



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 203376335 U

(45) 授权公告日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201320499418. 2

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(22) 申请日 2013. 08. 15

(73) 专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南
一段 24 号

(72) 发明人 王辛龙 史文慧 张志业 杨林
杨秀山

(74) 专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限
公司 51226

代理人 何强 武森涛

(51) Int. Cl.

G01N 35/08 (2006. 01)

G01N 21/31 (2006. 01)

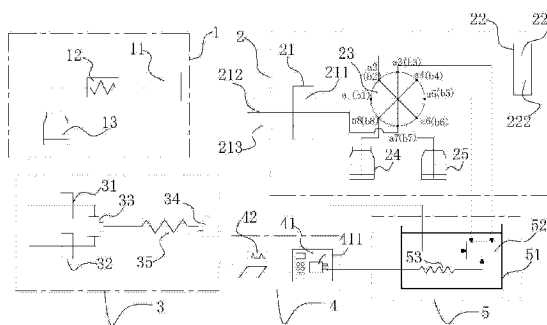
权利要求书2页 说明书14页 附图6页

(54) 实用新型名称

硫酸根浓度在线快速测定系统

(57) 摘要

本实用新型公开了一种硫酸根浓度在线快速测定系统,该系统能够连续、快速、准确的测定样品中硫酸根含量。该系统,包括注样系统、反应系统以及检测系统,所述注样系统包括第一输送装置、第二输送装置、八通道转向阀、沉淀剂容器以及清洗剂容器,第一输送装置具有第一通道、第二通道以及样品导管,所述第二输送装置具有第三通道、第四通道;所述检测系统包括数据处理模块以及分光光度计;所述第一通道、第二通道、第三通道、第四通道、清洗剂容器以及沉淀剂容器分别连接到八通道转向阀,所述样品导管以及八通道转向阀管接到反应系统,反应系统与检测系统连接。采用该系统,能够实现硫酸根浓度在线分析,准确度较高,检测速度快,稳定性好。



1. 硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:包括注样系统(2)、反应系统(5)以及检测系统(4);

所述注样系统(2)包括第一输送装置(21)、第二输送装置(22)、八通道转向阀(23)、沉淀剂容器(25)、清洗剂容器(24),所述第一输送装置(21)具有第一通道(211)、第二通道(212)以及样品导管(213),所述第二输送装置(22)具有第三通道(221)、第四通道(222);

所述反应系统(5)包括反应块(52)以及反应管(53);所述检测系统(4)包括数据处理模块(42)以及分光光度计(41);

所述八通道转向阀(23)包括转子(231)、定子(232),所述转子(231)与定子(232)同轴;所述定子(232)设置有八个通道通孔(a),所述通道通孔(a)在定子(232)上沿圆周均匀分布,所述八个通道通孔(a)的一端位于定子(232)具有的连接面(232a)上,每个通道通孔(a)的另一端分别设置有第一接口(a1)、第二接口(a2)、第三接口(a3)、第四接口(a4)、第五接口(a5)、第六接口(a6)、第七接口(a7)以及第八接口(a8),所述转子(231)设置有八个与定子(232)的通道通孔(a)适配的连通孔(b),所述连通孔(b)的一端位于转子(231)具有的安装面(231a)上,每个连通孔(b)的另一端分别设置有连接口一(b1)、连接口二(b2)、连接口三(b3)、连接口四(b4)、连接口五(b5)、连接口六(b6)、连接口七(b7)以及连接口八(b8),所述连接口一(b1)与连接口五(b5)连通,所述连接口二(b2)与连接口六(b6)连通,所述连接口三(b3)与连接口七(b7)连通,所述连接口四(b4)与连接口八(b8)连通;所述连接面(232a)与安装面(231a)贴合;

所述第一通道(211)与第一接口(a1)管接,第二通道(212)管接第七接口(a7),第三通道(221)管接第二接口(a2),第四通道(222)管接第四接口(a4),所述第八接口(a8)管接清洗剂容器(24),第六接口(a6)管接沉淀剂容器(25);所述第三接口(a3)、第五接口(a5)管接到反应块(52),所述样品导管(213)管接到反应块(52);所述反应块(52)与反应管(53)的一端管接;所述反应管(53)另一端管接到分光光度计(41),所述数据处理模块(42)与分光光度计(41)电连接。

