

① 535-538

电厂锅炉供水中联氨的在线监测

赵 瑞, 刘晓军, 张秀琦, 武亚艳

(西北大学 分析科学研究所, 陕西 西安 710069)

TM621.2

摘要:在酸性条件下,以联氨与对二甲氨基苯甲醛反应,生成在458 nm处有强吸收的物质,从而建立了联氨的连续流动和停流自动在线监测方法。连续流动可用于联氨的在线实时监测,而停流方法可用于其他情况。用一蓝光二极管代替通常的光源,在低显色剂浓度和低流速的实验条件下,其自动在线监测的吸光度与联氨浓度在 $5\sim 1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系,检出下限为 $2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词:在线监测;联氨;分光光度法;蓝光二极管

中图分类号:O657.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(1999)06-0535-04

锅炉 供水 发电厂

联氨是各种大型电厂锅炉循环用水的化学除氧剂,并越来越多地应用于航天、化工、制药等领域。因为水中溶解氧的存在是造成钢铁设备(主要是管路设备)腐蚀最主要的原因,故经联氨处理过的水中联氨的存在与否以及存在多少是衡量水中溶解氧是否除尽的标志。然而,联氨本身又是一种有毒物质,过量地加入会给环境带来污染。因此,研究一种简单的在线联氨监测方法监测联氨的含量,并以此控制其加入量,这对保证设备的使用寿命以及防止污染具有十分重要的意义。

联氨的检测方法较多,有分光光度法^[1,2,5,7],电化学分析法^[3]、化学滴定法^[4]、液相色谱法^[3]和化学发光法^[6]等。但是,这些方法都属于静态(离线)分析方法,不能快速准确地即时监测出联氨浓度以控制联氨的投放量。国内一直使用的电化学监测仪,虽可实现在线监测,但体积庞大,价格昂贵,同时由于电极极易污染使校正周期变短,使用不便。将FI(Flow Injection)技术^[5]用于联氨自动化监测国内已有不少报道,但由于进样阀长期连续使用的磨损,使其在应用上受到一定限制。本文根据Watt和Chrisp等人的工作^[1,2,5,6,7],利用联氨与对二甲氨基苯甲醛反应,研究建立了一种新的基于连续流动和停流技术的联氨在线监测方法。由于采用低浓度的显色剂和低流速($1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$),一方面可以使成本大大降

低,另一方面可以避免流动注射法中注射低浓度样品时,因显色剂被稀释而产生的负吸收现象。使用连续流动方法可对样品进行实时在线分析,而停流技术虽不能实时监测,但可进一步降低试剂用量并使响应信号增大。联氨浓度在 $5\sim 1\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内呈良好的线性关系,检出下限可达 $2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本法仪器管路简单,重现性好,稳定性好,并且成本低廉。用于电厂锅炉供水中联氨的在线监测,与静态测量结果相同。标准样品的测定回收率为95%~105%。同时,可为联氨的投放装置提供反馈信号,使联氨的投放量得到控制。

1 实验部分

1.1 仪器

IFIS-B型智能流动注射进样器(西安瑞科数字设备公司);752-C紫外可见分光光度计(上海第三分析仪器厂);蓝光二极管光源装置(自制);直径2 mm,光程10 mm自制流通池;Type-3066笔录式记录仪(四川仪表四厂)。

1.2 试剂

盐酸联氨,分析纯(北京化工四厂);甲醇,对二甲氨基苯甲醛,分析纯(西安化学试剂厂)。联氨标准溶液的配制:准确称取0.3275 g盐酸联氨,溶解后

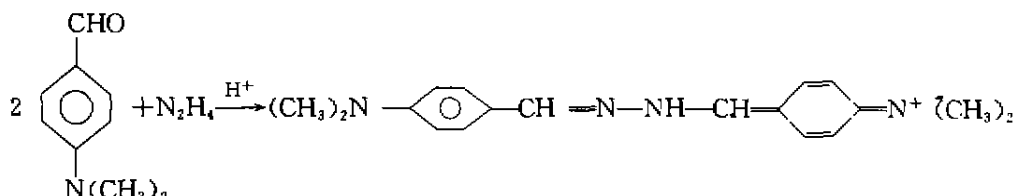
收稿日期:1999-02-10

基金项目:留学回国人员基金资助项目(外教司留[1995]354号《通知》)

作者简介:赵 瑞(1955-),男,陕西米脂人,西北大学副教授,从事分析化学研究。

移入 100 mL 容量瓶定容,得到 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联氨储备液,保存期为一个月。

标准溶液利用逐次稀释法,当天配制,当天使用。显色溶液配制:称取 16.000 g 对二甲胺基苯甲醛,溶于 100 mL 甲醇中,用 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液稀释至 500 mL,避光保存。使用时,定量移出,



1.4 实验装置及联氨的在线监测过程

图 1 表示了联氨在线监测的实验装置,其监测过程如下所述。

1.4.1 连续流动在线监测(方法 1) 依照图 1 连好仪器管路,打开仪器。待仪器稳定后,先用二次去离子水调零。待记录仪基线走稳后,将准确配制的不同浓度的联氨标准溶液接入管路,记录样品的校正曲线(如图 2 所示)。

