

全自动电位滴定仪转向阀腐蚀问题探究

谭立香

中石化(天津)石化公司有限公司化验计量部化工化验站

摘要: 本文主要针对烷基化装置硫酸含量测定时电位滴定仪的转向阀出现结晶、腐蚀现象进行深入探讨,介绍转向阀结构、功能,分析转向阀被腐蚀原因,从标准滴定溶液着手,用盐酸标准滴定溶液替代氢氧化钠标准滴定溶液,这样就可以降低转向阀的腐蚀程度,经过大量数据收集,此更改标准滴定溶液满足分析方法的重复性和再现性的要求,保证数据准确。与此同时对电位滴定仪的转向阀定期进行清洗和维护,可延长使用寿命,年节约分析成本约2万余元。

关键词: 梅特勒G10S自动电位滴定仪; 转向阀; 腐蚀; 结晶

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-627X.2023.10.221

引言

化验计量部化工化验站采用电位滴定法分析项目很多,站内全自动电位滴定仪共有12台,分别用来分析水含量、溴指数、硫酸浓度、氢氧化钠浓度等多个项目,每年完成数据报出10万余次,是化工化验站全自动分析的领军者。水含量、溴指数以及氢氧化钠含量分析时,由于所用标准滴定溶液和电解液不具有腐蚀性,在分析过程中对电位滴定仪进行简单的维护和保养就可以。但是,全自动电位滴定仪在烷基化装置在硫酸浓度测定时,由于标准滴定溶液为氢氧化钠标准溶液,氢氧化钠本身就是强碱,所以对电位滴定仪的转向阀腐蚀现象时常发生,转向阀出现漏液结晶现象,直接对分析数据造成影响,引起较大误差,硫酸为烷基化装置的催化剂,其含量分析是烷基化装置关键分析项目,数据的准确性直接影响装置的运行,分析数据必须无差错。针对转向阀的腐蚀严重问题,从标准滴定溶液着手,用盐酸标准滴定溶液替代氢氧化钠标准滴定溶液,这样就可以达到降低转向阀的腐蚀程度的目的。经过大量数据收集,此分析方法满足分析重复性和再现性的要求。与此同时对电位滴定仪的转向阀定期进行清洗和维护,可延长使用寿命,年节约分析成本2万余元。

一、电位滴定仪工作原理

电位滴定仪的工作原理,是通过测量电极电位变化,来测量离子浓度。首先选用适当的指示电极和参比电极,与被测溶液组成一个工作电池,然后加入滴定剂。在滴定过程中,由于发生化学反应,被测离子的浓度不断发生变化,因而指示电极的电位随之变化。在滴定终点附近,被测离子的浓度发生突变,引起电极电位的突跃,因此根据电极电位的突跃可确定滴定终点,并给出测定结果。

二、电位滴定仪的结构及转向阀功能概述

(一) 电位滴定仪的结构

梅特勒G10S电位滴定仪是利用电位滴定法在滴定过程中测量待测溶液电位的变化,以确定滴定分析终点并进行定量分析的仪器,主要由电极系统、电位测量系统及滴定装置、搅拌系统、数据处理系统等部分组成,转向阀就是滴定装置的一个部件,其余部件还包括:干燥管; 馈液管; 小型搅拌器; 滴定剂瓶; 电极; 滴定台; 滴定容器; 电源按钮; 指示灯; 彩色触摸屏; 滴定管制动手钮; 滴定管; 吸液管等。

(二) 转向阀的功能概述

转向阀在自动电位滴定仪中发挥着关键的作用,确保了滴定过程的准确性和稳定性它控制着滴液速度的快慢,确保了滴定过程的准确性。其次,转向阀可以调节滴定液的流动方向,使其在需要时进入反应体系。具体来说,转向阀将滴定液储存在一个贮液瓶中,通过控制阀门开关来控制液体的流动。当需要进行滴定时,转向阀会打开阀门,滴定液就会从贮液瓶中被吸取到输液管中,然后流向试样体系,直到达到滴定终点。

三、转向阀维护与保养中的问题

在全自动电位滴定仪进行滴定分析时,转向阀在长期工作过程中由于标准滴定剂有腐蚀性,引起对转向阀的腐蚀; 由于吸入带有颗粒的溶液引起转向阀磨损、出现划痕; 由于长期转动过程中活塞松动引起密封不好等因素造成转向阀漏液,均影响样品检测的准确度。因此对转向阀定期维护和保养是保证分析仪器完好,分析数据准确的必要前提。下面针对标准滴定溶液对转向阀腐蚀现象进行探讨。

