第 11 卷第 5 期
2021 年 10 月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 11, No. 5
72～76

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.012

分光光度法测定乳化含硫污水中铁含量

马红宇　赵 静　张利文
（中化泉州石化有限公司 质检中心，福建 泉州 362000）

摘　要　针对乳化含硫污水进行了不同类型的破乳实验，对破乳后的样品进行了铁含量的测定以确定适用于含硫污水的破乳方法。通过控制单一变量研究乳化含硫污水铁含量测定过程中的影响因素，确定了样品体积为 50 mL 时，正丁醇加入量为 2.5 mL、盐酸加入量为 5 滴，消解后调节样品 pH＝4.5 的实验方案。通过实验验证，方法适用于乳化含硫污水铁含量的测定。

关键词　含硫污水；破乳；铁含量测定

中图分类号：O657.32；TH744.12　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2021)05-0072-05

Determination of Iron Content in Emulsified Sulfur-containing Sewage by Spectrophotometry

MA Hongyu，ZHAO Jing，ZHANG Liwen
(*Quality Inspection Center of Sinochem Quanzhou Petrochemical Co.，Ltd.，Quanzhou，Fujian 362000，China*)

Abstract　In this paper，different types of demulsification experiments have been carried out inemulsified sulfur-containing sewage，and the iron content of the samples through demulsification has been tested to determine the demulsification method which is suitable for sulfur-containing sewage. By controlling a single variable to study the influencing factors in the determination of iron content in emulsified sulfur-containing wastewater，the experiment condition is identified：sample volume is 50 mL，the addition amount of n-butanol is 2.5 mL，the addition amount of hydrochloric acid is 5 drops，and the pH of the sample is adjusted to 4.5 after digestion. It is verified by experiments that the method is suitable for the determination of iron content in emulsified sulfur-containing sewage.

Keywords　sour sewage；demulsification；determination of iron content

前言

随着国内石化企业加工技术与能力的提升，企业对于高硫含酸原油的加工量不断攀升。在生产过程中，生产装置产生含硫污水的量也在不断增加。含硫污水的监测有着重要意义，一方面通过对铁含量的测定可以有效评估装置的腐蚀程度，另一方面对于装置诸如注缓蚀剂、注水等工艺操作具有一定的指导意义，同时对于公司的 HSE 管理也具有较强的辅助作用[1]。但随着加工量的增大，装置排放乳化含硫污水的量也在不断增加，由于乳化后的水样存在测量干扰，会造成测定数据失真，这对分光光度法测定含硫污水铁含量的方法提出了挑战。本文对石化装置产生的乳化含硫污水铁含量的测定进行

收稿日期：2020-12-17　　**修回日期**：2021-03-21

作者简介：马红宇，男，助理工程师，主要从事环保水质分析研究。E-mail：577381451@qq.com

引用格式：马红宇，赵静，张利文. 分光光度法测定乳化含硫污水中铁含量[J]. 中国无机分析化学，2021，11(5)：72-76.
MA Hongyu，ZHAO Jing，ZHANG Liwen. Determination of Iron Content in Emulsified Sulfur-containing Sewage by Spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2021，11(5)：72-76.

了研究，确定了在一定油含量下正丁醇及盐酸的加入量、样品的 pH 值和样品量等实验参数，突出了该方法在实际生产中的潜在应用。

1　实验部分

1.1　实验原理

在盐酸羟胺作用下，样品中的三价铁离子被还原成亚铁离子。在 pH＝3～9 的条件下，亚铁离子与邻菲罗啉反应生成桔红色络合物，当铁离子浓度为 5 mg/L 以下时，络合物吸光度与铁离子浓度存在线性关系，通过在 510 nm 吸收波长处测定吸光度，根据朗伯-比尔定律得到铁离子含量。

