

基于分光光度法的尿素溶液 Cl⁻检测研究及在线仪表开发

李 珺^{1*}, 敬开锐¹, 张 玲¹, 刘晓瑜², 程金刚², 张 涛²

(1. 成都锐思环保技术股份有限公司, 四川 成都 611731;

2. 新疆能源(集团)有限责任公司新疆发电分公司, 新疆 阿拉尔 843399)

摘要:为降低火电厂脱硝氨区尿素水解器发生Cl⁻腐蚀风险,有必要对其进料的尿素溶液Cl⁻浓度进行在线监测。阐述了尿素溶液Cl⁻测定中的主要干扰物质及消除方法,实验研究了不同因素对吸光度影响以及尿素溶液Cl⁻检测的准确度,开发出了一种基于分光光度法的尿素溶液在线Cl⁻检测仪。实验研究结果表明,入射光波长宜选用400~500 nm,采用过滤和加入HNO₃溶液调节pH的方法可消除干扰,25% HNO₃溶液加入量占尿素溶液样品体积比不低于20%,尿素溶液浓度在10%~50%时不会干扰Cl⁻测定。性能测试结果表明,尿素溶液在线Cl⁻检测仪的测定下限可达0.1 mg/L,仪表精准度能满足工业在线检测的需求。

关键词:尿素水解制氨;尿素溶液;Cl⁻浓度;分光光度法;吸光度

中图分类号:TM621.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0375-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.064

Research on Cl⁻ detection in urea solution and development of online instrument based on spectrophotometry

LI Jun^{1*}, JING Kai-rui¹, ZHANG Ling¹, LIU Xiao-yu², CHENG Jin-gang², ZHANG Tao²

(1.Chengdu Raise Environmental Technology Co., Ltd., Chengdu 611731, China;

2.Xinjiang Power Generation Branch of Nanjiang Energy (Group) Co., Ltd., Alar 843399, China)

Abstract: To mitigate the risk of Cl⁻ corrosion in urea hydrolyzers within the denitrification ammonia zone of thermal power plants, it is essential to implement online monitoring of the Cl⁻ concentration in the feed urea solution. The main interfering substances and elimination methods in the determination of Cl⁻ in urea solution were described. Experimental studies were conducted to investigate the effects of various factors on absorbance and the accuracy of Cl⁻ detection in urea solution. A spectrophotometric-based online Cl⁻ detector for urea solutions was developed. The experimental research results indicate that the incident light wavelength should be selected between 400 and 500 nm. Interference can be eliminated by filtration and adjusting the pH with HNO₃ solution. The volume ratio of 25% HNO₃ solution added to the urea solution sample should not be less than 20%. The concentration of urea solution will not interfere with Cl⁻ measurement when it is between 10% and 50%. The performance test results show that the detection limit of the urea solution online Cl⁻ detector can reach 0.1 mg/L, and the instrument accuracy can meet the requirements of industrial online detection.

Key words: urea hydrolysis for ammonia; urea solution; Cl⁻ concentration; spectrophotometry; absorbance

尿素水解器是燃煤电厂SCR脱硝系统制备氨气的核心设备,由于尿素Cl⁻含量超标、尿素水解器排污不及时等原因极易造成尿素水解器筒体和换热盘管发生腐蚀泄漏事故,而Cl⁻腐蚀是引起腐蚀的根本原因^[1-4]。尿素溶液是尿素水解器水解液Cl⁻的唯一来源,而尿素溶液Cl⁻又来自尿素^[2,5-6],因此非常有必要对尿素溶液Cl⁻浓度进行实时监测,以便实现对尿素溶液Cl⁻连续在线检测和高浓度及时预警,从而有力保障尿素水解器长期安全可靠运行,并能随时监测每个采购批次的工业尿素Cl⁻含量超

标与否。即将发布的电力行业标准《发电厂用尿素和水解系统水质质量及检测方法》建议设置在线Cl⁻检测仪来监测尿素溶液Cl⁻浓度。目前市面上还没有一款既适用于尿素水解制氨系统高浓度尿素溶液又满足精准度高、成本低廉、运行稳定、维护简便等要求的在线Cl⁻检测仪,尽快推出一款高性价比的尿素溶液在线Cl⁻检测仪已迫在眉睫。

