, 1:4, 1:10, 1:30, 则对应工作曲线浓度为 20.00, 10.00, 4.00, 2.00, 0.667 mg/L(或根据具体情况改变稀释倍数)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水样的前处理

如果测定总磷, 则需对样品进行前期的消解处理, 将不同形式的磷转化成正磷酸盐进行测量, 再换算成其含量, 如果测定的是正磷酸盐, 则无需对样品进行前处理, 可以直接测定<sup>[1-2]</sup>。

### 2.2 测量条件的设置

测量条件主要是考察取样量、试剂  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  的加入量、反应时间等。其它条件则与经典光度法一致, 样品量可根据样品浓度的大小在 1 ~ 300  $\mu$ L 之间改变, 磷酸盐浓度高的样品, 取样量可适当减少, 反之, 磷酸盐浓度低的样品, 则取样量适当增加, 这样, 可以使吸光度在一个合适的范围, 有效提高测定结果的准确度, 但样品取样量不能超过 300  $\mu$ L, 试剂  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  也可作相应调整, 但总体积不应超过 500  $\mu$ L。通过多次实验, 磷酸盐浓度 < 20.00 mg/L 的水样, 采用表 1 的实验条件可以得到满意的结果。对于磷酸盐浓度高于 20.00 mg/L 的水样, 可以采用设置自动稀释水样的方法达到测定要求。

表 1 测量条件的设置

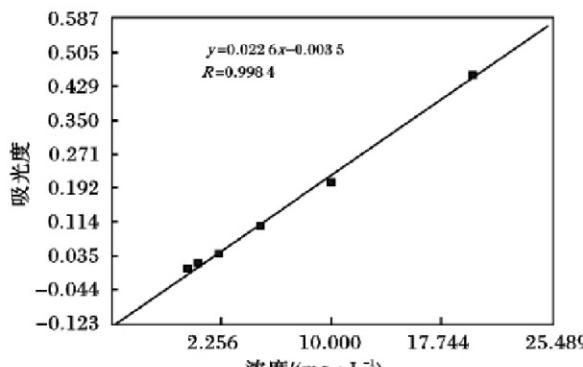
Table 1 The measurement condition settings

样品和试剂名称	加入量 / $\mu$ L	延迟时间 /s	其它测量条件
样品量	200	36	测定波长:700 nm
$R_1$	90	0	测定方法:终点法
$R_2$	130	96	线性:直线
$R_3$	65	300	试剂空白:不使用试剂空白

### 2.3 工作曲线

2.3.1 经典分光光度计法 得到的回归方程为:  
$$Y = 0.035 4 X - 0.030 0, R = 0.997 5.$$

2.3.2 全自动间断微型反应分析技术法 以标准溶液浓度为 20.00 mg/L, 稀释倍数分别为 1:1, 1:2, 1:4, 1:10, 1:30, 则对应工作曲线浓度为 20.00, 10.00, 5.00, 2.00, 0.667 mg/L, 以表 1 的测量条件作图, 得到图 1 的工作曲线, 回归方程为  $Y = 0.022 6 X - 0.003 3$ , 相关系数  $R = 0.998 4$ , 具有良好的线性关系。

图 1 工作曲线  
Fig. 1 Working curve

## 2.4 新方法重现性和准确度实验

不同浓度的含磷酸盐水样,平行测定 6 次,同时与经典分光光度法进行相比较,结果见表 2。

由表 2 可知,在不同浓度下,相对标准偏差和相对误差不同,但都能满足要求,同时,新方法与经典分光光度计法相比,相对标准偏差要小一些,这是因为新方法取样和加入试剂都是全自动的,避免了人为因素造成的误差,所以标准偏差要小一些。

表 2 新方法重现性和准确度

Table 2 Reproducibility and accuracy of the new method

水样磷酸盐浓度 / (mg · L⁻¹)	测定结果 / (mg · L⁻¹)	平均值 / (mg · L⁻¹)	新相对标准偏差 / (mg · L⁻¹)	相对误差 / %	经典法相对标准偏差 / (mg · L⁻¹)
19.87	20.21 19.89 19.87 20.35 20.71 19.41	20.04	2.5	0.81	2.8
1.985	2.101 2.091 1.981 2.109 1.976 1.980	2.039	2.9	2.7	3.5
0.0971	0.1081 0.1010 0.1051 0.0984 0.0978 0.0985	0.1021	3.31	5.1	7.3

