

水体有机磷含量在线自动滴定检测装置

陈进顺 袁东星 刘宝敏

(厦门大学环境与科学研究中心, 厦门大学海洋环境科学教育部重点实验室, 厦门, 361005)

摘要 采用 TEFLON MICRO PUMP 恒量泵, 研制了滴定法在线自动检测装置, 用于对工业循环冷却水水质稳定剂的监测与控制。对水体中 HEDP 含量的分辨率可达 0.08mg/L。改变滴定剂配方与检测波长, 装置可应用于其他需要采用滴定分析法进行在线自动检测的场合。

关键词 自动滴定 HEDP 在线检测 循环冷却水

1 引言

目前, 工业循环冷却水及中央空调水循环系统中普遍添加化学水处理剂作为水质稳定剂, 取代除垢效果不佳的电子除垢仪, 以达到缓蚀、阻垢效果。其中, 有机磷系配方 HEDP + ATMP + Zn^{2+} 和 HEDP + HEMA + Zn^{2+} 等, 具有效果显著、性能稳定、药源丰富、价格较低等优点, 是目前我国石化、化肥、钢铁等行业循环冷却水系统常用的水质稳定剂。

为保持缓蚀、阻垢的持续效果, 无论采用何种水质稳定剂, 一般均需保持循环水中水质稳定剂的含量基本不变。大型开放或半开放式循环水系统, 如炼钢厂的二次冷却循环水系统, 因水体蒸发、流失等原因, 水质稳定剂的含量会越来越低, 必需定期采样测定并及时补充水质稳定剂。

目前发达国家测定和补充水质稳定剂的工作自动化程度较高。测定方法之一是在水质稳定剂的有效成分上链接荧光基团, 利用在线荧光检测器检测荧光强度, 判断水质稳定剂含量的多少。

我国引进此项技术的单位极少, 主要原因是进口链接有荧光基团的水质稳定剂价格昂贵, 所以多数单位仍采用人工采样检测、人工添加水质稳定剂的方法。

我们受企业委托, 开发了采用滴定和分光光度技术结合的在线自动定时测定水体中有机磷含量的装置(JA01 水质在线监测仪), 通过测定有机磷判断是否需要启动加料泵添加水质稳定剂, 达到稳定水质稳定剂含量的目的。装置也可用于其他采用有机磷系统配方的水质稳定剂的在线自动检测与控制。

2 系统结构与测量方法

装置可自动完成采样到滴定的全过程。滴定的关键部件采用美国 BIO - CHEMVALVE 公司为 QEM 市场生产的 110TP - 220 - 40 脉冲阀泵 (TEFLON MICRO PUMP)。在单脉冲驱动下, 标称输出溶液体积为 40 μ L, 误差 $\pm 5\%$; 实际使用中, 每个单脉冲驱动下输出的缓冲溶液或滴定剂体积为 38.5 μ L。

分析方法为分光光度法, 中心波长为 570nm。光源为超高亮度 570nm LED 管 (世峰光电, 570nm/2500mcd), 受光体 (光电检测器) 采用日本 HAMAMATSU 公司生产的 S1226 - 8BQ 型硅 PD, 使用寿命比钨灯和光电倍增管长十至数十倍, 达几万小时, 可满足在线检测装置长时间连续工作的要求, 而且功耗极低。分析系统结构框图如图 1 所示。

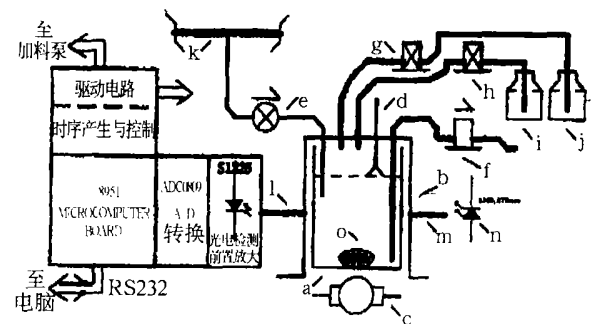


图 1 分析系统结构框图

- a. 比色皿 b. 遮光罩 c. 搅拌电机 d. 水位探针
e. 进样电磁阀 f. 微型抽水泵 g, h. 脉冲阀泵
i. 滴定剂储液瓶 j. 缓冲溶液储液瓶 k. 循环水管道
l. 逸出光纤 m. 入射光纤 n. LED 光源 o. 磁珠

作者简介: 陈进顺, 男, 1957 年 9 月出生, 化学与环境监测分析仪器电子工程师, 厦门大学海洋环境科学教育部重点实验室碳循环研究组成员, 主要从事化学与环境监测分析仪器在线化、自动化及碳循环传感器的研制工作。

