

几种湿法脱硫浆液氟化物测定方法的比较

金 萍

(浙江北仑第一发电有限公司, 浙江 宁波 315800)

摘 要: 湿法脱硫浆液的氟化物测定比较复杂, 会受到高浓度的氯根离子、色度和悬浮物等干扰因素的影响。通过对几种测定方法的比较, 提出了准确测定脱硫浆液中氟化物的方法。

关键词: 脱硫浆液; 氟化物; 测定方法; 比较

中图分类号: X773

文献标志码: B

文章编号: 1007-1881(2014)12-0053-04

Comparison of Several Methods for Fluorid Measurement in Slurry for Wet Flue Gas Desulphurization

JIN Ping

(Zhejiang Beilun No.1 Power Generation Co., Ltd., Ningbo Zhejiang 315800, China)

Abstract: It is complex to measure fluorid in the slurry for wet flue gas desulphurization. The complexity consists in high-concentration chloride ion, chromaticity and suspended solids. By comparing several measurement methods, the paper presents a method for precise measurement of fluorid in slurry for desulphurization.

Key words: desulphurization slurry; fluoride; measurement method; comparison

0 引言

火电厂湿法石灰石-石膏烟气脱硫系统运行时, 烟气中含有氟化氢, 飞灰和石灰石中会带入可溶性的铝和铁。可溶性的铝与浆液中的氟离子在吸收塔内可形成氟化铝络合物, 当氟化铝络合物浓度达到一定程度时会抑制石灰石的溶解速度, 降低石灰石的反应活性, 封闭石灰石, 使脱硫浆液 pH 值失去控制, 脱硫效率也随之下降, 造成氟化铝致盲^[1]。因此, 准确测定氟化物的含量, 建立 Al^{3+} 和 F⁻ 临界浓度警示值, 有利于防止氟化铝致盲现象的发生。《污水综合排放标准》中也明确要求电厂外排的废水必须监测氟离子含量, 因此, 对脱硫废水要进行跟踪监测, 并准确测定氟化物的含量。

水中氟化物的分析方法有传统电极法、SPADNS 光度法和复合电极法 3 种。传统氟电极法在实际测定中, 读数漂移较大, 存在一定误差。SPADNS 光度法基于物质对光的选择性吸收特性, 对氟离子灵敏度高, 加入专用试剂后, 可以直接测定氟化物的含量, 但易受氯离子、色度、悬浮物的干扰。9609BNWP 复合电极法对氟离子敏感, 不易受到氯离子、色度和悬浮物的影

响, 且读数稳定, 能准确测定湿法脱硫浆液和废水中氟化物的含量。

1 传统电极法测定氟化物

1.1 方法简介

将氟电极与饱和甘汞电极同时浸在氟化物的溶液中, 组成原电池, 从而产生电动势, 电动势的大小与溶液中氟离子浓度的对数成线性关系, 可通过测定电动势得出氟离子浓度。本方法应加入一定的总离子强度缓冲溶液, 调节 pH 值在 5~9, 可消除水样中干扰离子和酸度的影响。火电厂的废排水一般可以直接测定。

1.2 仪器和试剂

测定仪器为 pH-5S 型酸度计、232 参比电极和 PF-1 型氟离子选择性电极。测定采用试剂为氟标准溶液。

1.3 标准曲线绘制

移取一定量的 1.00 mg/L 氟标准溶液, 置于 50 mL 容量瓶中, 加适量除盐水, 加 10 mL 总离子强度缓冲液, 定容至 50 mL, 摇匀。根据氟标准溶液的含量, 配制系列溶液。将定容后的溶液移入 50 mL 烧杯中, 加入搅拌子, 按浓度由低到高的顺序, 依次测定其对应的电位值, 如表 1 所示。

表1 传统电极法标准曲线绘制

| 编号 | 氟标准使用液/mL | 对应氟含量/ μg | 对应电位/mV |
|----|-----------|----------------------|---------|
| 0 | 0 | 0 | -336 |
| 1 | 2.5 | 2.5 | -310 |
| 2 | 5.0 | 5.0 | -296 |
| 3 | 10.0 | 10.0 | -280 |
| 4 | 20.0 | 20.0 | -264 |
| 5 | 40.0 | 40.0 | -246 |