四、转向阀的腐蚀原因分析、解决方案以及实验数据收集统计

(一) 转向阀的腐蚀原因、解决方案

烷基化装置硫酸含量分析采用电位滴定法,以氢氧化钠标准滴定溶液为滴定剂,测定硫酸含量。在分析过程中,由于转向阀的转动出现磨损,造成氢氧化钠有外

溢现象,使转向阀上面出现结晶,腐蚀转向阀。

通过这一现象,我们不难发现即使及时清理掉结晶体,也会由于氢氧化钠的泄漏造成参与滴定分析的氢氧化钠体积减少,实际消耗的氢氧化钠标准滴定溶液与电位滴定仪记录的滴定液体积不一致,直接影响到分析数据的准确性。为了解决这一难题,提出用盐酸标准滴定溶液替代氢氧化钠标准滴定溶液,也就说在硫酸样品中,先加入过量的氢氧化钠标准滴定溶液,把样品中的硫酸完全中和掉,之后用盐酸标准滴定溶液滴定剩余的氢氧化钠标准溶液,最终通过反应方程式进行硫酸样品含量的计算。

(二) 实验数据收集统计

1、分析仪器和试剂

G10S梅特勒电位滴定仪;电子天平(万分之一精度);玻璃仪器为常规分析用品;0.5mol/L氢氧化钠标准滴定溶液;0.5mol/L盐酸标准滴定溶液;酚酞指示剂(10g/L)。

2、实验步骤:

(1) 准备工作:

1) 检查标准滴定液的量以及有效期,及时更换。检查电极电解液(3mol/LKCl)是否充满,及时填充,填充时不能溢出。

2) 打开G10S仪器电源,点击“确定”,点击“修改”,在滴定度的位置输入相应的滴定度数值。滴定度计算如下:标准滴定液浓度/0.5,保留小数点后三位,输入此数值为滴定度。

3) 检查进样通道是否存在气泡,如果有点击主页面“CX”快捷键按钮进行冲洗排气,直到气泡排出后就按“停止”,也就是手动停止。

4) 如果是新换的标准滴定液,按“CX”快捷键按钮进行冲洗管路,直到仪器冲洗自动停止。

(2) 盐酸标准滴定液滴定样品分析步骤:

1) 在分析所用的样品杯中,加入40mL蒸馏水,保持样品杯外表面干燥,放在万分之一天平上,根据所分析样品硫酸浓度的不同来准确称取相应浓度硫酸(硫酸浓度10%左右,称取4g;硫酸浓度30%,称取样品2g左右;硫酸浓度50%,称取样品2g左右;硫酸浓度98%,称取样品0.3g左右)样品,向样品杯中加入过量的氢氧化钠标准溶液(0.5mol/L),大约10mL-25mL左右,记录为 V_{NaOH} mL,摇匀,记录好数据待用。

2) 在电位滴定仪上选择好分析方法之后,在“样品大小”更改所称硫酸样品质量,保留到小数点后三位。点“开始”,滴定瓶中的盐酸标准溶液开始进行滴定,每个样品准确称量两次,分别作平行分析。样品测

量结束后,记录数据,单位%(质量分数)。分析结束后用蒸馏水冲洗电极,盖好电极帽,并放入电解液中浸泡。

3) 计算公式:

$$\text{硫酸浓度 (wt\%)} = (V_{NaOH} * C_{NaOH} - C_{HCL} * V_{HCL}) \times 49 / 1000 * m * 100\%$$

式中:

V_{NaOH} --NaOH标准滴定溶液的加入体积 mL

C_{NaOH} --NaOH标准滴定溶液浓度 mol/L;

C_{HCL} --HCL标准滴定溶液浓度 mol/L

V_{HCL} --HCL标准滴定溶液消耗体积 mL

m--样品的重量(g)

(3) 氢氧化钠标准滴定液滴定样品分析步骤:

1) 在分析所用的样品杯中,加入40mL蒸馏水,保持样品杯外表面干燥,放在万分之一天平上,根据所分析样品硫酸浓度的不同来准确称取相应浓度硫酸(硫酸浓度10%左右,称取4g;硫酸浓度30%,称取样品2g左右;硫酸浓度50%,称取样品2g左右;硫酸浓度98%,称取样品0.5g左右)样品,记录好数据待用。

2) 检查和冲洗排气泡完好后,打开电极帽。点击主页面相应的方法的快捷键。

3) 选择好分析方法之后,在“样品大小”更改所称硫酸样品质量,保留到小数点后三位。点“开始”之后“确定”,每个样品准确称量两次,分别作平行分析。

4) 样品测量结束后,记录数据,单位%。用蒸馏水冲洗电极,盖好电极帽,放入电解液中浸泡。

5) 计算公式:

$$\text{硫酸浓度 (wt\%)} = (V_{NaOH} * C_{NaOH}) \times 49 / 1000 * m * 100\%$$

式中:

V_{NaOH} --NaOH标准滴定溶液消耗体积 mL

C_{NaOH} --NaOH标准滴定溶液浓度 mol/L;

m--样品的重量(g)

3、实验数据收集

(1) 按照上述(2)实验步骤,用盐酸标准滴定溶液对硫酸优级纯样品和烷基化装置的废酸、一吸循环酸以及干燥循环酸进行分析,取三次测定平均值,测定结果见表一。

(2) 按照上述(3)实验步骤,用氢氧化钠标准滴定溶液对硫酸优级纯样品和烷基化装置的废酸、一吸循环酸以及干燥循环酸进行分析,取三次分析结果平均值,测定结果见表二。