目前Cl⁻检测常用方法主要有摩尔滴定法^[7]、电位滴定法^[8]、离子选择电极法^[9]、离子色谱法^[10]和分光光度法^[11]。摩尔滴定法和电位滴定法适用的Cl⁻

收稿日期:2025-12-05;修回日期:2026-03-03

基金项目:成都锐思环保技术股份有限公司科研项目(2024C1TP010)

作者简介:李珺(1985-),男,硕士,高级工程师,研究方向为火电厂节能减碳与环保,通讯联系人,lijunxjtu@163.com。

测定范围分别为 3~150 mg/L 和 5~1 000 mg/L^[12], 测定下限都在 1 mg/L 以上, 而尿素水解制氨系统中工业尿素溶解于除盐水配置成 50% (质量分数) 尿素溶液的 Cl^- 浓度一般低于 1 mg/L, 比这 2 种方法的测定下限都要低, 同时摩尔滴定法主要用于实验室检测。离子选择电极法对 Cl^- 的检出限可达 10^{-5} mol/L, 具有响应快速、操作简单等优点, 比较容易实现 Cl^- 在线检测功能, 但待测溶液样品中的各类离子、pH 及温度变化等都会导致电位漂移^[13-14], 造成较大的检测误差, 并且尿素溶液中的游离氨等物质会加剧电极的损耗。离子色谱法灵敏度高、稳定性好、准确度高, 对 Cl^- 的检出限可达 0.003 mg/L^[15-16], 是目前尿素溶液 Cl^- 检测最常用的方法之一^[17], 但对样品预处理要求高, 同时仪器和耗材较为昂贵, 非常适合于实验室精确分析检测使用, 而在线仪表费用很高。分光光度法^[18-19]操作简单、仪表价格相对较低, 已广泛用于检测电厂汽水系统中的 Cl^- 浓度^[11, 20-21], 但受色度、浊度影响较大, 并且只适合检测低 Cl^- 浓度样品。鉴于尿素溶液一般无明显色度, 悬浮物含量很少且易去除, Cl^- 含量很低, 采用分光光度法来在线测定尿素溶液中的 Cl^- 最为合适且可行性高。

本文中介绍了分光光度法测定 Cl^- 原理, 分析了尿素溶液中的主要干扰物质并提出了有效消除方法, 实验研究了波长、 HNO_3 溶液加入量、尿素溶液浓度对吸光度影响以及实验室检测的准确度, 基于实验研究成果开发了基于分光光度法的尿素溶液在线 Cl^- 检测仪, 并对该检测仪开展了各项测试来检验其稳定性、精密度和准确度。

1 分光光度法测定 Cl^- 原理

溶液中的 Cl^- 与加入的 AgNO_3 溶液反应生成 AgCl 沉淀, 形成悬浊液在特定波长下的吸光度与 Cl^- 浓度呈正比, 通过多组实验测试数据可以拟合得到如下的计算公式:

$$c = k\Delta A + n \quad (1)$$

式中, c 为溶液 Cl^- 浓度, mg/L; ΔA 为样品加入 AgNO_3 溶液和不加 AgNO_3 溶液分别测得吸光度的差值, A ; k 、 n 为常数。