1.2　样品预处理

含硫污水由于样品成分复杂，含有大量硫化氢、铵离子及杂质。需要保证取样器洁净并保证取样的均匀性及代表性。在样品采集后，需酸化至 pH＝1，在酸性条件下可有效避免亚铁离子的氧化。由于样品含硫量极高，造成样品呈黄绿或灰绿色，可通过酸化吹气等流程有效去除因硫化氢产生的色度干扰[2]。乳化样品预处理是通过物理及化学破乳等方法对乳化含硫污水实现破乳。

1.3　主要实验试剂及材料

所使用的主要试剂和材料如表 1 所示。

表 1　主要实验试剂和材料

Table 1　The main experiment reagents and materials

试剂名称	纯度/浓度
铁标准溶液/(mg·L⁻¹)，	20
盐酸羟胺/(g·L⁻¹)	100
乙酸缓冲溶液 pH 值	5
邻菲罗啉溶液/(g·L⁻¹)	5
正丁醇	分析纯
乙醇	分析纯
盐酸	1＋1
过硫酸钾/(g·L⁻¹)	40
四氯化碳	光谱纯
四氯乙烯	光谱纯
阳离子破乳剂/(mg·L⁻¹)	20

1.4　主要实验仪器及设备

所使用的主要实验仪器及设备如表 2 所示。

表 2　主要实验仪器及设备

Table 2　The main experiment instruments

仪器名称	规格型号
锥形瓶/mL	150
具塞比色管/mL	50
移液管/mL	1、2、5、10
比色皿/cm	1、10
分光光度计	DR6000 或 DR3900
电炉/V	0～250
浊度计	哈希 2100N
水中油含量测定仪	OIL480 红外分光测油仪

1.5　样品的测定

取预处理后的样品 50.00 mL 置于 150 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 过硫酸钾在电炉上加热 15 min，当锥形瓶中液体体积在 10 mL 以下时取出冷却，并转移至 50 mL 比色管中。加入盐酸羟胺 1 mL，乙酸缓冲溶液 2 mL，邻菲罗啉 2 mL，混匀显色 15 min。用 1 cm 比色皿在 510 nm 处测定溶液吸光度，记录仪器读数 mg/L。

2　结果及讨论

2.1　不同类型破乳方法的破乳效果

以油含量为 984.3 mg/L 的样品为原始样品，在此基础上考察不同破乳方法对含硫污水破乳效果的影响。实验过程中，样品体积均为 50 mL，超声波频率为 21 kHz，超声辐射时间为 30 min，温度为 60 ℃，沉降分离时间为 30 min。离心机转速为 5 500 r/min，离心时间为 10 min，沉降时间为 30 min。正丁醇、乙醇、四氯乙烯及四氯乙烷加入量为 50 mL，盐酸加入量为 5 滴，阳离子型破乳剂加入量为 20 mg/L[3]。由表 3 可知，等比例的四氯乙烯及四氯乙烷无法实现对样品中油的萃取，后续实验中萃取剂与乳化样品的比例要达到 5∶1 时才能顺利进行。而超声及离心破乳方法对乳化含硫污水的破乳效果较差。阳离子型破乳剂具有良好破乳效果，脱油率达 90%。醇类针对此类样品具有良好的破乳效果，正丁醇相较于乙醇破乳效果更好。在正丁醇与盐酸复合加入进行破乳时，发现破乳效果进一步提高，但是在测定水中油含量时，醇类物质会对测定结果产生干扰，故无法准确计算脱油率。

表 3　不同类型破乳方法的破乳效果

Table 3　Demulsification effect of different demulsification methods

破乳方法	现象	油含量/(mg·L⁻¹)	脱油率/%
超声波	乳白色，不透明	884.9	10.1
离心	上层出现浮油，乳白色	456.9	53.5
正丁醇	水质透明，油相分离明显	无法测定	
乙醇	水质浑浊，半透明	无法测定	
四氯乙烯	无法萃取，样品乳白色	687.0	30.2
四氯化碳	无法萃取，样品乳白色	612.4	37.8
正丁醇＋盐酸	水质极透明，油相分离明显	无法测定	
阳离子破乳剂	水质清澈，透明	98.4	90.0