表一和表二的大量数据证明,通过更改标准滴定溶液,对不同样品硫酸含量进行测定时,数值稳定,重复

表一 用盐酸标准滴定溶液对不同硫酸样品的测定

样品名称	样品加入量 (g)	氢氧化钠加入量 (mL)	氢氧化钠标准溶液浓度 (mol/L)	盐酸标准滴定液消耗体积 (mL)	盐酸标准滴定液浓度 (mol/L)	硫酸含量 (质量分数) %	平均值 (质量分数) %
98% (优级纯) 1	0.3201	25.00	0.5009	12.02	0.5010	97.88	97.87
98% (优级纯) 2	0.3302	25.00	0.5009	11.83	0.5010	97.87	
98% (优级纯) 3	0.3232	25.00	0.5009	12.11	0.5010	97.87	
废酸1	0.3106	25.00	0.5009	12.82	0.5010	96.23	96.23
废酸2	0.3096	25.00	0.5009	12.86	0.5010	96.22	
废酸3	0.3088	25.00	0.5009	12.89	0.5010	96.23	
一吸循环酸1	0.3133	25.00	0.5009	12.45	0.5010	98.30	98.29
一吸循环酸2	0.3201	25.00	0.5009	12.18	0.5010	98.28	
一吸循环酸3	0.3301	25.00	0.5009	11.78	0.5010	98.28	
干燥循环酸1	0.3101	25.00	0.5009	12.71	0.5010	97.25	97.25
干燥循环酸2	0.3179	25.00	0.5009	12.40	0.5010	97.26	
干燥循环酸3	0.3207	25.00	0.5009	12.29	0.5010	97.26	

表二 用氢氧化钠标准滴定溶液对不同硫酸样品的测定

样品名称	样品加入量 (g)	氢氧化钠消耗体积 (mL)	氢氧化钠标准滴定溶液浓度 (mol/L)	硫酸含量 (质量分数) %	平均值 (质量分数) %
98% (优级纯) 1	0.3345	13.34	0.5009	97.88	97.87
98% (优级纯) 2	0.3290	13.12	0.5009	97.87	
98% (优级纯) 3	0.3398	13.55	0.5009	97.87	
废酸1	0.3020	11.84	0.5009	96.23	96.23
废酸2	0.3206	12.57	0.5009	96.23	
废酸3	0.3109	12.19	0.5009	96.23	
一吸循环酸1	0.3276	13.12	0.5009	98.30	98.29
一吸循环酸2	0.3209	12.85	0.5009	98.28	
一吸循环酸3	0.3256	13.04	0.5009	98.30	
干燥循环酸1	0.3147	12.47	0.5009	97.26	97.26
干燥循环酸2	0.3162	12.53	0.5009	97.26	
干燥循环酸3	0.3195	12.66	0.5009	97.25	

性好,验证更改盐酸标准滴定溶液作为滴定剂进行硫酸含量测定,数据准确性高,满足生产需要。

五、转向阀日常维护保养措施

(1) 分析开始时进行冲洗操作,排出管线内气泡,冲洗转向阀。

(2) 滴定前先用滴定剂将转向阀和橡胶管一起冲洗至少三次。

(3) 查看滴定回路上是否存在漏气的问题。然后查看吸液管、输液管和转向阀之间的连接螺母是否牢。

(4) 保证标准滴定溶液无颗粒,滴定管不要插入试剂瓶底部,避免转向阀划痕。

结语

浓硫酸是年加工量30万吨的烷基化装置工艺生产的催化剂,硫酸浓度分析是烷基化分析的重点项目,而且加样频繁,通过上面的大量实验数据证实用盐酸标准滴定溶液替代氢氧化钠标准滴定溶液,分析数据稳定,

准确度和精密度都很高,分析结果符合方法要求。更改后,盐酸标准滴定溶液对转向阀无腐蚀无结晶现象,延长转向阀的使用寿命。与此同时,每一个单独购买转向阀大概价位2万元,年消耗2个,更改标准滴定溶液后可以实现年节省转向阀2万元,降低分析成本的同时,减少仪器维护的工作强度,保证分析数据准确。

参考文献

- [1] 刘珍. 化验员读本-仪器分析(下册)[M]. 北京. 化学工业出版社. 2004. 44-45
- [2] 谢艳芳, 钱晓恺, 罗文婷, 王研力. 工业硫酸中硫酸含量测定结果不确定度评定[J]. 江西化工, 2021, 37(5): 59-61.
- [3] 单德杰. ZD-3自动电位滴定仪使用维护及常见故障维修[J]. 宿州学院学报, 2009(04)
- [4] 胡钰, 纪烈孔. 自动电位滴定仪在滴定中的问题讨论[J]. 科技风, 2011(01)