## 2.5 新方法回收率

对不同水样做加标回收实验,结果见表 3。

由表 3 可知,浓度在 2.6 ~ 13.5 mg/L 之间,加

标 10.00 mg/L,对应回收率在 106.3% ~ 95.8% 之间,可以满足监测要求。

表 3 新方法的回收实验

Table. 3 Recovery test of the new method

水样名称	新方法结果 / (mg · L⁻¹)	加标量 / (mg · L⁻¹)	加标后结果 / (mg · L⁻¹)	回收率 / %
三催 401	10.443	10.00	20.821	103.8
连重	5.707	10.00	15.962	102.6
二催	13.489	10.00	23.391	99.0
CFB1 <sup>#</sup>	3.361	10.00	13.392	100.3
CFB2 <sup>#</sup>	2.636	10.00	12.218	95.8
制氢	11.687	10.00	22.321	106.3
四催 401A	2.916	10.00	13.360	104.4
E3001	8.949	10.00	19.236	102.8
E3201	12.067	10.00	21.872	98.05

## 2.6 两种测量方法的比较

全自动间断微型反应分析技术与经典光度法对炼油化工企业循环冷却水的测量结果见表 4。

由表 4 可知,对于不同取样口的水样,两种测量

结果的差值与经典光度法比值在 -4.2% ~ 2.1% 之间,所以,全自动间断微型反应分析技术可以替代经典光度法用于炼油化工企业循环冷却水磷酸盐的测定。

**表 4 两种测量方法的比较**  
**Table. 4 Comparison of two measurement methods**

水样名称	全自动微型反应法/(mg·L <sup>-1</sup> )	经典光度法/(mg·L <sup>-1</sup> )	差值/(mg·L <sup>-1</sup> )	差值与经典光度法的比值/%
连重	9.590 7	10.19	-0.60	-5.9
二催	10.920 9	11.37	-0.45	-3.9
CFB1 <sup>#</sup>	4.894 8	5.00	-0.10	-2.0
CFB2 <sup>#</sup>	4.121 3	4.24	-0.12	-2.8
制氢	7.937 1	8.29	-0.35	-4.2
四催 401A	6.480 5	6.36	0.12	1.9
四催 401B	11.953 2	11.67	0.28	2.4
E-212B	26.344 9	25.65	0.69	2.7
E-212D	15.809 1	16.04	-0.23	-1.4
三催 403	7.485 7	7.67	-0.18	-2.3
1 <sup>#</sup> 焦化	26.148 8	25.51	0.64	-2.5
2 <sup>#</sup> 焦化	18.631 9	19.25	-0.62	-3.2
E3001	8.121 5	8.34	-0.22	-2.6
E3201	10.730 2	10.49	0.24	-2.4
三催 401	13.738 4	13.85	-0.11	-0.8
三催 402	8.298 1	8.13	0.17	2.1
三催 501	8.426 5	8.62	-0.19	-2.2

### 3 结论

(1) CleverChem200 型全自动间断分析仪具有分析速度快、水样、试剂用量少,有效降低分析成本、减少实验室二次污染等优点。

(2) CleverChem200 型全自动间断分析仪应用于炼油化工企业循环冷却水磷酸盐的测定,其回收率在 106.3% ~ 95.8% 之间,与经典光度分析法基本一致,能满足水质监测的要求。

(上接第 1707 页)

#### 参考文献:

- [1] 张榆. SBS 改性沥青掺量测试及加工质量评价 [D]. 西安:长安大学,2012.
- [2] Yetkin Yildirim. Polymer modified asphalt binders [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21:66-72.
- [3] Cortizo M S, Larsen D O, Bianchetto H, et al. Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts [J]. Polym Degrad Stab, 2004, 86: 275-282.
- [4] 耿九光. 沥青老化机理及再生技术研究 [D]. 西安:长安大学,2009.
- [5] 刘登武. 原材料参数对 SBS 改性沥青指标的影响及 SBS 剂量针入度法测试技术研究 [D]. 西安:长安大学,2011.
- [6] 武建民,张雪林,陈忠达,等. 改性沥青中 SBS 剂量检测方法 [J]. 交通运输工程学报,2012,12(3):1-8.
- [7] 李炜光,周巧英,李强,等. SBS 测试方法及机理研究 [J]. 石油沥青,2010,24(5):1-5.
- [8] 陈栋,李季,黄燕山,等. 胶质和沥青质对原油流动性影响的红外光谱研究 [J]. 应用化工,2010,39(7): 1100-1104.
- [9] 柯以侃,董慧茹. 分析化学手册:第三分册 光谱分析 [M]. 北京:化学工业出版社,1998.

#### 参考文献:

- [1] 郝志明,周文俊,肖艳萍. 冷冻鱼糜及制品中磷酸盐测定的研究 [J]. 现代食品科技, 2011, 27 (12): 1542-1546.
- [2] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002.