2.2　不同类型破乳方法对测定的影响

在浓度为 2.01 mg/L 的铁标准溶液基础上，加入不含铁的乳化油使溶液乳化。在此基础上考察不

同破乳方法对含硫污水铁含量测定的影响。由于醇类对水中油测定存在干扰，实验以浊度来反应破乳情况，浊度越低则破乳效果越好。从表 4 中可以看出，乳化会对样品铁含量的测定产生正干扰，完成脱油后的标准样品含量会在重复性范围内，破乳效果越好则数据失真越小。阳离子破乳剂对总铁的测定会产生除乳化以外的影响，使数据偏大，而正丁醇+盐酸进行破乳后可最大程度的保证样品数据的真实性。

表 4　不同类型破乳方法对测定含硫污水铁含量的影响

Table 4　Influence of different demulsification methods on determination of iron content in sulfur-containing sewage

破乳方法	浊度(FTU)	铁/(mg・L^{-1})	重复性/%
超声波	1 893	2.98	49
离心	635	2.67	33.5
正丁醇	25	2.19	9.5
乙醇	67	2.32	16
四氯乙烯	937	2.51	25.5
四氯化碳	896	2.46	23
正丁醇+盐酸	0.43	2.07	3.5
阳离子破乳剂	1.09	5.76	188

2.3　正丁醇破乳对测定的影响因素

采用正丁醇进行破乳后，含硫污水铁含量测定的影响因素主要来自两方面，一方面来自前期样品破乳处理，主要是正丁醇、盐酸的加入量。另一方面来自样品的测定过程，由于行业内已积累了大量经验，在此不对试剂的加入量、显色时间进行考察[4]，主要讨论样品 pH 值、样品量的影响。

2.3.1　正丁醇加入量的影响

以 2.01 mg/L 的铁标准溶液为基准加入乳化油使之乳化，在此基础上考察正丁醇加入量的影响。实验中测得该样品的初始油含量为 427.9 mg/L，样品体积为 50 mL，测定含硫污水铁含量过程中规定盐酸加入量为 5 滴，样品消解完成后调节 pH 值为 4.5，实验按照含硫污水铁含量测定实验规程进行测定。由图 1 可知，在样品水中油含量为 427.9 mg/L 的条件下，正丁醇加入量在达到 2.5 mL 后样品铁含量基本维持不变，样品测定结果随正丁醇的加入呈均匀下降趋势。

2.3.2　盐酸加入量的影响

以 2.3.1 中制备的乳化标准溶液为基础，考察盐酸加入量对于乳化含硫污水铁含量测定的影响。实验中样品体积为 50 mL，测定过程中规定正丁醇加入量为 2.5 mL，样品消解完成后调节 pH 值为 4.5，实验按照含硫污水铁含量测定实验规程进行测定。从图 2 可知，在样品水中油含量为 427.9 mg/L 的条件下，盐酸加入量在滴加量为 3 滴时，样品铁含量出现较大幅度下降，实验过程观察到了明显的破乳现象，在滴加量为 5 滴时，样品测定结果基本维持稳定。

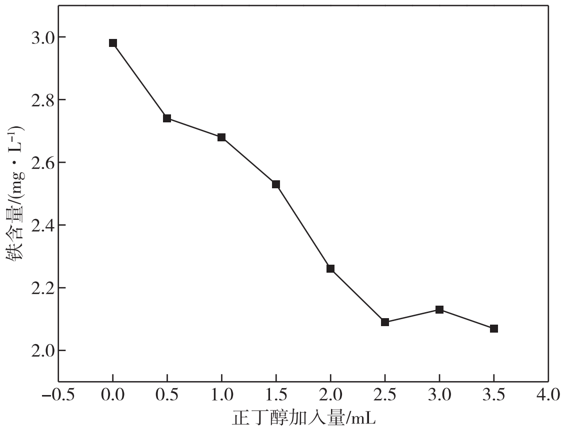

图 1　正丁醇加入量与铁含量测定关系

Figure 1　Relationship between the amout of *n*-butanol and determination of iron content.