2. 如权利要求1所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:还包括微波溶样系统(1),所述微波溶样系统(1)包括微波消解仪(11)、冷却器(12)、样品容器(13),所述微波消解仪(11)、冷却器(12)、样品容器(13)通过管道顺次连接,所述样品容器(13)通过管道连接到注样系统(2)的样品导管(213)。

3. 如权利要求2所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:还包括稀释系统(3),所述稀释系统(3)包括第一输送泵(31)、第二输送泵(32)、第一分流装置(33)、稀释管(35)以及第二分流装置(34),所述第一输送泵(31)具有的入口与样品容器(13)管接,第一输送泵(31)具有的出口与所述第一分流装置(33)管接,所述第二输送泵(32)管接到第一分流装置(33),所述第一分流装置(33)、稀释管(35)以及第二分流装置(34)顺次管接,所述第二分流装置(34)与样品导管(213)连接,所述第二分流装置(34)具有废液出口。

4. 如权利要求3所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:所述的第一分流装置(33)以及第二分流装置(34)均采用三通阀。

5. 如权利要求1所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:所述八通道转向阀(23)的通道通孔(a)贯穿定子具有的连接面(232a)与侧面,所述八通道转向阀(23)的连通孔(b)贯穿转子(231)具有的安装面(231a)和侧面。

6. 如权利要求 1、2、3、4 或 5 所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:所述反应系统(5)还包括恒温水浴锅(51),所述反应块(52)以及反应管(53)设置在恒温水浴锅(51)内。

7. 如权利要求 1、2、3、4 或 5 所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:所述的数据处理模块(42)为计算机。

8. 如权利要求 1、2、3、4 或 5 所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,其特征在于:所述的第一分输送装置(21)以及第二输送装置(22)均采用多通道蠕动泵。

硫酸根浓度在线快速测定系统

技术领域

[0001] 本实用新型涉及工业生产中硫酸根浓度在线分析与监测技术领域,尤其是一种硫酸根浓度在线快速测定系统。

背景技术

[0002] 公知的:水质分析中,硫酸根的测定是评价水质质量的一项重要指标。一般而言,当水中硫酸根浓度为 300-400mg/L 时,水变的有味;硫酸盐浓度大于 750mg/L 时,人有轻泻反应。基于硫酸盐对水味的影响和具有轻泻作用,GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》规定,饮用水中硫酸盐含量不应超过 250mg/L。因此,测定水体中硫酸根的含量是非常必要的。

[0003] 环境监测中,硫酸根的测定也是一个常规的测试项目。硫酸及硫酸盐被广泛应用于化工、冶金、电解、印染、制革、造纸等行业中。如果将含有硫酸根的工业废水、生活污水一起排放或灌溉农田,水体及土壤将会受到不同程度的危害,不仅使水生植物的新陈代谢作用受到影响,而且被人体摄入后,将会引起多种疾病。因此,严格监测工业废水中硫酸根的含量显得非常重要。

[0004] 在磷硫化工行业中,硫酸根的含量也是一项重要的工艺控制指标。很多生产工艺对硫酸根的含量有着严格的要求。比如,磷石膏分解过程,磷石膏的脱硫率或分解率必须同脱硫残渣中的硫酸根含量高度相关。又如,湿法磷酸生产及净化过程中,料浆液中硫酸根的浓度对磷矿分解及硫酸钙结晶均有较大的影响。因此,为了获得最大的磷收率,最低的硫酸损耗以及高的过滤强度需要严格控制料浆液中硫酸根的含量。

[0005] 由此可见,水质分析、环境检测及磷硫化工等许多行业中需要一种快速准确分析硫酸根浓度的方法。

[0006] 硫酸根的常规分析方法通常有重量法,玫瑰红酸钠法,ICP-AES 发射光谱法,热滴定法,流动注射热焓法,流动注射比浊法。国标重量法分析硫酸根含量,分析结果准确,但由于测定手续过于费时,需要大约 5、6 个小时,难以满足工业过程大量样品的在线分析需要。