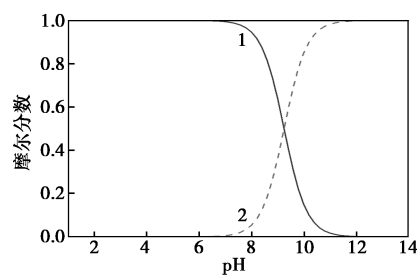
2 尿素溶液中的主要干扰物质及消除方法

尿素水解制氨系统中制备好的尿素溶液一般含少量不可溶的悬浮物, 悬浮物的存在会对吸光度产生较大影响, 采取物理过滤方法便能有效去除尿素

溶液中的悬浮物。

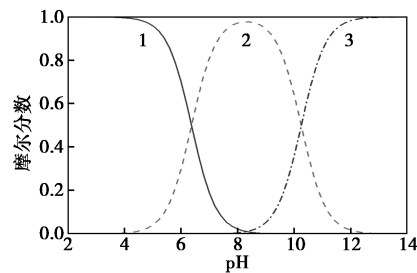
工业尿素都会残留少量 NH_3 , 在尿素溶解罐中尿素与蒸气疏水混合制备尿素溶液时会发生轻微水解反应生成 NH_3 和 CO_2 。 NH_3 溶于水生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会电离出 NH_4^+ 和 OH^- , 而 CO_2 溶于水会电离出 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- , HCO_3^- 可进一步电离出 CO_3^{2-} , 这些电离过程都是可逆的, 电离强度主要取决于溶液 pH。尿素溶液通常呈弱碱性, pH 为 8.5~10。由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会与 AgCl 沉淀发生络合反应生成可溶性的银氨络离子, 而 CO_3^{2-} 与 Ag^+ 会生成 Ag_2CO_3 沉淀, 这 2 种物质的存在都会对 Cl^- 测定结果产生强烈干扰。因此, 必须设法根除掉尿素溶液中的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 。

25℃ 下氨水溶液和碳酸溶液中的各物质摩尔分数随 pH 变化关系分别见图 1 和图 2, 当 pH 低于 6 时 NH_3 基本全部转化为 NH_4^+ , pH 低于 4 时 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 基本完全转化为 CO_2 , 因此将溶液 pH 调至酸性便可去除 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并完全抑制 CO_2 的电离反应。另外工业尿素中一般含有 Fe^{3+} , Fe^{3+} 易水解生成胶体对吸光度产生影响, 在 pH 较低的酸性环境中可有效抑制 Fe^{3+} 水解。由于加入 HNO_3 溶液不会影响 Cl^- 测定, 因此利用 HNO_3 溶液将待测尿素溶液样品 pH 调至酸性理论上可有效消除上述多种干扰物质。



1— NH_4^+ ; 2— NH_3

图 1 NH_3 和 NH_4^+ 摩尔分数随 pH 变化关系



1— CO_2 ; 2— HCO_3^- ; 3— CO_3^{2-}

图 2 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 摩尔分数随 pH 变化关系

3 实验研究

3.1 仪器与试剂

仪器:紫外-可见分光光度计(上海仪电 L8, 采用 50 mm 比色皿)、离子色谱仪(赛默飞 Dionex Easion)、分析天平(精确度为 0.1 g)、50 mL 比色管、实验室常用器皿。

尿素溶液(50%):使用量筒量取 200 mL 去离子水置于 500 mL 烧杯中,将烧杯放置在电加热炉上加热至水温达到 80℃ 后停止加热;使用分析天平称取 200 g 市售工业尿素溶于 80℃ 热水中,搅拌至尿素完全溶解,然后使用滤纸过滤去除悬浮物之后得到 50% 尿素溶液置于 500 mL 容量瓶中,保存温度不得低于 25℃。

HNO_3 溶液(25%):使用量筒量取约 55 mL 的 65% 浓硝酸于烧杯中,然后缓慢加入约 123 mL 去离子水,摇匀。

AgNO_3 溶液(17 g/L):使用分析天平称取 17 g 硝酸银,加入少量去离子水,待溶解后再用去离子水定容至 1 L,摇匀,贮存于棕色瓶内。

Cl^- 标准溶液(25 mg/L):使用 25 mL 移液管量取 25 mL 的 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cl^- 标准溶液于 1 L 容量瓶中,使用去离子水定容至刻度线,摇匀。

3.2 不同因素对吸光度影响的实验研究

3.2.1 入射光波长

取 35 mL 50% 尿素溶液于 50 mL 的比色管中,加入 7 mL 25% HNO_3 溶液,然后用去离子水定容至刻度线,摇匀后在暗处静置 15 min。使用紫外-可见分光光度计对上述配置的溶液样品在 300~700 nm 进行光谱扫描实验,吸光度随波长变化关系见图 3。在 300~350 nm 的波长区间,尿素溶液的吸光度随波长增大而快速减小;而在 350~700 nm 的波长区间,吸光度随波长增大而缓慢减小且逐渐趋于零。