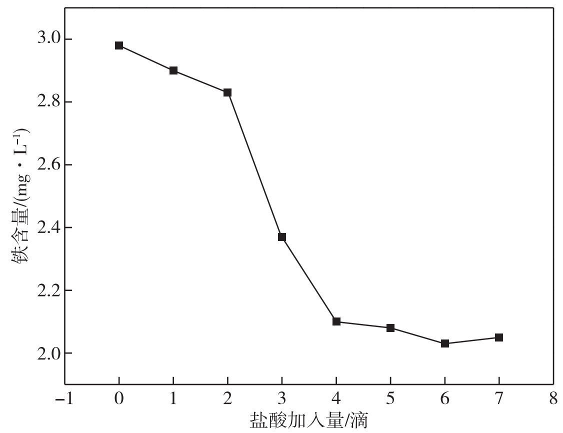

图 2　盐酸加入量与铁含量测定关系

Figure 2　Relationship between the mount of hydrochloric acid and determination of iron content.

2.3.3　样品 pH 值的影响

以 2.3.1 中制备的乳化标准溶液为基础，考察样品 pH 值对于乳化含硫污水铁含量测定的影响。实验中样品体积为 50 mL，测定过程中规定正丁醇加入量为 2.5 mL，盐酸加入量为 5 滴，按照含硫污水铁含量测定实验规程进行测定。由图 3 可知样品 pH 值对于测定过程中的样品吸光度存在影响，在 pH 值较低和较高情况下，样品的吸光度均较低，从而对样品结果产生干扰。表 5 中的铁含量结果基本与图 3 保持一致，在样品 pH=4～5 时样品吸光度

达到最大，此时样品结果与标准样品最为接近。

表 5　不同 pH 值样品的铁含量与吸光度值

Table 5　Iron content and absorbance values of samples with different pH values

样品 pH 值	吸光度	铁/($mg \cdot L^{-1}$)
1	0.218	1.792
2	0.22	1.809
3	0.238	1.957
4	0.243	1.998
5	0.244	2.006
6	0.241	1.982
7	0.236	1.940
8	0.234	1.924
9	0.232	1.908

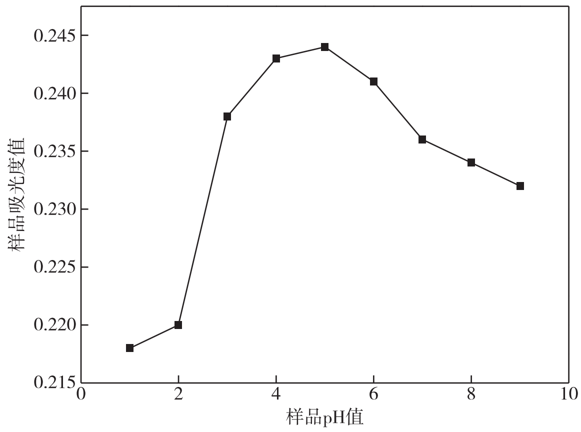

图 3　样品吸光度值与样品 pH 值测定关系

Figure 3　Relationship between absorbance value of sample and pH value of sample.

2.3.4　样品量的影响

以 2.3.1 中制备的乳化标准溶液为基础，考察样品量对于乳化含硫污水铁含量测定的影响。实验测定过程中规定正丁醇加入量为 2.5 mL，盐酸加入量为 5 滴，消解完成后调节 pH＝4.5，按照含硫污水铁含量测定实验规程进行测定。由图 4 可知，在样品油含量一定的情况下，随着样品量的增加，破乳的效果在明显降低，对样品测量产生正干扰。在此种情况下，应加大正丁醇的加入量从而增强破乳效果。