该校正曲线可两周校正一次。此后,将管路与样品接通,即可得到联氨的连续在线实时监测曲线(见图 2)。

1.4.2 停流分析(方法 2) 对于不需要实时连续监测的场合,可利用停流技术进行间隔分析。由于停流技术增加了反应时间,待反应到达平衡以后(3 min),测其信号,其吸光度数值明显变大(见图 2)。具体做法是:在在线检测的基础上,待信号稳定之后,停止蠕动泵,3 min 便可得到稳定的输出信号。

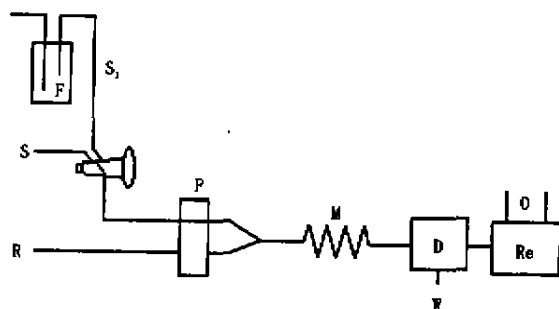


图 1 联氨在线检测装置示意图

Fig. 1 Illustration of experiment equipment of on-line monitoring hydrazine

F 过滤器(filter), S_1 联氨样品(hydrazine sample), S 联氨标准(hydrazine standard), R 显色剂(coloured reagent), P 蠕动泵(pump), M 混合管(mixed tube), D 检测器(detector), W 废液(waste), Re 记录仪(recorder), O 信号输出(signal output)

稀释 4 倍。水为二次去离子水,使用前通氮除氧。

1.3 基本反应

在酸性介质中,联氨与对二甲胺基苯甲醛反应,生成醌式结构的黄色对二甲氨基联氨,在 458 nm 处有强吸收。其化学反应方程式为^[3]:

2 结果与讨论

2.1 化学反应的动力学性质

联氨与对二甲胺基苯甲醛的反应在静态条件下约需要 10 min。在方法 1 中利用 FIA 非平衡体系的检测手段,当样品流从开始进入流通池 1 min 后即可获得稳定的信号平台(见图 2)。同时,当采用停流技术(方法 2)时,由于样品与试剂的逆流混合,使显色反应的速度加快,约 3 min 后,反应达到平衡并得到稳定的信号平台。这两种方法适于不同的需要。

2.2 条件优化实验

2.2.1 管路长度及流速的影响 实验表明,当流速小于 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,管路中容易附着上小的气泡,从而对测定产生影响,泵速过快,试剂消耗量较大,实验选择流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,在保持流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,混合管路长度 120 cm 为佳。管路过长时,出峰太慢;管路过短,溶液得不到充分混合,反应时间也较短,信号较弱。在选择泵速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,混合管路长度为 120 cm 的条件下,联氨浓度在 $5 \sim 1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系。

2.2.2 介质及试剂 联氨与对二甲胺基苯甲醛反应,受酸度和对二甲胺基苯甲醛加入量影响较大。调整酸度,加入适量的对二甲胺基苯甲醛可提高分析方法的灵敏度。以 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联氨溶液为样品进行实验,得到在不同酸度,不同显色剂的条件下吸光度值,其关系如图 3 和图 4。在较强信号和较少试剂用量的原则下,本实验选择硫酸的浓度为 $0.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,显色剂浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

实验证明,在对二甲胺基苯甲醛的酸性溶液中,加入适量的甲醇,不仅能改善对二甲胺基苯甲醛在水中的溶解性能,而且还能有效地减小实验中的噪声。在该实验中,选择甲醇浓度为 $50 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

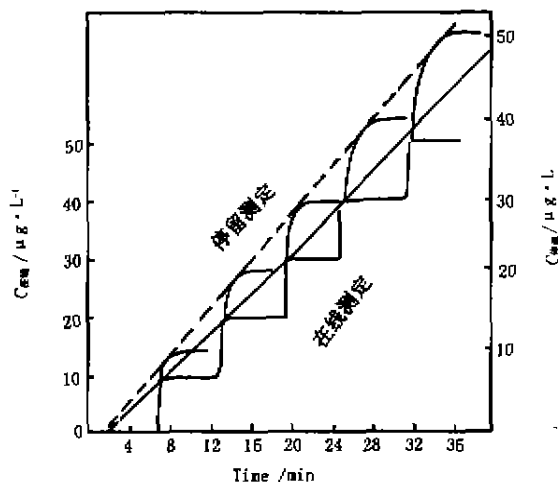


图 2 联氨在线和停流检测记录曲线

Fig 2 The curve of on-line and stop-flow monitoring hydrazine

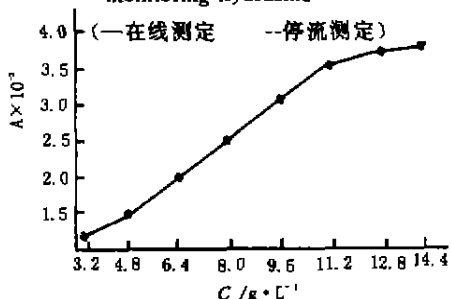


图 3 显色剂浓度对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of concentration of DAB on the absorbency