研究表明尿素、 NO_3^- 均在紫外区(波长小于 400 nm)内有较强的吸光度^[22],这与本次实验结果刚好相吻合。因此选取入射光波长时应避开紫外区,

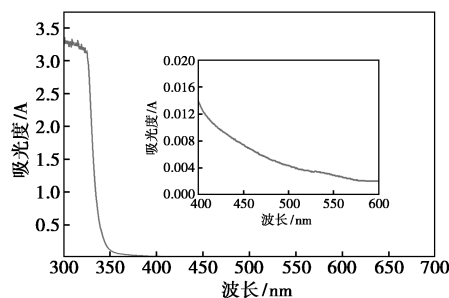


图3 吸光度随波长变化关系

这样才能最大限度地消除尿素、 NO_3^- 带来的干扰影响,但入射光波长选取又不宜过长,否则吸光度的灵敏度过低会导致检测精度偏低,结合图 3 和实验经验得到入射光波长选取范围宜为 400~500 nm。

3.2.2 HNO_3 溶液加入量

在相同实验条件下通过改变 HNO_3 溶液加入量研究了尿素溶液吸光度的变化情况。吸光度采用紫外-可见分光光度计来测定,每次实验统一取 35 mL 50% 尿素溶液加入比色管,先加入 25% HNO_3 溶液摇匀之后,再加入 17 g/L AgNO_3 溶液摇匀后用去离子水定容至刻度线,静置 15 min 后进行吸光度测定,同时进行空白试验(仅不加 AgNO_3 溶液)。 Cl^- 加标实验时需加入 AgNO_3 溶液前加入 2 mL Cl^- 标准溶液(25 mg/L)并摇匀,相当于比色管中 50 mL 的待测样品加标 Cl^- 浓度为 1 mg/L。实验中统一加入 2 mL 的过量 AgNO_3 溶液,确保 Cl^- 反应完全。

如表 1 所示,不加 HNO_3 溶液时,吸光度很大,说明干扰很严重;随着加入 HNO_3 溶液量的增大,pH 先快速下降后缓慢降低,未加标 Cl^- 和加标 Cl^- 的吸光度变化规律完全相同,吸光度都是先逐渐增加,当 HNO_3 溶液加入量达到 7 mL 时就趋于稳定,此时 pH 约为 1.5。实验结果表明,要彻底消除尿素溶液中的主要干扰物质并获得稳定、可靠的吸光度,需将尿素溶液样品的 pH 调至 1.5 及以下,此时 25% HNO_3 溶液加入量占尿素溶液样品体积比应不低于 20%。

表 1 不同 HNO_3 溶液加入量时吸光度测量结果

HNO_3 溶液量/mL	0	2	3	4	5	6	7	8
pH	8.52	2.38	2.12	1.93	1.79	1.67	1.54	1.46
吸光度/A								
未加标 Cl^-	2.6909	0.0450	0.0576	0.0956	0.0973	0.1293	0.1304	0.1305
加标 Cl^-	3.6294	0.2220	0.2391	0.3021	0.3082	0.3334	0.3392	0.3393

3.2.3 尿素溶液浓度

尿素溶液使用分光光度法来测定 Cl^- 浓度时需要加入 HNO_3 溶液、 AgNO_3 溶液和去离子水,会导致尿素溶液浓度在不同程度上的稀释。由于不同浓度的尿素溶液黏性差异较大,有可能会影响溶液中 AgCl 沉淀的分散程度,从而影响吸光度,造成尿素溶液在不同稀释倍数下 Cl^- 测定结果存在较大的差异,本文中通过实验研究了不同尿素溶液浓度对吸光度的影响。如图 4 所示,吸光度与尿素溶液浓度呈线性正相关,相关性系数 R^2 达到 0.9997,由于尿素溶液浓度又与 Cl^- 浓度本身呈线性比例关系,该实验结果表明,吸光度实质上还是与尿素溶液中氯离子浓度呈线性相关,而与尿素溶液浓度基本无关,10%~50%范围内的尿素溶液浓度不会影响吸光度和干扰 Cl^- 测定。

