

抗燃油氯含量检测方法的探讨

明菊兰, 潘芝瑛

(浙江省电力试验研究所, 杭州 310014)

摘要: 对氧弹法抗燃油氯含量检测的误差进行了分析, 探讨了其他几种氯含量测试方法, 指出高温裂解微库仑法分光光度法、离子色谱法是分析抗燃油氯含量的有效方法。

关键词: 抗燃油; 氯含量; 检测方法; 探讨

中图分类号: TM621.8

文献标识码: B

文章编号: 1007-1881(2009)增刊-0072-02

Detection for Chlorine Content in Fire-resistant Oil

MINGJulan, PAN Zhiying

(Zhejiang Electric Power Test and Research Institute, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The measurement principle and measurement error of Bomb method for chlorine content in phosphate ester fire-resistant oil are discussed. The disadvantage of the method in case of low chlorine content is indicated. The possibility of ion chromatography detection is also studied in the paper.

Key words: fire-resistant oil; chlorine content; detection; discuss

用于发电机组电液调节系统的抗燃油一般为三芳基磷酸酯, 其在生产过程中的原料之一 POCl_3 。如果没有完全酯化, 游离氯没有得到净化, 将导致新油中存在一定量的氯; 另外, 抗燃油在使用过程中由于外界含氯杂质的污染, 如清洗剂和添加剂的不当使用, 油中的氯含量也会增加。

抗燃油中的氯含量增加, 一方面会促进抗燃油的水解, 加快油品的劣化, 另一方面会引起伺服阀的腐蚀, 严重时导致控制失灵, 引起事故。因此, 对抗燃油的氯含量指标有严格的限制, DL/T571-2007《电厂用磷酸酯抗燃油运行与维护导则》要求新油的氯含量控制指标为 50 mg/kg , 运行油的氯含量控制指标为 100 mg/kg , 是抗燃油的重点监督项目。

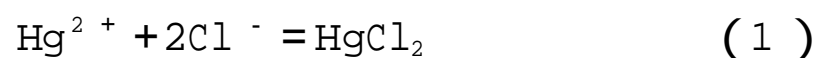
1 氧弹法抗燃油氯含量检测及误差分析

1.1 氧弹法测量原理

抗燃油氯含量分析中存在的难题是氯含量不高, 且和大量磷酸酯(有机物)混合在一起。一般分析过程包括: 将抗燃油中的氯以离子的形式溶解在水溶液中(简称离子化步骤), 通过合适的分

析方法对氯离子进行分析(简称分析步骤)。

根据 DL/T433-92《抗燃油中氯含量测定方法》(氧弹法), 含氯的有机样品在充满氧气的氧弹中燃烧, 燃烧后生成的氯化氢气体被碱性过氧化氢溶液吸收。吸收液用硝酸溶液调节, pH 值为 3~4, 以二苯偶氮碳酰肼和溴酚蓝为指示剂, 用硝酸汞滴定。测定其含氯量的基本化学式为:



当过量的硝酸汞离解出的汞离子与二苯偶氮碳酰肼生成淡红色的络合物, 即为滴定终点。具体步骤为: 称取 $0.4 \sim 0.7 \text{ g}$ 的抗燃油在双氧水和氢氧化钠存在的情况下, 在氧弹中燃烧, 其中的氯以 HCl 的形式被氢氧化钠溶液吸收, 然后收集氧弹冲洗液(体积约 100 mL), 最后用 0.0006 mol/L 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 滴定。

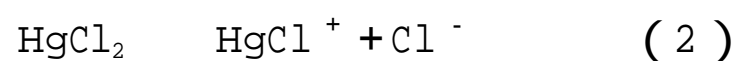
1.2 误差分析

在抗燃油分析中, 可能会出现滴定过程中的颜色变化不明显、重现性差等问题, 下面利用具体的数据进行分析。

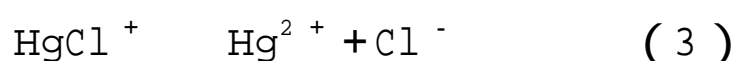
假设油品中的氯含量为 50 mg/kg , 称取 0.5 g 抗燃油在氧弹中完全燃烧, 冲洗液体积为 100 mL , 则通过计算冲洗液中氯离子的浓度为:

$$C = \frac{50 \times 0.5 \times 10^{-6} \times 1000}{35.45 \times 100} = 7.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