[0007] 玫瑰红酸钠法分析操作简便,测定速度快,使用试剂少,在工艺条件稳定的情况下可以测定 SO_4^{2-} 的含量范围(控制范围 2.5-3.5mg/mL)。由于其测定仅能给出一个测定的范围,这种分析方法仅可以满足一般的中间控制分析需要,难以满足工业上对硫酸根浓度的准确分析和 DCS 控制。

[0008] 屈念民在发表的《热滴定法测定“ SO_4^{2-} ”的浓度—“ SO_4^{2-} ”测定仪的制作》一文中介绍了热滴定法测定 SO_4^{2-} 含量的方法。热滴定法分析原理虽然比重量法复杂,每测定一个样品仅需要 10 分钟左右。但是热滴定仪价格昂贵,在使用之前必须注意溶液液位应保持不变,对室内温度要求严格,不适用于工业在线分析。

[0009] 赵清等人在发表的《ICP-AES 测定湿法磷酸萃取料浆中液相硫酸根含量》一文中介绍了 ICP-AES 方法测定 SO_3 含量。ICP-AES 发射光谱分析方法具有快速(几分钟内完成)、准确($\pm 0.25\%$),且能同时定量分析其它杂质元素(如 Fe、Mg、Al、Si 等)的优点。但仪器昂贵,在测定过程中离子的干扰很难避免,不适于在线分析。

[0010] 赵声兰,陈朝银发表的《湿法磷酸中硫酸根含量的测定》一文中介绍了比浊法测定硫酸根含量的方法。这种方法测一个样需要 20-25 分钟,检测速度慢。而且 BaSO_4 随时间延长不断沉降,影响浊度,使吸光度值减小,结果偏低。

[0011] 余佳蓓等发表的《流动注射-分光光度法测定湿法磷酸中的三氧化硫含量》一文中采用流动注射分光光度法测定硫酸根的含量。流动注射分光光度法检测速度快,结构简单,操作简便。但是,该系统缺乏恒温反应装置,测试过程受环境温度变化影响大,并且该方法不能用于固体含硫样品的快速分析检测。而且该方法的线性范围较窄,可以直接检测的三氧化硫的线性浓度范围仅为 40-160mg/L,若用于工业在线分析,操作弹性较小,稳定性较差。

实用新型内容

[0012] 本实用新型所要解决的技术问题是提供一种能够连续、快速、准确的测定样品中硫酸根含量的硫酸根浓度在线快速测定系统。

[0013] 本实用新型解决其技术问题所采用的技术方案是:硫酸根浓度在线快速测定系统,包括注样系统、反应系统以及检测系统,所述注样系统包括第一输送装置、第二输送装置、八通道转向阀、沉淀剂容器、清洗剂容器,所述第一输送装置具有第一通道、第二通道以及样品导管,所述第二输送装置具有第三通道、第四通道,所述反应系统包括反应块以及反应管;所述检测系统包括数据处理模块以及分光光度计;所述八通道转向阀包括转子、定子,所述转子与定子同轴;所述定子设置有八个通道通孔,所述通道通孔在定子上沿圆周均匀分布,所述八个通道通孔的一端位于定子具有的连接面上,每个通道通孔的另一端分别设置有第一接口、第二接口、第三接口、第四接口、第五接口、第六接口、第七接口以及第八接口,所述转子设置有八个与定子的通道通孔适配的连通孔,所述连通孔的一端位于转子具有的安装面上,每个连通孔的另一端分别设置有连接口一、连接口二、连接口三、连接口四、连接口五、连接口六、连接口七以及连接口八,所述连接口一与连接口五连通,所述连接口二与连接口六连通,所述连接口三与连接口七连通,所述连接口四与连接口八连通;所述连接面与安装面贴合;所述第一通道与第一接口管接,第二通道管接第七接口,第三通道管接第二接口,第四通道管接第四接口,所述第八接口管接清洗剂容器,第六接口管接沉淀剂容器;所述第三接口、第五接口管接到反应块,所述样品导管管接到反应块;所述反应块与反应管的一端管接;所述反应管另一端管接到分光光度计,所述数据处理模块与分光光度计电连接。