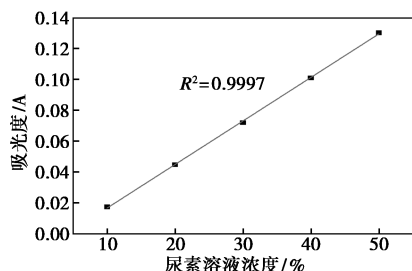


图 4 吸光度随尿素溶液浓度变化关系

3.3 实验室检测的准确度研究

为考察在实验室使用紫外-可见分光光度计来检测尿素溶液 Cl^- 浓度的准确度,采用 50% 尿素溶液和 Cl^- 标准溶液配置出 4 个不同加标 Cl^- 浓度的尿素溶液样品(尿素溶液浓度相同)进行加标实验,测试结果见表 2, Cl^- 加标回收率分别为 91.90%、90.68%、91.95%、97.98%,4 个样品的回收率均在 90%~100% 之间,这表明分光光度法用来检测尿素溶液 Cl^- 浓度是切实可行的且准确度较高。

表 2 尿素溶液加标回收率测试结果

样品编号	加标 Cl^- 浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标前后 Cl^- 浓度检测差值 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %
1	0.1	0.0919	91.90
2	0.5	0.4534	90.68
3	1.0	0.9195	91.95
4	2.0	1.9596	97.98

4 尿素溶液在线 Cl^- 检测仪开发

4.1 仪表的结构描述和工作原理

在实验研究成果的基础上开发出了一种基于分

光光度法的尿素溶液在线 Cl^- 检测仪,结构示意图如图 5 所示,主要组成如下。

(1) 预处理系统,主要包括取样管线、过滤器、进料蠕动泵和溢流杯。

(2) 检测系统,主要包括在线 Cl^- 分光光度计、样品给料蠕动泵、微型计量泵、样品排放蠕动泵。

(3) 试剂瓶,配备一组试剂瓶分别装有 25% HNO_3 溶液、17 g/L AgNO_3 溶液、5% 氨水、0.2 mg/L Cl^- 标准溶液、0.8 mg/L Cl^- 标准溶液、除盐水。

(4) 附属系统,主要包括机柜、PLC 系统、电气设备、柜内通风机和电加热装置(用于维持机柜内部空间处于 20~35℃ 的恒温环境)。

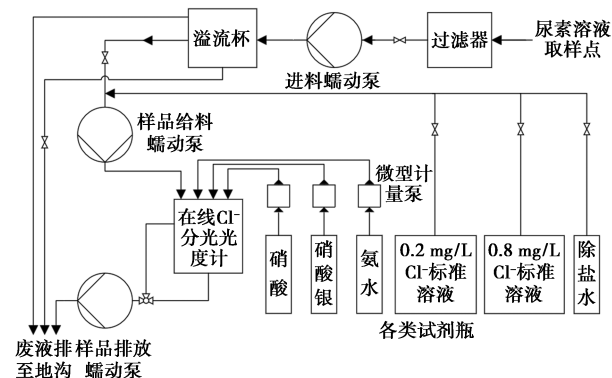


图 5 尿素溶液在线 Cl^- 检测仪的结构示意图

尿素溶液在线 Cl^- 检测仪主要工作原理如下。

(1) 样品预处理。经进料蠕动泵抽取,将来自取样点的尿素溶液(温度一般为 40~50℃)经囊式过滤器过滤掉悬浮物后送入溢流杯储存;溢流杯设有温度测点和电子冷却器,将尿素溶液温度降至 35℃ 以下。

