

电位滴定法在循环水水质检测中的应用

周柳, 阎振兴, 严嘉理, 张涛*

(珠海醋酸纤维有限公司, 广东 珠海 519000)

摘要 电位滴定法较传统的手工滴定具有灵敏度高、精确度高、自动化程度高等优点, 本文利用卡氏万通 905 型自动电位滴定仪, 开发了一种循环水水质 pH 值、总碱度、氯离子含量、总硬度四大检测项目一站式检测方法, 可自动测量被测体系电位的变化突越, 更快速和精确地找到滴定终点, 测试结果准确性及稳定性均更好, 实现同一杯样品中自动快速测量多个检测项目, 测量时间由半小时以上缩短为十分钟以内, 极大地提高了测量效率。

关键词 电位滴定法; 工业循环水; 水质检测

中图分类号: X82

文献标识码: A

文章编号: 2097-3365(2023)11-0058-03

随着我国工业的蓬勃发展, 工业用水量不断攀升, 其中工业循环水约占工业用水量的 70%~80%^[1], 循环水节约了大量的水资源, 但也伴随着管道的腐蚀、结垢等问题, 工业上常通过加入阻垢缓蚀的药剂来缓解此问题, 补充的药剂含量一般由循环水水质及运行时的药剂浓度确定, 掌握循环水的水质是确保其正常运行的基础。循环水水质常见检测指标包括 pH 值、总碱度、氯离子含量、总硬度及浊度等。

随着时代的快速发展, 实验室需满足循环水各类指标快速准确的检测需求。以往各类指标逐项检测、传统的手工滴定方法难以满足水质快速的检测需要, 而电位滴定法较传统的手工滴定具有灵敏度高、精确度高、自动化程度高等优点, 其原理是依据能斯特方程, 滴定过程中指示电极电位会随被测物质浓度变化而变化, 而参比电极的电位始终恒定, 可根据达到滴定终点前指示电极电位的急剧变化自动判断滴定终点。采用电位滴定法进行循环水水质分析, 可以实现同一杯样品中连续测定循环水不同的检测项目, 还可以全自动完成滴定过程, 自动报告检测结果, 使整个实验过程具有可追溯性。

本文利用卡氏万通 905 型自动电位滴定仪, 开发了一种循环水水质 pH 值、总碱度、氯离子含量、总硬度四大检测项目一站式检测方法, 可自动测量被测体系电位的变化突越, 更快速和精确地找到滴定终点, 并自动计算和统计结果, 便于及时、准确地了解水质状况, 提高循环水水质检测的质量和效率, 确保生产稳定运行。

1 检测项目

1.1 pH 值及总碱度的测定

酸碱度描述的是水溶液的酸碱性强弱程度, 用符号 pH 来表示, 其定义为 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, pH 值是常规且最重要的水质参数之一, $\text{pH} = 7$ 的水溶液呈中性, $\text{pH} < 7$ 则显酸性, $\text{pH} > 7$ 则显碱性。实际生产过程中, 需准确测量循环水水样的 pH 值, 便于及时调整与控制加药量。pH 值常用 pH 电极测得, 玻璃电极是目前 pH 电极中使用最为广泛的电极, 其原理是电极上的敏感膜与 H^+ 进行离子交换形成电位差, 通过电位差算出其对应的 pH 值, 具有操作简单, 响应快速, 测试准确等优点。

循环水水样中通常含有一定量的碱性阴离子, 如碳酸根和氢氧根, 将水质控制在一定的碱度范围, 可以抑制水中的硅酸盐水解。当 pH 过低时, 呈现酸性, 金属表面的保护膜破坏, 高温下水对金属的腐蚀加剧; 当 pH 过高, 容易引起碱性腐蚀和应力腐蚀, 故循环水的 pH 值有特定的控制要求。用盐酸滴定样品 pH 值至 4.3, 可计算出循环水的总碱度。

利用卡氏万通 905 型自动电位滴定仪, 选择复合 pH 玻璃电极指示体系中的 pH 值, 仪器自动加入盐酸滴定剂, 滴定至 pH 值 4.3, 计算出循环水的 pH 及总碱度。

1.2 氯离子含量的测定

在循环水系统中, 氯离子的存在可能源自多个方面, 包括水源中的氯化物、水处理剂的使用以及循环水中的回收和循环过程。氯离子具有腐蚀性, 氯离子的高浓度可能对循环水系统的稳定性和运行效果产生负面影响。当其浓度持续高于 1000mg/L 时, 氯离子

