

分析与监测

常用的铁离子含量分析方法探讨

程芳婷¹, 罗细珍², 孙立忠³

(1. 江苏联合职业技术学院连云港中医药分院, 江苏 连云港 222006;

2. 徐州华润电力有限公司, 江苏 徐州 221142; 3. 江苏核电公司, 江苏 连云港 222042)

[摘要] 通过分析探讨磺基水杨酸分光光度法、1, 10- 菲罗啉分光光度法、EDTA 配位滴定法测定铁离子含量的测定范围及方法特点, 并结合发电厂各种水、汽的运行指标及实际水质情况, 得出了各种水、汽适用的分析方法。对发电厂化学监督或环境监测具有一定的参考意义。

[关键词] 铁离子; 磺基水杨酸分光光度法; 1, 10- 菲罗啉分光光度法; EDTA 配位滴定法

[中图分类号] TM621.8; TU991.21 [文献标识码] A [文章编号] 1005- 829X(2007)01- 0061- 03

Discussion of common methods for the determination of iron

Cheng Fangting¹, Luo Xizhen², Sun Lizhong³

(1. Jiangsu Union Technical Institute of Traditional Chinese Medicine, Lianyungang 222006, China;

2. China Resources(Xuzhou) Electric Power Co., Ltd., Xuzhou 221142, China;

3. Jiangsu Nuclear Power Corporation, Lianyungang 222042, China)

Abstract: The determination of iron by sulfosalicylic acid spectrophotometry or 1, 10- phenanthroline spectrophotometry or EDTA coordinate titration is analyzed and discussed. Combined with the standard and operating conditions of all water and steam in power plants, a right method for the determination of iron is deduced. It is significant to the improvement of chemical control and environmental monitoring.

Key words: iron ion; sulfosalicylic acid spectrophotometry; 1, 10 - phenanthroline spectrophotometry; EDTA coordinate titration

在火力发电厂热力设备中工作的水、汽包括原水、给水、化学补给水、锅炉水、排污水、凝结水、疏水、冷却水、各种废水、饱和蒸汽、过热蒸汽等^[1]。各种水、汽的温度和压力有较大的差别, 工作的环境和介质明显不同, 虽然从材料选择、运行条件调整、水质处理等各方面进行了及时的监督和调整。但是, 各热力设备均会不可避免地受到不同程度的腐蚀^[2]。各种热力设备的材质基本上为奥氏体钢, 其腐蚀产

物主要为 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等, 若不及时排除, 将会在热力设备上沉积, 导致热力设备传热不良并使沉积物下金属壁温升高和锅炉水蒸发浓缩, 从而产生更为严重的腐蚀^[1]。为了及时准确地判断各设备内部的腐蚀情况, 以便及时调整运行工况, 将腐蚀减小到最低程度, 从而保证设备安全经济运行, 必须及时准确地分析出各水、汽中的含铁量。因此各水、汽的铁离子含量分析显得尤为重要。

removal of hydrophobic chlorinated compounds from aqueous-solutions[J]. Wat. Res., 1986, 20(9): 1 161.

[18] Glembofskii V A, Klassen V I, Plaksin I N. Flotation[M]. New York: Primary Sources, 1972: 45.

[19] Fortz L K, Carter K N, Wilson D J. Removal of refractory organics by aeration 7. Solvent sublation of indene and aldrin[J]. Sep. Sci. Technol., 1986, 21(1): 57.

[20] Adamson A W. Physical Chemistry Surface[M]. 3rd ed. New York: Wiley- Interscience, 1976: 67.

[21] Leja J. Surface Chemistry of Froth Flotation[M]. New York: Plenum, 1982: 277.

[22] Ben-Naim A. Hydrophobic Interactions[M]. New York: Plenum, 1980: 120.

(未完待续)

[作者简介] 吕玉娟(1971—), 2001年毕业于中山大学, 博士学位, 副教授, E-mail: yjlvszu.edu.cn.

[收稿日期] 2006 - 09 - 15(修改稿)

1 水、汽的铁离子含量控制指标

锅炉的工作压力不同,功率不同,对水质的要求也不同。在一般情况下,其压力越高,功率越大,对水质的要求也越高。根据中华人民共和国国家标准 GB/T 12145—1999《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》之规定,300 MW 及以上发电机组在正常运行时各水、汽含铁量指标如表 1 所示^[3]。

表 1 300 MW 及以上发电机组正常运行时各水、汽含铁质量浓度指标 $\mu\text{g/L}$

给水	化学补给水	锅炉水	凝结水	疏水	饱和蒸汽	过热蒸汽
20	20	以保证蒸汽品质	8	50	20	20

在设备停运后,不可避免地有氧化腐蚀发生,所以在系统启动前,需用大量化学补给水进行冲洗,当其锅炉水铁离子 $200 \mu\text{g/L}$ 、给水铁离子 $200 \mu\text{g/L}$ 、凝结水铁离子 $1000 \mu\text{g/L}$ 时,才能回收,进行热态冲洗。热态冲洗时,当其锅炉水铁离子 $200 \mu\text{g/L}$ 、给水铁离子 $200 \mu\text{g/L}$ 、凝结水铁离子 $1000 \mu\text{g/L}$ 时,才能点火,否则,应进行整炉换水,直到合格为止。此外,当锅炉酸洗时,其铁离子可达几千甚至上万 mg/L 。