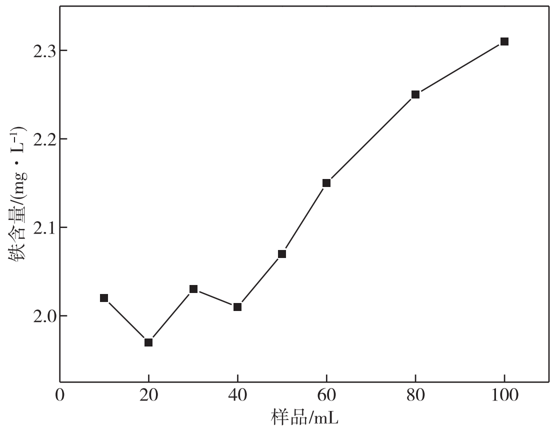

图 4　样品铁含量与样品量的关系

Figure 4　Relationship between iron content of sample and sample quantity.

2.4　不同样品采用破乳与未破乳方法测定结果对比

为了考察采用正丁醇破乳进行铁含量测定与未采用正丁醇破乳的差别，采用厂区几种典型样品进行含硫污水铁含量的测定，结果详见表 6。从表中数据可知，采用正丁醇破乳方法未对正常样品测定产生干扰，对于乳化样品具有明显的降低干扰效果。

表 6　部分样品采用破乳与未破乳铁含量测定结果

Table 6　Determination results of demulsified and emulsiveiron content in some samples

样品名称	样品状态	未破乳结果/($mg \cdot L^{-1}$)	破乳后结果/($mg \cdot L^{-1}$)			精密度/%
初顶含硫污水	未乳化	0.79	0.82	0.84	0.75	3.5
汽油加氢污水	未乳化	1.92	1.88	1.93	1.90	1.7
柴油加氢 D105	未乳化	1.57	1.60	1.54	1.59	2.4
渣油加氢 D105	未乳化	1.26	1.30	1.33	1.27	2.0
柴油加氢 D201	乳化	1.98	1.53	1.58	1.50	2.8
蜡油加氢 V201	乳化	5.34	4.22	4.20	4.27	2.7
减顶含硫污水	乳化	2.01	1.73	1.75	1.77	1.3
渣油加氢 D202	乳化	2.07	1.43	1.42	1.46	1.5

3　结论

通过实验可知对于乳化含硫污水铁含量的测定，采用正丁醇＋盐酸具有良好的破乳效果，可使乳化样品达到水质清澈透明、油水两相明显分离的效果。采用此方法可有效测定乳化含硫污水中的铁含量。

参考文献

[1]　马新凤，韩红亮，裴富饶. 邻菲罗啉分光光度法测定含

硫污水中铁离子方法的探讨[J]. 山东化工,2018,47(22):71,75.

MA Xinfeng, HAN Hongliang, PEI Furao. Discussion on the determination of iron ions in sulfur-containing sewage with o-phenanthroline spectrophotometry[J]. Shandong Chemical Industry,2018,47(22):71,75.

[2] 洪新. 高含硫污水中总铁的测定[J]. 品牌与标准化,2012(增刊 2):60-61.

HONG Xin. Determination of total iron in high-sulfur wastewater[J]. Brand and Standardization,2012(S2):60-61.

[3] 兰建义,杨敬一,徐心茹. 含硫含酸原油加工中含油污水的形成与破乳研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(12):120-123.

LAN Jianyi,YANG Jingyi,XU Xinru. Research on the formation and demulsification of oily wastewater in the processing of sour and acidic crude oil [J]. Environmental Science and Technology,2010,33(12):120-123.

[4] 杨燕霞,董玉丹,江燕,等. 邻菲啰啉分光光度法测定水中铁含量条件试验[J]. 科技创新导报,2014(2):112,114.

YANG Yanxia, DONG Yudan, JIANG Yan, et al. Spectrophotometric method for determination of iron content in water with phenanthroline[J]. Science and Technology Innovation Guide,2014(2):112,114.