*本文通讯作者, E-mail: zhangt@zcfcc.com。

会穿透管道表面的膜层,加速腐蚀而损坏管道,增加装置的维护费用,甚至影响循环水系统的安全稳定生产^[2],准确检测循环水中的氯离子含量对循环水系统的稳定性和运行效果具有重要意义。

氯离子的含量通常采用硝酸银滴定法进行检测,采用传统的硝酸银滴定法时,白色的氯化银沉淀对肉眼判断滴定终点造成很大干扰,实验结果依赖于操作人员的程度较大,测定结果不稳定。相比之下,电位滴定法有明显优势,测试过程中无需添加具有一定毒性的铬酸钾类指示剂,而是直接利用其电位突跃的最大值判定其滴定终点^[3],该方法不受水质本身颜色、浊度的影响,同时可避免人为因素判断滴定终点时造成的误差,检测过程的准确性和精密度均很高。

利用卡氏万通 905 型自动电位滴定仪,选择复合银环电极指示电位突跃的最大值判定其滴定终点,硝酸调节体系的 pH 值至 3-5,用 AgNO_3 滴定至终点,计算出循环水的氯离子含量。

1.3 总硬度的测定

总硬度是否符合标准是水质检测的一个重要参考数据,它主要反映的是水中钙镁离子的含量。水质总硬度超标是形成水垢的主要因素,钙镁离子会与水中的阴离子结合生成水垢,不仅会降低管道的换热效率,而且会造成管道腐蚀^[4]。通过准确地测定水质总硬度,及时采取合适的水质调整措施,可有效避免水垢的形成,从而减少设备的维修和清洗次数,降低能耗和运行成本。

总硬度通常采用 EDTA 络合法进行检测,EDTA 络合法具有检测范围广、操作方便、成本低等优点,可满足实际生产过程中大量、快速检测水质总硬度的检测需求。在 pH=10 的条件下,使用乙二胺四乙酸二钠盐 (Na_2EDTA) 作为滴定剂,根据达到滴定终点时所消耗的标准溶液用量,从而计算出所测水质的总硬度。

利用卡氏万通 905 型自动电位滴定仪,选择 Ca 离子选择性电极和 Ag/AgCl 参比电极指示电位突跃的最大值判定其滴定终点 (Ca 离子选择性电极指示的第二个突跃点作为滴定终点,第一个滴定突跃点对应钙离子,第二个滴定突跃点对应钙镁离子的总和),计算出循环水的总硬度。^[5]

2 自动电位滴定仪多步骤滴定方法

取一定量的水样于烧杯中,将烧杯置于卡氏万通 905 型自动电位滴定仪样品盘上,首先测定起始水质 pH 值,然后自动加入 HCl 溶液滴定至 pH4.3,消耗体积

计算水质的总碱度;接着自动加入 AgNO_3 溶液滴定至第一个滴定突跃点,根据消耗体积计算水质的氯离子含量;再自动加入氨水缓冲液,用 EDTA 溶液滴定至最后一个终点,根据消耗体积计算水质的硬度,将以上循环水水质 pH 值、总碱度、氯离子含量、总硬度四大检测对应电极、试剂等及编辑好的检测程序集成同一测试项目,可实现在同一样品中连续测定循环水中的四个检测项目,可自动测量被测体系电位的变化突越,更快速和精确地找到滴定终点,并自动计算和统计结果。利用自动电位滴定仪连续测定循环水水质同一样品中 pH 值、总碱度、氯离子含量、总硬度四大检测项目的原理如图 1。