对测定数据进行回归分析,得出线性方程 $y = -332.35I + 53.15I_g X$, 由线性回归系数 $r = 0.999$ 可知,此曲线相关性较好。在此曲线中,当电位值在 $-259 \text{ mV} \sim -264 \text{ mV}$, 电位相差 1 mV 时,对应的氟含量相差约 $0.9 \mu\text{g}$; 当电位值在 $-250 \text{ mV} \sim -255 \text{ mV}$, 电位相差 1 mV 时,对应的氟含量相差约 $1.4 \mu\text{g}$ 。而在实际测定中,仪器读数会在 1 mV 的范围内跳动,造成误差。

1.4 实际水样测定

移取不同的实际水样若干毫升,各加 10 mL 总离子强度缓冲液,定容至 50 mL ,摇匀。移入 50 mL 烧杯中,加入搅拌子,依次测定其对应的电位值,如表2所示。

表2 传统电极法测定实际水样

| 水样名称 | 取样体积/mL | 对应电位值/mV | 对应氟含量/ μg | 计算测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|--------|---------|----------|----------------------|--|
| 雨水井排放口 | 20 | -268 | 16.24 | 0.81 |
| 灰库渗透水 | 5 | -260 | 22.97 | 4.59 |
| 1号浆液 | 2 | -249 | 37.0 | 18.50 |
| 2号浆液 | 2 | -254 | 29.79 | 14.90 |
| 3号浆液 | 2 | -255 | 28.53 | 14.26 |

在实际测定过程中,仪器的读数趋于稳定需要一段时间,但仍会在 1 mV 范围内跳动。如测定雨水井水样时,测定过程中的电位值在 -267 mV 与 -268 mV 之间跳动,假如取电位值 -267 mV , 对应氟含量为 $16.96 \mu\text{g}$, 水样的氟含量为 0.85 mg/L ; 假如取电位值 -268 mV , 对应氟含量为 $16.24 \mu\text{g}$, 水样的氟含量则为 0.81 mg/L , 因此有 4.8% 的测定误差。测定2号浆液和3号浆液时,电位值在 -255 mV 与 -254 mV 之间跳动,假如取电位值 -255 mV , 对应氟含量为 $28.53 \mu\text{g}$, 水样的氟含量为 14.26 mg/L ; 假如取电位值 -254 mV , 对应氟含量为 $29.79 \mu\text{g}$, 水样的氟含量为 14.90 mg/L 。可见测量误差较大。

2 SPADNS法测定氟化物

2.1 方法简介

本方法采用了美国的 USEPA 标准。氟化物和红色的锆溶液反应生成无色的络合物,溶液吸光度与氟的浓度成正比,因此可通过吸光度测定得到氟离子浓度。

2.2 仪器和试剂

采用 DR/5000 分光光度计、移液管和专用比色皿、氟标准溶液和 SPADNS 专用氟试剂。

2.3 标准系列的测定

(1)开启 DR/5000 仪器,调用方法号 190, 设定波长为 580 nm 。

(2)移取 25 mL 除盐水于比色皿中,加入专用的氟试剂 5 mL , 将仪器调零。

(3)移取 25 mL 一定浓度的氟标准溶液于比色皿中,加入专用的氟试剂 5 mL , 摇匀,等待 1 min 后立即进行比色测定。

采用 DR/5000 测定氟标准使用液,读数稳定且误差小,但是此方法受氯离子干扰较明显。

2.4 氯离子对氟化物的干扰试验一

用除盐水作空白样品,用无氟除盐水作试剂,加入基准氯化钠配制成氯根标准溶液系列,定容至 50 mL ,移取 25 mL 氯根标准溶液,加入专用的氟试剂 5 mL ,调用 DR/5000 方法号 190 进行测定,测定数据如表3所示。

表3 SPADNS法纯氯离子对氟化物的干扰试验

| 水样编号 | 氯化钠量/g | 对应的氯根浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 对应氟显示值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|------|---------|--|---|
| 0 | 0.000 0 | 0 | 0.00 |
| 1 | 0.206 1 | 2 500 | 0.08 |
| 2 | 0.412 2 | 5 000 | 0.16 |
| 3 | 0.824 5 | 10 000 | 0.31 |
| 4 | 1.236 8 | 15 000 | 0.45 |
| 5 | 1.649 0 | 20 000 | 0.60 |