[0014] 进一步的,硫酸根浓度在线快速测定系统还包括微波溶样系统,所述微波溶样系统包括微波消解仪、冷却器、样品容器,所述微波消解仪、冷却器、样品容器通过管道顺次连接,所述样品容器通过管道连接到注样系统的样品导管。

[0015] 进一步的,硫酸根浓度在线快速测定系统还包括稀释系,所述稀释系统包括第一输送泵、第二输送泵、第一分流装置、稀释管以及第二分流装置,所述第一输送泵具有的入口与样品容器管接,第一输送泵具有的出口与所述第一分流装置管接,所述第二输送泵管接到第一分流装置,所述第一分流装置、稀释管以及第二分流装置顺次管接,所述第二分流装置与样品导管连接,所述第二分流装置具有废液出口。

[0016] 优选的,所述的第一分流装置以及第二分流装置均采用三通阀。

[0017] 优选的,所述八通道转向阀的通道通孔贯穿定子的连接面与侧面,所述八通道转向阀的连通孔贯穿转子的安装面和侧面。

[0018] 进一步的,所述反应系统还包括恒温水溶锅,所述反应块以及反应管设置在恒温水溶锅内。

[0019] 优选的,所述的数据处理模块为计算机。

[0020] 优选的,所述的第一分输送装置以及第二输送装置均采用多通道蠕动泵。

[0021] 本实用新型的有益效果:本实用新型提供的硫酸根浓度在线快速测定系统可以在线监测液体样品中硫酸根含量,该系统检测速度快,沉淀剂消耗量小,可最大程度降低检测成本。本实用新型提出的硫酸根浓度在线快速测定系统设置有恒温水溶锅,因而避免了由环境温度变化对沉淀反应和吸光度带来的影响,由此保证了分析测试的准确性和重现性。

附图说明

[0022] 图 1 是本实用新型实施例中硫酸根浓度在线快速测定系统结构示意图;

[0023] 图 2 是八通道转向阀旋转一格后的结构示意图;

[0024] 图 3 是实施例中八通道转向阀的等轴侧图;

[0025] 图 4 是实施例中八通道转向阀的俯视图;

[0026] 图 5 是图 4 中的 B-B 剖面图;

[0027] 图 6 是实施例中定子结构俯视图;

[0028] 图 7 是实施例中转子轴测图;

[0029] 图 8 是对样品 1、2 进行检测时标准溶液的拟合曲线图;

[0030] 图 9 是对样品 3 进行检测时标准溶液的拟合曲线图;

[0031] 图 10 是对样品 4 进行检测时标准溶液的拟合曲线图;

[0032] 图 11 是对样品 5 进行检测时标准溶液的拟合曲线图;

[0033] 图 12 是对样品 6 进行检测时标准溶液的拟合曲线图;

[0034] 图中标示:1-微波溶样系统,11-微波消解仪,12-冷却器,13-样品容器,2-注样系统,21-第一输送装置,211-第一通道,212-第二通道,213-样品导管,22-第二输送装置,221-第三通道,222-第四通道,23-八通道转向阀,231-转子,231a-连接面,232-定子,232a-安装面,24-清洗剂容器,25-沉淀剂容器,3-稀释系统,31-第一输送泵,32-第二输送泵,33-第一分流装置,34-第二分流装置,35-稀释管,4-检测系统,41-分光光度计,42-数据处理模块,5-反应系统,51-恒温水溶锅,52-反应块,53-反应管,a-通道通孔,a1-第一接口,a2-第二接口,a3-第三接口,a4-第四接口,a5-第五接口,a6-第六接口,a7-第七接口,a8-第八接口,b-连通孔,b1-连接口一,b2-连接口二,b3-连接口三,b4-连接口四,b5-连接口五,b6-连接口六,b7-连接口七,b8-连接口八。