含有水质稳定剂(有机磷系配方)的循环水样在电磁阀(e)打开后流入比色皿(a)中,当水位恰好达到水位探针(d)时,阀门(e)自动关断,比色皿(a)获得定量循环水样。通过A/D转换器,读取空白样光度值 I_0 ,启动脉冲阀泵(g),注入约2mL($38.5\mu\text{L} \times 50$ 单脉冲)的缓冲溶液,读取光度值 I_i 作为初态值,循环启动脉冲阀泵(h) K 次(K 值按有机磷含量大小增加或减少,可预置)。每一次循环注入滴定剂 $38.5\mu\text{L}$,并测定一次光度值 I_i 。

所有光度值经MICROCOMPUTER BOARD处理,送至电脑进行吸光度值的计算,建立吸光度值 $A = \lg(I_0/I_i)$ 数据库,描绘出滴定剂容量 V 与吸光度值 A 的对应关系曲线,如图2所示。

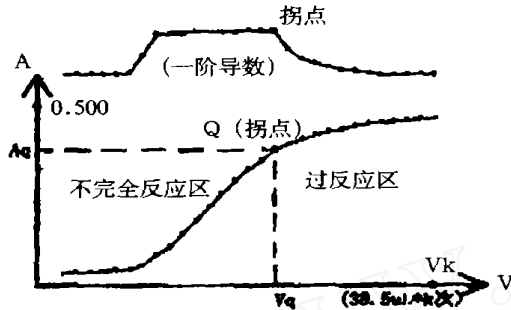


图2 滴定剂容量 V 与吸光度值 A 关系曲线

从图2中可以看出,曲线存在一个明显的拐点 Q 。拐点依水体中有机磷含量的减小向左移,依有机磷含量的增加向右移。这种现象说明,拐点左侧为不完全反应区,吸光度值是逐渐增加的滴定剂和不足量的络合物(滴定剂的主要成分)与部分有机磷发生络合反应的共同结果;拐点右侧为过度反应区,即不再有未参加络合反应的有机磷成分,仅滴定剂增量对吸光度值产生影响。显然,拐点是滴定剂中络合物组分恰好与水体中有机磷成分发生完全反应时的“点”。

为获得拐点,装置软件对曲线求一阶导数,如图2上半部所示。拐点处导数值明显由上升跃变为下降。

一般地说,当滴定剂与有机磷成分发生完全反应时,加入循环水样的滴定剂量 V 与有机磷含量 C 成正比例线性关系,见图3。在既定的滴定剂与一定量水样的情况下,该直线是唯一的。这一关系是本装置建立定标曲线的依据。

按企业提出的要求,在正常情况下,循环水体中

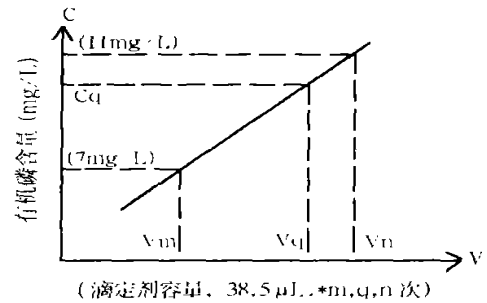


图3 滴定剂与有机磷发生完全络合反应情况下的 $v-C$ 关系曲线

水质稳定剂 HEDP 含量为 $8 \sim 10\text{mg/L}$,因此本装置建立的定标范围为 $7 \sim 11\text{mg/L}$,由标准配制的 7mg/L 、 11mg/L HEDP 含量的水体标样,分别经拐点检测获得。

若测定结果显示, 7mg/L 水体标样在滴定次数为 m 次时产生拐点, 11mg/L 在滴定次数为 n 次时产生拐点,循环水样在滴定次数为 q 次时产生拐点,则循环水样的检测结果为:

$$\begin{aligned} \text{有机磷含量}(\text{mg/L}) &= [4 \div (n - m)] \times (q - m) + 7 \\ \text{分辨率}(\text{mg/L}) &= 4 \div (n - m) \end{aligned}$$

降低滴定剂中络合物的浓度,可提高 $(n - m)$ 值,从而使装置有更高的分辨率。但如果拐点不明显,则需要重新考虑测定标的,选择合适的滴定剂浓度。根据标的,确定滴定剂和缓冲液的用量,保证储液瓶(500mL)中的滴定剂和缓冲溶液能在每2h自动循环监测的情况下连续使用10天,配制的滴定剂 $(n - m)$ 值为 50 ± 1 ,最大分辨率为 0.08mg/L 。