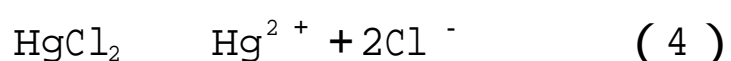
滴定过程中除发生式(1)反应外, 还发生 HgCl_2 的电离反应^[2]:



$$K_1 = 3.2 \times 10^{-7}$$



$$K_2 = 1.8 \times 10^{-7}$$



$$K = K_1 \times K_2 = 3.2 \times 10^{-7} \times 1.8 \times 10^{-7}$$

等当点时, 假设溶液中氯离子的摩尔浓度为 x , 则存在公式:

$$\frac{x^3}{7.0 \times 10^{-6} \times 0.5 - x} = 5.76 \times 10^{-14}$$

解方程得 $x = 5.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, 则终点误差为:

$$\frac{5.5 \times 10^{-7}}{7.0 \times 10^{-6}} \times 100\% = 7.8\%$$

同样可以计算抗燃油氯含量为 20 mg/kg 和 100 mg/kg 时的终点误差如表 1 所示。

表1 不同氯含量抗燃油的终点误差

抗燃油氯含量(mg·kg ⁻¹)	氧弹冲洗液氯浓度(mol·L ⁻¹)	滴定终点时氯浓度(mol·L ⁻¹)	误差/%
20	2.8×10^{-6}	3.8×10^{-7}	13.57
50	7.0×10^{-6}	5.5×10^{-7}	7.8
100	1.4×10^{-5}	7.1×10^{-7}	5.1

从上面的分析可以看出, 单纯从滴定终点来看, 采用该方法后终点提前。另外, 该方法还存在变色不敏锐等特点。氧弹法对精确度的规定为重复性, 即: 对同一试品, 2 次重复测定结果误差应小于 0.0006% (即 6 mg/kg)。对同一试品, 2 个试验室测定结果误差应小于 0.0027% (即 27 mg/kg), 正常情况下, 抗燃油的氯含量很低, 所以用该方法进行低氯含量的检测, 其数据的可靠性不高 (特别是不同的实验室之间的数据)。

2 离子色谱法测试氯含量

氧弹法的分析方法对于测量低含氯量有一定局限, 有必要进行其它分析方法的探讨。

其它氯含量分析的方法包括 X 荧光光谱法、高温裂解微库仑法、Ag - AgCl 电位滴定

法、分光光度法、离子色谱法。其中 X 荧光光谱法不需要离子化, 直接利用氯离子的特征谱线进行定量; 高温裂解微库仑法先利用高温氧化进行离子化, 然后进行微库仑检测; 后三种方法首先都需经过离子化步骤。抗燃油中氯含量的分析离子化步骤分为艾士卡法和氧弹法或高温燃烧法。一般高温燃烧法与库仑滴定配合使用。艾士卡法的优点为可以同时处理多个样品, 缺点是操作复杂, 试剂空白较大, 影响测定的重复性。由于抗燃油的特殊性, 在试验过程中还会有有毒气体逸出, 影响测试环境, 所以不推荐使用该方法。

由于离子色谱法具有低检出限、高分辨率的优势, 下面着重分析离子色谱法。

2.1 样品的离子化处理

在对样品进行离子化处理时, 考虑到 H_2O_2 可能对离子交换树脂造成危害, 氧弹的冲洗液应保持碱性, 并使其中的 H_2O_2 在碱性条件下充分分解。冲洗液经滤纸过滤并定容于 100 mL 容量瓶中。

2.2 样品的检测

利用标准溶液配置一系列不同浓度的含氯标准溶液, 利用离子色谱仪绘制标准曲线, 其标准曲线的数据如表 2 所示, 利用最小二乘法, 其回归曲线为 $y = 2.867 \times 10^{-3}x + 5.035 \times 10^{-7}$, 其相关系数 $r = 0.999991$ 。

表2 氯离子标准曲线数据

Y - Cl ⁻ 浓度(mg·L ⁻¹)	0	0.40	1.00	1.60	3.2
X - 峰面积	0	790 436	1 962 549	3 182 430	6 349 958

为了考察氧弹法离子化的程度, 对不同数量的同一种样品进行试验, 分析数据如表 3 所示。

表3 离子色谱法测量抗燃油氯的测试数据

抗燃油质量/g	冲洗液氯浓度(mol·L ⁻¹)	抗燃油的氯含量(mg·kg ⁻¹)	备注
0	0	/	空白试验
0	0	/	空白试验
0.4018	0.86	214	
0.4129	0.82	198	
0.1053	0.22	209	

(下转第 78 页)

(上接第73页)

从表3的数据可以看出,3组数据的相对标准偏差为4.0%,平均值为207 mg/kg。

3 结论

采用DL/T433-92《抗燃油中氯含量测定方法》(氧弹法)测量抗燃油的氯含量存在误差大的缺点。由于测试数据较少,并且抗燃油氧弹冲洗液的组分比较复杂,没有对离子色谱的分离条件进行优化,离子色谱峰的分辨率不高,存在色谱峰之间重叠等问题,建议进一步开展测试条件的优化工作,使其成为成熟的测试方

法。

参考文献:

- [1] 天津大学普通化学教研室.无机化学(下册)[M].北京:高等教育出版社,1989.
- [2] 张金锐.微库仑分析原理及应用[M].北京:石油工业出版社,1984.

收稿日期:2009-01-20

作者简介:明菊兰(1971-),女,湖北英山人,高级工程师,从事化学分析和研究工作。

(本文编辑:杨勇)

竭诚为电网服务