(2) 分析检测。通过样品给料蠕动泵将溢流杯中冷却后的尿素溶液样品抽至在线 Cl^- 分光光度计的比色皿中,再利用微型计量泵将 HNO_3 溶液和 AgNO_3 溶液间隔一定时间先后注入比色皿中,测得 AgNO_3 溶液加入前后的吸光度差值 ΔA ,根据标准工作曲线和吸光度 ΔA 来计算得到 Cl^- 浓度。

(3) 排空和清洗。每次检测完成之后,打开溢流杯底部排放阀排空溢流杯,并通过样品排放蠕动泵将比色皿中检测后的尿素溶液排空,利用微型计量泵注入氨水来溶解比色皿中残留的 AgCl 沉淀,再通过样品给料蠕动泵抽取除盐水对比色皿进行彻底清洗,清洗完成后排空比色皿。

4.2 仪表检出限及精密度和准确度

利用纯水替代尿素溶液作为待测样品,利用尿素溶液在线 Cl^- 检测仪开展了 20 次空白平行试样的

Cl⁻浓度测定,空白平行检测(批内)的标准偏差 σ_{wb} 计算值为 0.012 8 mg/L,根据仪表检出限 = $4.6\sigma_{wb}$ (置信水平为 95%),可得到该检测仪检出限为 0.06 mg/L。

使用 25 mg/L Cl⁻ 标准溶液稀释配置出 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 mg/L 的 Cl⁻ 标准溶液样品,使用尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪和离子色谱仪分别进行分析测试,结果如表 3 所示。当样品 Cl⁻ 浓度为 0.05 mg/L 时,此浓度已低于仪表检出限,尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪平均绝对百分比误差

(MAPE) 达到了 21.20%,检测误差很大;而当样品 Cl⁻ 浓度为 0.1~1.0 mg/L 时,MAPE 均小于 10%;每个样品 6 次检测结果的重复性都较好,相对标准偏差(RSD) 的最大值为 7.06%,这说明该检测仪对 0.1 mg/L 及以上 Cl⁻ 浓度的标准溶液检测具有较高的精密度和准确度。离子色谱仪对 Cl⁻ 检测得到的各样品相对误差(RE) 均很小,检测准确度更高,可用于尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪检测结果的比对分析和校准。

表 3 Cl⁻ 标准溶液样品检测结果

仪表类型	项目名称	样品 Cl ⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)									
		0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	
尿素溶液在线 Cl ⁻ 检测仪	Cl ⁻ 检测值/(mg·L ⁻¹)	0.063	0.090	0.185	0.288	0.410	0.470	0.619	0.801	1.051	
		0.059	0.088	0.192	0.301	0.375	0.552	0.640	0.796	0.998	
		0.062	0.092	0.202	0.290	0.399	0.496	0.589	0.810	0.969	
		0.065	0.091	0.196	0.319	0.409	0.504	0.611	0.802	1.011	
		0.054	0.090	0.211	0.292	0.411	0.513	0.579	0.806	1.053	
	平均值/(mg·L ⁻¹)	0.061	0.090	0.197	0.298	0.401	0.507	0.608	0.803	1.016	
	MAPE/%	21.20	9.80	4.00	3.33	2.80	4.12	3.40	0.58	2.96	
	RSD/%	7.06	1.64	5.01	4.28	3.79	5.88	3.99	0.66	3.53	
离子色谱仪	Cl ⁻ 检测值/(mg·L ⁻¹)	0.052	0.097	0.204	0.292	0.407	0.492	0.594	0.810	1.009	
	RE/%	4.00	3.00	2.00	2.67	1.75	1.60	1.00	1.25	0.90	

使用 6 种工业尿素分别配置出 50% 尿素溶液样品,采用尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪来测定各个样品的 Cl⁻ 浓度,同时取样采用离子色谱仪进行实验室检测,检测结果对比见表 4,2 种仪表的 RE 随样品中的 Cl⁻ 浓度增加而有所变小,样品 1 由于 Cl⁻ 浓度超出仪表检出限,检测误差明显要大挺多,RE 达到了 28.57%,其他 5 个样品的 RE 均在 10% 以内。