2 火力发电厂常用的铁离子含量分析方法

铁为过渡金属元素, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe 中均含有空的轨道,容易接受孤对电子形成多种配位化合物^[4],其分析方法较多。下面介绍几种常用的分析方法。

2.1 磺基水杨酸分光光度法

将试样中的 Fe^{2+} 用过硫酸铵氧化为 Fe^{3+} , 在 pH 为 9~11 的条件下, Fe^{3+} 与磺基水杨酸生成黄色络合物。此络合物最大吸收波长为 425 nm , 测定范围为 $50\sim500 \mu\text{g/L}$, 测定结果为水样中的全铁^[5]。

2.2 1, 10- 菲罗啉分光光度法

水样先用酸煮沸,使各种形态的铁完全溶解成离子态,然后将 Fe^{3+} 用盐酸羟胺还原为 Fe^{2+} , 在 pH 为 4~5 的条件下, Fe^{2+} 和 1, 10- 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 510 nm , 测定范围为 $5\sim200 \mu\text{g/L}$, 测定结果为水样中的全铁^[5]。

2.3 EDTA 配位滴定法

在水样中加酸,使其中各种形态的铁全部溶解,并将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 用氨水调节 pH 至 2 左右,用 5% 磺基水杨酸作指示剂, EDTA 为滴定液, 滴定至溶液紫红色消失而呈淡黄色为滴定终点, 根据 EDTA 溶液的浓度和体积计算样品中的全铁含量。测定适宜范围为 $5\sim20 \text{ mg/L}$ ^[6]。

3 分析探讨

3.1 磺基水杨酸分光光度法

(1) 磺基水杨酸分光光度法测定铁离子时, 加入试剂少, 干扰因素少, 操作简单, 重现性好, 本方法发色快, 能够快速测定铁离子含量; (2) 当水样有颜色时, 可以适当增加过硫酸铵的加入量, 并通过空白试验扣除过硫酸铵的含铁量, 以消除其对测定结果的影响; (3) 火电厂一般都进行锅炉内磷酸盐阻垢处理, 而磷酸盐对本方法测定无干扰。本方法的测定范围为 $50\sim500 \mu\text{g/L}$, 当样品中铁质量浓度大于 $500 \mu\text{g/L}$ 时, 可以通过样品稀释进行测定。因此本方法适用于系统冲洗时给水、锅炉水、凝结水的测定。但是当铁质量浓度小于 $50 \mu\text{g/L}$ 时, 则不能发色, 须改用 1, 10- 菲罗啉分光光度法测定, 否则将会得到错误的分析结果; (4) 本方法采用浓氨水调节 pH, 因氨水易挥发, 应注意浓度是否可靠, 当氨水浓度低时, 应适当多加氨水, 确保 pH 达 9~11, 以保证显色正常; (5) 因水样易被污染, 在使用取样瓶、烧杯、比色管等玻璃器皿前, 均应用优级纯盐酸溶液 (1+1) 煮洗, 再用高纯水清洗三次, 以保证样品的代表性; (6) 系统冲洗时, 样品中的铁以各种形态存在, 为保证样品中各种形态的铁转化为溶解状态, 在取样瓶中加入优级纯浓盐酸 1 mL 后直接取样, 取样时切勿溢流。

3.2 1, 10- 菲罗啉分光光度法

(1) 1, 10- 菲罗啉分光光度法测定铁离子时, 外界影响因素较多, 所需试剂较多, 操作繁琐, 重现性较磺基水杨酸分光光度法差, 铁质量浓度小于 $10 \mu\text{g/L}$ 时, 精密度为 10%~30%, 铁质量浓度为 $10\sim200 \mu\text{g/L}$ 时, 精密度在 10% 以内, 其测定范围为 $5\sim200 \mu\text{g/L}$ 。但是考虑到正常运行时给水、化学补给水、凝结水、饱和蒸汽、过热蒸汽、疏水、锅炉水及原水的含铁质量浓度一般小于 $20 \mu\text{g/L}$, 磺基水杨酸分光光度法已不能正确反映样品的实际情况, 所以, 本方法适用于正常运行时给水、化学补给水、凝结水、饱和蒸汽、过热蒸汽、疏水、锅炉水及原水中铁含量的测定。因电厂锅炉水中加入磷酸盐进行阻垢处理, 大量的磷酸盐对测定产生干扰, 可加入柠檬酸盐和对苯二酚加以消除; (2) 本方法使用 100 mm 长比色皿, 操作时应轻轻捏取其中间部分, 以避免其变形或破裂。因水样易被污染, 在使用取样瓶、烧杯、容量瓶等玻璃器皿前, 均应用优级纯盐酸溶液 (1+1) 浸泡, 再用高纯水充分冲洗干净, 以保证样品的代表性; (3) 为保证样品中各种形态的铁转化为溶解状态,