3 模块与功能

3.1 软件包

软件包的源程序为 Visual Basic 6.0,主要完成采集数据的 A 值计算, A 值数据库、一阶导数数据库与定标曲线数据库的建立,相关分析方法的计算与判定等。程序界面可对参数进行预设,包括:TIMER(装置定时启动时间),定标(启动定标子程序),ON/OFF(启动/停止加料泵的临界值,预设 8mg/L 、 10mg/L),END(装置终止时间)。显示界面为结果数据与过程图形双重显示。

所有命令指令与采集数据经COM1口,采用RS-232协议与microcomputer board(微机主板)进行双向通讯。

3.2 微机主板

微处理器主芯片为 AT89C51, 时钟 11.0592MHz。当收到 RS-232 通讯口传来的装置启动命令时, I/O 口 P1.7 发出低电平脉冲, 打开“时序产生与控制”模块的电源, P1.5 接着转发 START 命令, “时序产生与控制”模块按设计的操作时序启动运行。

“时序产生与控制”模块在时序运行进程中, 需要 AT89C51 读取采集数据时, 发回请求命令“ASKING”, AT89C51 启动 A/D 转换器 (ADC0809) 采集数据。采集结束后, 产生“READ OK”脉冲, 指示“时序产生与控制”模块进入下一时序运行。

所有的数据采集工作与时序控制工作完成时, 微处理器收到电脑软件包发来的“END”命令, I/O 口 P1.7 再次发出低电平脉冲, 关闭“时序产生与控制”模块的电源, 使之停止工作待命。

3.3 时序产生与控制

考虑到装置是在长时间无人操作的情况下在线工作, “时序产生与控制”模块除产生总时序流程: 进样 滴定 检测 抽水排空的自动操作外, 还包含以下嵌入的子时序:

(1) 进样前自动清洗比色皿子时序: 进样 抽水 进样 抽水 进样, 用于取代人工清洗。

(2) 搅拌子时序: 为使反应过程中试剂混合均匀, 由直流搅拌电机(c)带动磁珠(o)进行搅拌, 每次搅拌时间为 3s。搅拌在缓冲溶液加入完毕和滴定剂滴定完毕后进行。

(3) 抗干扰子时序: 由时延电路组成, 应用于每个时序段的自闭锁, 可有效防止工控装置可能发生的误动作。

4 中试应用和前景

仪器于 2004 年 5 月送至南京梅山宝钢总厂 2 号二次循环水管线进行中试。安装完毕后, 第一次

读数显示循环水中 HEDP 含量超过 10mg/L, 说明加入的水质稳定剂超量。用常规分光光度计复测, 计算出 HEDP 的含量为 10.9mg/L, 与仪器读数 10.80 mg/L 相差 0.1mg/L。在不添加水质稳定剂的情况下保持 10h 重复持续在线监测, 两天后, 装置给出启动加料泵的信号, 电脑读取的 HEDP 含量值为 7.96mg/L。

为了降低成本, 便于维护和操作, 我们已将仪器改为“单机”型(无须配备电脑), 由工业级单片机 (MICROCHIP PIC16C74 **) 完成自动查表计算吸光度值 A、自动判别临界值、定标等功能, 仅无原来的过程图形显示界面。

采用线自动滴定检测装置, 除可应用于有机磷含量的在线自动检测外, 只要改变滴定剂的配方与光源波长, 即可应用于其他物质含量的检测。它不仅适用于水质稳定剂的工业控制与检测, 如果对软件作适当变更, 同样适用于其他需要采用滴定分析法的在线分析领域。

参考文献

- 1 袁卫昌. 中央空调水循环的化学处理. 中国空调制冷网
- 2 何金兰, 扬克让, 李小戈. 仪器分析原理. 科学出版社, 2002: 193 - 321
- 3 张伦, 冯新强, 吴常津编译, 高光天主编. 传感器与信号调理器件应用技术. 北京: 科学出版社, 2002: 43 - 57
- 4 求是科技, Visual Basic 6.0 程序设计与开发技术大全. 北京: 人民邮电出版社, 2004
- 5 赵茂泰. 智能仪器原理及应用. 北京: 电子工业出版社, 1999: 10 - 48
- 6 Halma Group Company, www.bio-chemvalve.com, micro pumps: series 110TP
- 7 Hamamatsu Company, www.hamamatsu.com, si-photodiode: S1226 - 8BQ

收稿日期: 2004 - 12 - 30

An on-line automatic titration device for measuring organic phosphorus in water. Chen Jinshun, Yuan Dongxing, Liu Baoming (Environmental Science Research Center, Marine Environmental Science Key Laboratory of Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen, 361005)

An on-line automatic measurement instrument based on titrimetry has been developed using TEHLON MICRO PUMP precision constant pump. The device is used for monitoring and controlling water quality stabilizer in industrial recycling cooling water. The detection limit for HEDP in recycled water is 0.08mg/L. The device can be used in other locations where on-line automatic detection based on titrimetry is needed.