表 4 2 种仪表 Cl⁻ 检测结果对比

样品编号	尿素溶液在线 Cl ⁻ 检测仪 Cl ⁻ 检测值/(mg·L ⁻¹)	离子色谱仪 Cl ⁻ 检测值/(mg·L ⁻¹)	RE/%
1	0.036	0.028	28.57
2	0.088	0.097	9.28
3	0.236	0.254	7.09
4	0.327	0.311	5.14
5	0.342	0.357	4.20
6	0.541	0.523	3.44

上述研究表明,尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪并不适合用于测定 0.1 mg/L 以下极低浓度的尿素溶液 Cl⁻ 测定,因此可将该检测仪的测定下限规定为 0.1 mg/L。

4.3 工厂模拟试验和实际工程应用

在某生产车间搭建了一套模拟电厂尿素溶液

Cl⁻ 检测的试验装置,主要由尿素溶解罐、尿素溶解泵和尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪组成,该试验装置用来对尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪进行各项试验研究以及出厂性能测试,工艺流程见图 6。

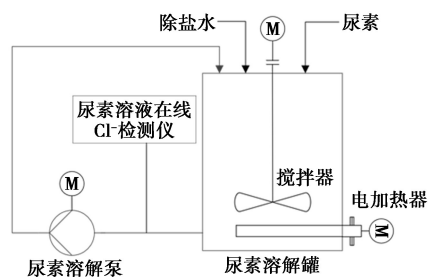
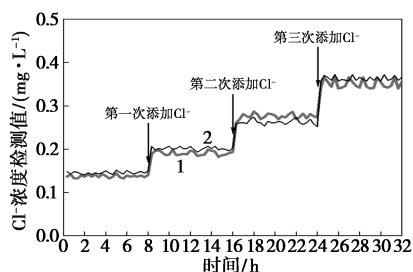


图 6 模拟电厂尿素溶液 Cl⁻ 检测的试验装置
工艺流程

为考察开发的尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪样机连续运行的检测效果,依托试验装置开展了一次工厂模拟试验,尿素溶液在线 Cl⁻ 检测仪从尿素溶解泵入口取样,每隔 20 min 进行一次检测,共进行 96 次,每隔 8 h 向尿素溶解罐中添加一次 Cl⁻ (添加物为 NaCl) 并混合均匀,同时人工取样采用离子色谱仪进行实验室检测。根据图 7 的工厂模拟试验结果,4 个尿素溶液 Cl⁻ 浓度不同的时间段尿素溶液在

线 Cl^- 检测仪测得 Cl^- 浓度平均值依次为 0.137、0.190、0.276、0.351 mg/L, 离子色谱仪测得 Cl^- 浓度平均值依次为 0.145、0.201、0.262、0.363 mg/L, 各个时间段的 RE 都在 10% 以内且检测数据的稳定性保持良好。



1—在线 Cl^- 检测仪; 2—离子色谱仪

图 7 工厂模拟试验结果

在某电厂尿素水解车间安装了一套尿素溶液在线 Cl^- 检测仪进行实际工程应用测试, 测试期间在线 Cl^- 检测仪检测结果与人工取样实验室检测结果之间的 RE 均在 10% 以内且运行较为平稳, 各项性能指标均达到预期目标。

通过上述的工厂模拟试验和实际工程应用, 充分表明所开发的基于分光光度法的尿素溶液在线 Cl^- 检测仪实际运行效果良好, 也进一步验证了该检测仪连续运行的稳定性和准确度, 为该检测仪下一步推广应用奠定了基础。

5 结论

(1) 尿素溶液中的悬浮物、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 Fe^{3+} 均对 Cl^- 测定有一定的干扰, 悬浮物可采用物理过滤方法加以去除, 而其他干扰物质可采用加入 HNO_3 溶液调节 pH 至酸性的方法来有效消除。

(2) 实验研究结果表明, 入射光波长选取范围宜为 400~500 nm, 检测时 25% HNO_3 溶液加入量占尿素溶液样品体积比应不低于 20%, 尿素溶液浓度在 10%~50% 时不会干扰 Cl^- 测定, 实验室中使用紫外-可见分光光度计来检测尿素溶液 Cl^- 浓度具有较高的准确度。