从表3可以看出,氯根对氟含量测定具有相关性,进行直线回归得: $r = 0.999$ 。

2.5 氯离子对氟化物的干扰试验二

用除盐水作空白样,用 1 mg/L 的氟标准溶液作试剂,加入基准氯化钠配制成含氟氯根标准溶液系列,定容至 50 mL ,移取 25 mL 氯根加氟标准溶液,加入专用的氟试剂 5 mL ,调用方法号

190 进行测定, 测定数据如表 4 所示。

表 4 SPADNS 法氯离子加氟标准溶液对氟化物的干扰试验

| 水样编号 | 氯化钠量 /g | 对应的氯根浓度 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 对应氟显示值 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|------|---------|---|--|
| 0 | 0.000 0 | 0 | 1.00 |
| 1 | 0.206 1 | 2 500 | 1.08 |
| 2 | 0.412 2 | 5 000 | 1.17 |
| 3 | 0.824 5 | 10 000 | 1.30 |
| 4 | 1.236 8 | 15 000 | 1.45 |
| 5 | 1.649 0 | 20 000 | 1.61 |

从表 3 与表 4 比较可以看出, 氯根对氟含量测定具有叠加性, 而且线性较好。SPADNS 法测定无色度和悬浮物的水样中氟化物含量时, 可通过同时进行氯离子对氟化物的干扰试验来抵消氯根干扰的影响。

2.6 实际水样测定

用电位滴定仪测定浆液中氯根含量, 用 DR/5000 测定浆液的悬浮物含量。SPADNS 法测量量程为 0~2 mg/L, 而实际吸收塔浆液中氟含量一般在 10~20 mg/L。因此, 取浆液 2.5 mL 稀释至 25 mL, 再加入 5 mL 专用试剂, 依次测定其氟化物的含量, 测定结果如表 5 所示。

表 5 SPADNS 法测定实际水样

| 水样名称 | 悬浮物 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 氯根 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 氯根修正值 | 对应读数 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 实际氟含量 / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|-------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------|--|---|
| 1 号浆液 | 35 | 4 178 | 0.02 | 1.89 | 18.7 |
| 2 号浆液 | 985 | 5 333 | 0.02 | 显示负值 | 无法测定 |
| 3 号浆液 | 49 | 5 568 | 0.02 | 1.48 | 14.6 |
| 4 号浆液 | 53 | 4 518 | 0.02 | 1.29 | 12.9 |
| 7 号浆液 | 10 230 | 16 308 | 0.05 | 显示负值 | 无法测定 |

从表 5 可以看出, 如果浆液氯离子含量很高, 会对测定造成误差, 在实际测定中应先测定水样中的氯离子含量, 根据干扰曲线算出氯根对氟的修正值, 再计算出实际水样的氟含量。此外, 该方法是一种比色反应, 若水样悬浮物较高或有异色, 都会影响测定结果, 甚至无法进行测定。

3 复合电极法测定氟化物

3.1 方法简介

当复合氟电极与含氟的试液接触时, 溶液的电动势随溶液中氟离子浓度的变化而改变, 且遵

守能斯特方程, 可通过测定电动势得出氟离子浓度。本方法可用于测定氟化物浓度为 0.05~1 900 mg/L 的溶液。

3.2 仪器和试剂

测定仪器为奥立龙 3STAR 离子计、9609BN-WP 型氟离子复合电极、电极液、磁力搅拌器、聚乙烯包裹的搅拌子、烧杯、容量瓶若干。测定采用的试剂为 100 mg/L 氟标准溶液和总离子强度调节剂。

3.3 标准曲线绘制

移取一定量的 100 mg/L 氟标准溶液, 置于 50 mL 容量瓶中, 加适量除盐水。加 10 mL 总离子强度缓冲液, 摇匀, 定容至 50 mL。根据加入氟标准溶液的含量, 配制系列溶液。将定容后的溶液移入 50 mL 烧杯中, 加入搅拌子, 按浓度由低到高的顺序, 依次测定其对应的电位值。测定结果如表 6 所示。