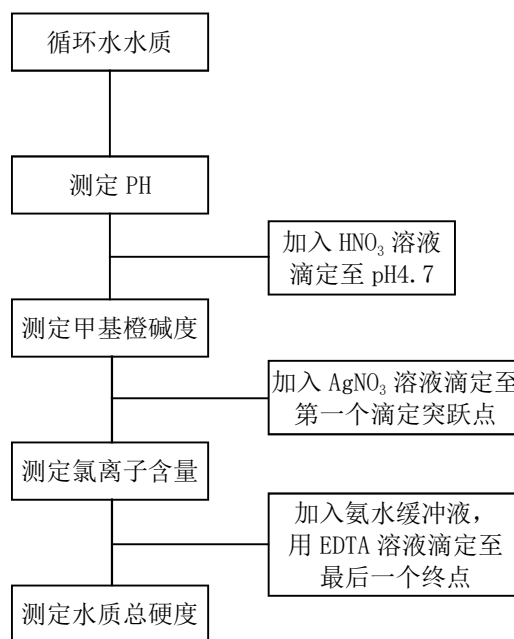


图 1 自动电位滴定仪连续测定循环水水质原理

3 结果对比

原方法为准备 4 个水样,分别利用 EDTA 溶液对水样手工滴定测试硬度、盐酸对水样手工滴定测试总碱度、 AgNO_3 溶液对水样手工滴定测试氯离子含量、pH 计测试水样 pH,手工滴定步骤繁琐且耗时,人为判定滴定终点误差较大,本文利用卡氏万通 905 型自动电位滴定仪建立连续测定循环水水样的检测方法,分别利用自动电位滴定仪和传统的手工滴定法对配置的标准溶液的 pH 值、总碱度、氯离子含量、总硬度进行准确性分析和效率对比,结果如表 1。

由此对比可以看出,使用自动电位滴定仪后较之前的手工滴定测试结果准确性及稳定性均更好,同时

表1 自动电位滴定仪和传统手工滴定法的准确性分析

pH				总碱度 (mg/L)			
序号	标液值	手工测试	电位滴定仪	序号	标液值	手工测试	电位滴定仪
1	6.86	6.89	6.86	1	50.00	50.40	50.67
2	6.86	6.88	6.86	2	50.00	53.50	51.66
3	6.86	6.90	6.86	3	50.00	50.50	50.58
4	6.86	6.84	6.87	4	50.00	52.04	51.94
5	6.86	6.88	6.86	5	50.00	50.50	49.97
6	6.86	6.85	6.86	6	50.00	52.04	48.63
7	6.86	6.86	6.85	7	50.00	53.04	50.66
8	6.86	6.86	6.85	8	50.00	48.40	48.82
	平均值	6.87	6.86		平均值	51.30	50.37
	SD	0.02	0.01		SD	1.67	1.19
	RSD	0.30	0.09		RSD	3.25	2.37
CL 离子 (mg/L)				硬度 (mg/L)			
序号	标液值	手工测试	电位滴定仪	序号	标液值	手工测试	电位滴定仪
1	40.00	38.99	41.02	1	80.00	82.07	80.30
2	40.00	43.99	40.88	2	80.00	82.07	81.48
3	40.00	41.20	40.39	3	80.00	78.06	80.46
4	40.00	38.99	39.86	4	80.00	80.06	81.31
5	40.00	42.99	40.15	5	80.00	80.60	80.74
6	40.00	41.20	41.23	6	80.00	86.07	79.33
7	40.00	41.66	40.26	7	80.00	80.60	80.69
8	40.00	39.14	40.01	8	80.00	80.60	83.10
	平均值	41.02	40.48		平均值	81.27	80.93
	SD	1.89	0.50		SD	2.31	1.10
	RSD	4.60	1.25		RSD	2.85	1.36

将以往各类指标逐项检测,费时费力的传统手工滴定方法优化为同一杯样品中自动快速测量多个检测项目,测量时间由半小时以上缩短为十分钟以内,检测时间减少70%左右,极大地提高了测量效率。

4 结论

本文利用卡氏万通905型自动电位滴定仪,开发了一种循环水水质pH值、总碱度、氯离子含量、总硬度四大检测项目一站式检测方法,测试结果准确性及稳定性均更好,将传统手工滴定方法优化为同一杯样品中自动快速测量多个检测项目,缩短了测量时间,提高了测量效率。

参考文献:

- [1] 赵洪涛. 工业循环冷却水系统的节水措施分析[J]. 山东化工, 2015(06):101-102,105.
- [2] 陈林海. 奥氏体不锈钢管道水压试验中氯离子腐蚀的原因分析[J]. 低碳世界, 2017(24):25-26.
- [3] 王静, 柳爱华, 程清, 等. 自动电位滴定仪在硫化物含量测定中的应用[J]. 分析仪器, 2014(04):26-28.
- [4] 孙亚玲. 工业循环水水质快速检测方法的建立与优化研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [5] 谭建忠. 电位滴定法测定过氧化氢溶液中游离酸含量[J]. 合成纤维工业, 2021, 44(03):94-97.