在取样瓶中加入优级纯浓盐酸 1 mL 直接取样, 取样时切勿溢流; (4) 本方法适宜 pH 范围窄 (pH 为 4~5), 在调整 pH 时, 为了避免氨水过量 (即刚果红试纸变成红色), 可以先加入 0.8 mL 浓氨水, 然后用 (1+1) 氨水逐滴调节, 若氨水过量, 可以用 (1+4) 盐酸进行回调。

3.3 EDTA 配位滴定法

(1) EDTA 配位滴定法需用仪器简单, 加入试剂少, 测定速度快, 适用于现场快速测定; (2) 样品中悬浮颗粒物或有机物对本方法无干扰, 当样品含悬浮颗粒物或有机物含量多时, 应适当增加酸量进行消解, 消解过程中要防止暴沸或蒸干, 否则将会使测定结果偏低; (3) 本方法适宜 pH 为 1.5~2.0, 既可排除重金属离子的干扰, 又适宜于磺基水杨酸指示终点, 测定时要严格控制溶液的 pH, 否则, pH 过低使滴定终点不敏锐, pH 过高将产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而影响滴定; (4) 本方法测定范围为 5~20 mg/L, 适用于电厂锅炉酸洗液、大修时垢或腐蚀产物、化学除盐车间废水中铁的测定, 同时也适用于炼铁、矿山、电镀等废水中铁的测定, 当测定垢或腐蚀产物中铁含量时, 其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等可以通过调节 pH 至 1.5~2.0, 消除其干扰。而 Cu^{2+} 则一起被滴定, 可以先计算出铜铁的总量, 然后用双环己酮草酰二脲分光光度法测定铜的含量, 从而计算出铁的含量; (5) 因铁离子与 EDTA 络合作用较慢, 滴定时试液温度应保持在 60 左右, 接近滴定终点时应缓慢滴定, 并剧烈振摇, 加速其反应, 否则将导致测定结果偏高。

3.4 其他

铁离子含量测定方法除了以上三种外, 还有原

子吸收法、4, 7-二苯基-1, 10-菲罗啉光度法等, 考虑到设备及电厂水质的特点, 一般很少采用。

总之, 铁离子含量分析方法较多, 每种方法均有其特点, 考虑到发电厂各种水、汽的实际水质情况及发电厂必须及时准确的提出数据, 并依据分析结果果断进行运行工况的调整, 从而达到安全经济运行的目的, 各电厂基本上使用上文提出的三种测定方法。即正常运行时采用 1, 10-菲罗啉分光光度法分析给水、化学补给水、凝结水、饱和蒸汽、过热蒸汽、疏水、锅炉水及原水的含铁量; 锅炉启动前进行冲洗时, 采用磺基水杨酸分光光度法分析给水、锅炉水、凝结水的含铁量; 锅炉酸洗或进行垢和腐蚀产物成分分析时, 采用 EDTA 配位滴定法测定含铁量。

[参考文献]

- [1] 李培元, 钱达中, 王蒙聚. 锅炉水处理[M]. 湖北: 湖北科学技术出版社, 1999: 190-296.
- [2] 王杏卿. 热力设备的腐蚀及防护[M]. 北京: 水利电力出版社, 1998: 153-259.
- [3] GB/T 12145—1999, 火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量[S].
- [4] 黄南珍. 无机化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003: 244-246.
- [5] 西安热工研究院. 火力发电厂水汽试验方法标准规程汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 172-198.
- [6] 国家环保总局. 水和废水检测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 182-184.

[作者简介] 程芳婷(1971—), 1994年毕业于长沙电力学院, 讲师。
电话: 0518-2112793, E-mail: shuxinkuan@163.com.

[收稿日期] 2006-08-06(修改稿)

·简 讯·

南京突发性污染应急水处理技术通过鉴定

由南京市自来水公司与河海大学共同完成的“南京长江水源突发性污染应急处理技术应用研究”项目, 日前通过了江苏省建设厅组织的项目成果鉴定。参与鉴定的专家一致认为: 南京自来水公司与河海大学完成的这一成果总体水平达到国际先进水平。

南京市自来水公司和河海大学合作完成的“南京长江水源突发性污染应急处理技术应用研究”项目首次对南京长江水源地上游和长江南京段的污染源进行了系统调研, 对水源地可能遭受的水污染进行了预测, 提出了南京长江水源地突发性污染可能发生的主要污染物, 并结合南京市自来水公司 5 个水厂不同的水处理工艺条件, 分别构建了应急技术平台。南京突发性污染应急水处理技术具有先进性、创新性、实用性和可操作性, 为南京市安全供水及突发水污染应急处理提供了技术支撑, 具有示范作用和推广价值。

(本刊通讯员沈镇平供稿)