表 6 复合电极法标准曲线绘制

| 编号 | 氟标准溶液/mL | 对应氟含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 对应电位/mV |
|----|----------|--|---------|
| 0 | 0 | 0 | 186.4 |
| 1 | 1 | 2 | 80.4 |
| 2 | 2.5 | 5 | 57.1 |
| 3 | 5 | 10 | 39.2 |
| 4 | 7.5 | 15 | 28.8 |
| 5 | 10 | 20 | 21.1 |

将数据进行回归, 得出线性方程 $y=98.35-59.2lgX$, $r=0.999$ 。此方法响应速度较快, 读数稳定, 当电位值在 39.2 mV 时对应的氟含量是 9.97 mg/L, 当电位值在 39.1 mV 时对应的氟含量是 10.01 mg/L, 电位相差 0.1 mV 时, 对应的氟含量相差约 0.04 mg/L, 相对误差只有 0.4%。

3.4 氯离子对氟化物的干扰试验

移取 100 mg/L 氟标准溶液 5 mL, 置于一组 50 mL 容量瓶中, 加适量除盐水。各加 10 mL 总离子强度缓冲液, 加入不同量的基准氯化钠, 摇匀, 定容至 50 mL, 配制系列标准溶液, 将定容后的溶液移入 50 mL 烧杯中, 加入搅拌子, 按浓度由低到高的顺序, 依次测定其对应的电位值, 结果如表 7 所示。

从表 7 可以看出, 采用 9609BNWP 复合电极法, 氯根对氟化物测定无影响。

3.5 悬浮物对氟化物的干扰试验

表7 复合电极法氟离子对氟化物干扰试验

| 水样编号 | 氯化钠含量/g | 对应的氯根浓度/(mg·L ⁻¹) | 对应测定电位/mV | 对应氟含量/(mg·L ⁻¹) |
|------|---------|-------------------------------|-----------|-----------------------------|
| 0 | 0.000 0 | 0 | 39.2 | 9.97 |
| 1 | 0.206 1 | 2 500 | 39.1 | 10.01 |
| 2 | 0.412 2 | 5 000 | 39.2 | 9.97 |
| 3 | 0.824 5 | 10 000 | 39.2 | 9.97 |
| 4 | 1.236 8 | 15 000 | 39.3 | 9.93 |
| 5 | 1.649 0 | 20 000 | 39.2 | 9.97 |

移取 100 mg/L 氟标准溶液 5 mL, 置于一组 50 mL 容量瓶中, 加适量除盐水。各加 10 mL 总离子强度缓冲液, 分别加入不同量吸收塔浆液烘干物, 摇匀, 定容至 50 mL。移入 50 mL 烧杯中, 加入搅拌子, 依次测定其对应的电位值, 测定结果如表 8 所示。

表8 复合电极法悬浮物对氟化物干扰试验

| 水样编号 | 浆液烘干物/g | 对应悬浮物/(mg·L ⁻¹) | 对应测定电位/mV | 对应氟含量/(mg·L ⁻¹) |
|------|---------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| 0 | 0.000 0 | 0 | 39.2 | 9.97 |
| 1 | 0.050 1 | 1 002 | 39.3 | 9.93 |
| 2 | 0.100 5 | 2 010 | 39.2 | 9.97 |
| 3 | 0.200 3 | 4 006 | 39.1 | 10.01 |
| 4 | 0.400 8 | 8 016 | 39.3 | 9.93 |
| 5 | 0.800 5 | 16 010 | 39.1 | 10.01 |

从表 8 可以看出, 采用 9609BNWP 复合电极法, 悬浮物和色度对氟化物测定无影响。

3.6 实际水样测定

取实际吸收塔浆液 40 mL, 置于 50 mL 烧杯中, 加 10 mL 总离子强度缓冲液, 摇匀, 加入搅拌子, 测定其对应的电位值, 测定结果见表 9。

表9 复合电极法测定实际水样

| 水样名称 | 氯根含量/(mg·L ⁻¹) | 悬浮物/(mg·L ⁻¹) | 对应电位/mV | 计算氟测定值/(mg·L ⁻¹) | 水样实际氟含量/(mg·L ⁻¹) |
|------|----------------------------|---------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| 1号浆液 | 4 178 | 35 | 28.8 | 14.94 | 18.68 |
| 2号浆液 | 5 333 | 985 | 34.9 | 11.78 | 14.73 |
| 3号浆液 | 5 568 | 49 | 35.1 | 11.69 | 14.61 |
| 4号浆液 | 4 518 | 53 | 38.4 | 10.28 | 12.85 |
| 7号浆液 | 5 234 | 25 | 36.6 | 11.03 | 13.79 |