(3) 成功开发了一种基于分光光度法的尿素溶液在线 Cl^- 检测仪, 测定下限可达 0.1 mg/L, Cl^- 浓度在 0.1 mg/L 及以上时检测结果的相对误差在 10% 以内, 各项性能指标均能满足尿素溶液 Cl^- 在线实时检测的需求。

参考文献

- [1] 张迪, 李奎, 但琴, 等. 尿素水解器的腐蚀原因分析试验及防护措施[J]. 电力科技与环保, 2022, 38(5): 400-406.
- [2] 陈文通, 樊帅军, 陈柳潼, 等. 尿素水解制氨系统问题分析与对策[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(S2): 103-108.
- [3] 鲁金涛, 张波, 黄锦阳, 等. 烟气脱硝用尿素水解装置关键部件用候选材料的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2017, 41(7): 6-12.
- [4] 文慧峰, 张兆, 韩涛, 等. 水汽系统积盐问题分析及处理[J]. 热力发电, 2024, 53(3): 161-166.
- [5] 王朝亮, 任华峰, 胡捷, 等. 尿素高压洗涤器氯离子控制装置的研究应用[J]. 氮肥技术, 2023, 44(2): 11-13.
- [6] 赵涛子. 尿素装置中氯离子来源探析及预防措施[J]. 氮肥与合成气, 2021, 49(5): 26-28, 31.
- [7] 艾合买提, 李世迁, 周培疆. 硝酸银滴定法测量水中氯化物含量的不确定度评定[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(7): 161-166.
- [8] 周弛, 郭晋君, 刘建利, 等. 全自动电位滴定法测定水中氯化物[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(11): 1171-1175.
- [9] 李洁, 彭先佳, 胡星云. 离子选择性电极法快速测定强酸废水中的氯离子[J]. 化学工程师, 2022, 36(12): 34-37.
- [10] 梁小丹, 杨柳, 倪子贞, 等. 离子色谱法测定电解电容器纸中水溶性氯化物的含量[J]. 中国造纸, 2024, 43(2): 134-138.
- [11] 戴鑫, 田利, 潘振波, 等. 痕量氯离子在线测量方法在电厂的应用[J]. 热力发电, 2016, 45(2): 81-85.
- [12] 全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会(SAC/TC 63/SC 5). GB/T 15453—2018 工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [13] Liao C X, Zhong L J, Tang Y T, et al. Solid-contact potentiometric anion sensing Based on classic silver/silver insoluble salts electrodes without ion-selective membrane[J]. Membranes, 2021, 11(12): 959.
- [14] Lindner E, Konstantin N. Mikhelson. Ion-selective electrodes[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(2): 373-374.
- [15] 吴勤, 孙明星, 高运川, 等. 离子色谱法测定化肥中六种阴离子[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(1): 23-26.
- [16] Huang Y M, Pang J F, Zhang S N, et al. Pretreatment methods in ion chromatography: A review[J]. Journal of Chromatography A, 2024, 1730: 465162.
- [17] 全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会(SAC/TC 105). GB/T 29400—2012 化肥中微量阴离子的测定 离子色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [18] Mäntele W, Deniz E. UV-Vis absorption spectroscopy; Lambert-beer reloaded[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 173: 965-968.
- [19] 李文, 吕赫, 程李, 等. 基于流动注射法结合分光光度法的水质痕量总氮在线监测[J]. 现代化工, 2019, 39(7): 224-228.
- [20] 星成霞, 王应高, 李永立, 等. 电厂水汽中痕量氯离子自动快速测定法[J]. 分析实验室, 2016, 35(9): 1066-1069.
- [21] Cerda V, Phansi P, Ferreira S. From mono- to multicomponent methods in UV-Vis spectrophotometric and fluorimetric quantitative analysis-A review[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2022, 157: 116772.
- [22] 陶辉, 刘丹, 陈卫. 以 SPE 作为 UV 法测定硝酸盐氮的预处理方法[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2017, 45(2): 128-132.