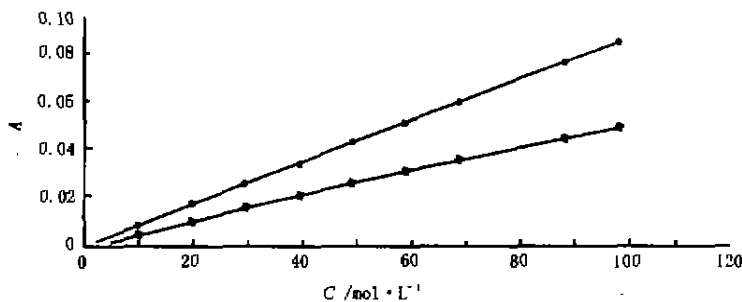


图 5 联氨浓度和吸光度的线性关系

Fig. 5 Linearity between the concentration of hydrazine and the absorbency

— 在线测定 — 停流测定

在 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内取 4 个样品, 做回收率实验, 其回收率为 $95 \sim 105\%$ 。结果见表 1。

表 1 样品测定结果

Tab. 1 Analytical results of samples

样品号	测定液浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	加入标准量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	测得总量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%
1	10	20	29	95.0
2	30	40	71	102.5
3	50	30	81	103.3
4	70	40	112	105.0

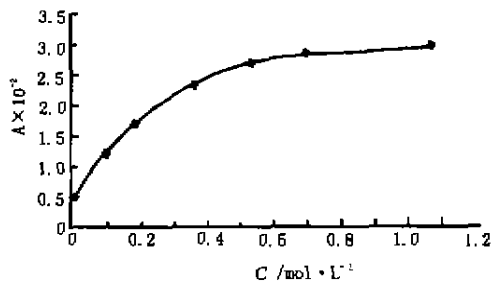


图 4 酸浓度对吸光度的影响

Fig. 4 Effect of concentration of H_2SO_4 on the absorbency

2.3 显色剂稳定性实验

实验表明, 该显色体系非常稳定, 配制好以后, 连续使用一个月, 测定的标样吸光度数值无变化。

2.4 标准曲线及样品测定

在选择实验条件下, 动态在线连续监测(方法 1)的线性范围为 $5 \sim 1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 回归方程为: $C = 0.154\,9 + 0.517\,9 \times A$, 相关系数为 0.999 8; 停流分析(方法 2)的回归方程为 $C = -0.530\,5 + 0.890\,0 \times A$, 相关系数为 0.999 8。

在 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内测定标准曲线如图 5 所示。

2.5 结论

在线分析是现代分析发展的一个方向,实验证明,该法能够做到联氨的微量、快速分析,克服了以往离线分析的种种缺陷,同时,它也弥补了流动注射

方法中流通阀因受酸的腐蚀而易损坏的缺点,为实现电厂锅炉用水分析的自动化和连续化提供条件,并可利用监测信号直接控制联氨的加入量。

参考文献:

- [1] Watt G W., Chrisp J D. A spectrophotometric method for the determination of hydrazine[J]. Anal Chem, 1952, 24: 2 006-2 008.
- [2] Herbert M J, Allan S Y. Determination of methyhydra[J]. Anal Chem, 1954, 26: 1 960-1 963.
- [3] Ravichandran K, Richard P B. Liquid chromatographic determination of hydrazine with electrochemically pretreated glassy carbon electrode[J]. Anal Chem, 1983, 55: 1 782-1 786.
- [4] Müllela S P, Khemdelwal B L. Investigation of colour reaction of phenols with the MBTH reagent[J]. Mikrochim Acta, 1977, (3-4): 245-248.
- [5] Basson W D, Van Staden J F. Low-level determination of hydrazine in boiler feed water with an unsegmented high-speed continuous-flow system[J]. Analyst, 1978, 103: 998-1 001.
- [6] 吴远远, 赵芳, 耿征, 等. 空气中肼的流动注射化学发光分析[J]. 分析化学, 1997, 25(3): 263-26.
- [7] 孙宏, 姜维功, 杨清平, 等. 对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定水中肼[J]. 环境化学, 1995, 16(1): 74-77.

(编辑 时亚丽)

Automated on-line monitoring hydrazine in boiler feed water of power plants

ZHAO Rui, LIU Xiao-jun, ZHANG Xiu-qi, WU Ya-yan

(Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Hydrazine reacts with 4-dimethylaminobenzaldehyde in acidic condition to give a compound which is characterized by a absorbency maximum 458 nm. The automatic system of continuous flow and stop flow for monitoring hydrazine in boiler feed water of power plants was investigated. Continuous flow system was used for real time monitoring of hydrazine and the stop flow system was used for other case. A blue color diode was used to take place of normal light source. The detection limit is 2 $\mu\text{g/L}$, and the linear range of monitoring is 5 ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$. The system not only used to automate on-line monitoring hydrazine in boiler feed water of power plants but also can be used to control the adding quantity of hydrazine.

Key words: hydrazine; on-line monitoring; spectrophotometry