在实际测定过程中, 仪器的读数稳定后, 数据基本不漂移。

3.7 加标回收试验

分别取上述实际样品 1 号浆液、2 号浆液、3

号浆液、4 号浆液各 36 mL, 加入 4 mL 氟标准溶液, 对应氟含量为 8 mg/L, 再加入 10 mL 总离子强度缓冲液, 摇匀, 加入搅拌子。依次测定其对应的电位值, 测定结果见表 10。

表10 复合电极法测定不同浆液加标回收试验

| 水样名称 | 对应电位/mV | 计算氟测定值/(mg·L ⁻¹) | 加标实测值/(mg·L ⁻¹) | 回收率/% |
|--------|---------|------------------------------|-----------------------------|-------|
| 1号浆液加标 | 19.4 | 21.53 | 8.09 | 101.1 |
| 2号浆液加标 | 23.2 | 18.57 | 7.97 | 99.6 |
| 3号浆液加标 | 23.4 | 18.43 | 7.91 | 98.9 |
| 4号浆液加标 | 25.0 | 17.32 | 8.07 | 100.1 |

以 1 号浆液为基体, 移取一定量的氟标准溶液, 加适量 1 号浆液, 各加 10 mL 总离子强度缓冲液, 摇匀, 用 1 号浆液定容至 50 mL。移入 100 mL 烧杯中, 加入搅拌子, 依次测定其对应的电位值, 测定结果见表 11。

表11 复合电极法测定同一浆液加标浓度递增的回收试验

| 加标体积/mL | 加标理论值/(mg·L ⁻¹) | 对应电位/mV | 计算氟测定值/(mg·L ⁻¹) | 加标实测值/(mg·L ⁻¹) | 回收率/% |
|---------|-----------------------------|---------|------------------------------|-----------------------------|-------|
| 1 | 2 | 26.2 | 16.53 | 1.96 | 98.0 |
| 2 | 4 | 23.6 | 18.29 | 4.09 | 102.2 |
| 3 | 6 | 21.4 | 19.92 | 6.1 | 101.7 |
| 4 | 8 | 19.6 | 21.36 | 7.92 | 99.0 |

从上述 2 个加标试验结果看出, 回收率基本在 95%~105%, 符合准确度的要求, 而且数据的重现性较好。

4 结论

通过对几种湿法脱硫浆液氟化物测定方法的比较, 可以得出以下结论:

(1) 传统电极法测定脱硫浆液和废水, 测定误差较大, 适合定性测定。

(2) SPADNS 法测定澄清无色度水样中氟化物, 稳定性较好, 直读式数据显示, 有利于批量样品的测试。测定高氯水样中氟含量, 会受到氯离子的干扰, 且具有一定的相关性。在日常监测中, 应先测定水样中氯离子含量, 根据干扰曲线, 算出氯根对氟的修正值。再按照测定水样的总氟

(下转第 61 页)

(上接第 56 页)

含量, 减去氯根对氟的修正值, 计算出水样实际的氟含量。

(3) 对于浑浊、有色度的高氯水样, 如脱硫浆液、脱硫废水等, 应选用 9609BNWP 复合电极法。此方法简单、快速, 能用于有色或浑浊溶液的非破坏性分析, 不要求复杂的仪器。由于采用便携式测试仪器, 适用于现场自动连续监测, 可用于跟踪氟化物的变化。

参考文献:

- [1] SD 164-85 火电厂排水水质分析方法[S].北京:水利电力出版社,1986.

收稿日期: 2014-07-07

作者简介: 金萍(1969-), 女, 浙江宁波人, 技师, 从事火电厂水质监测工作。

(本文编辑: 徐 晗)