具体实施方式

[0035] 下面结合附图和实施例对本实用新型进一步说明。

[0036] 如图 1 至图 7 所示,硫酸根浓度在线快速测定系统,包括注样系统 2、反应系统 5 以及检测系统 4;所述注样系统 2 包括第一输送装置 21、第二输送装置 22、八通道转向阀 23、沉淀剂容器 25、清洗剂容器 24,所述第一输送装置具有第一通道 211、第二通道 212 以及样

品导管 213, 所述第二输送装置 22 具有第三通道 221、第四通道 222; 所述反应系统 5 包括反应块 52 以及反应管 53; 所述检测系统 4 包括数据处理模块 42 以及分光光度计 41; 所述八通道转向阀 23 包括转子 231、定子 232, 所述转子 231 与定子 232 同轴; 所述定子 232 设置有八个通道通孔 a, 所述通道通孔 a 在定子 232 上沿圆周均匀分布, 所述八个通道通孔 a 的一端位于定子 232 具有的连接面 232a 上, 每个通道通孔 a 的另一端分别设置有第一接口 a1、第二接口 a2、第三接口 a3、第四接口 a4、第五接口 a5、第六接口 a6、第七接口 a7 以及第八接口 a8, 所述转子 231 设置有八个与定子 232 的通道通孔 a 适配的连通孔 b, 所述连通孔 b 的一端位于转子 231 的安装面 231a 上, 每个连通孔 b 的另一端分别设置有连接口一 b1、连接口二 b2、连接口三 b3、连接口四 b4、连接口五 b5、连接口六 b6、连接口七 b7 以及连接口八 b8, 所述连接口一 b1 与连接口五 b5 连通, 所述连接口二 b2 与连接口六 b6 连通, 所述连接口三 b3 与连接口七 b7 连通, 所述连接口四 b4 与连接口八 b8 连通; 所述连接面 232a 与安装面 231a 贴合; 所述第一通道 211 与第一接口 a1 管接, 第二通道 212 管接第七接口 a7, 第三通道 221 管接第二接口 a2, 第四通道 222 管接第四接口 a4, 所述第八接口 a8 管接清洗剂容器 24, 第六接口 a6 管接沉淀剂容器 25; 所述第三接口 a3、第五接口 a5 管接到反应块 52, 所述样品导管 213 管接到反应块 52; 所述反应块 52 与反应管 53 管接连接; 所述反应管 53 另一端管接到分光光度计 41, 所述数据处理模块 42 与分光光度计 41 电连接。所述转子 231 与定子 232 同轴, 所述连接面 232a 与安装面 231a 贴合; 则转子 231 可以围绕中心转轴相对于定子 232 转动。所述定子 232 的连接面 232a 是指定子 232 的一个端面。当定子竖直放置时, 如图 6 所示, 定子 232 向上的凸台面为定子 232 的连接面 232a。所述转子 231 的安装面 231a 是指转子 231 的一个端面, 当转子如图 7 放置时, 转子 231 向下的截面为转子 231 的安装面。所述连接口一 b1 与连接口五 b5 连通, 是指在转子 2 外部通过连通道连通连接口一 b1 和连接口五 b5。同理, 所述连接口二 b2 与连接口六 b6 连通, 所述连接口三 b3 与连接口七 b7 连通, 所述连接口四 b4 与连接口八 b8 连通; 所述各个接口之间的连通均指通过外部连通管进行连通。

[0037] 硫酸根浓度检测原理: 在一定介质中, SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 形成 BaSO_4 颗粒, 悬浮于溶液中形成溶胶, 当光线通过乳浊液体系时, BaSO_4 颗粒产生光散射, 使入射光相应减弱。在体系中加入适当的乳化剂和乙醇改善反应条件, 使 BaSO_4 颗粒均匀分散而不发生团聚, 提高乳浊液体系的稳定性。所获得的 BaSO_4 乳浊液体系通过分光光度计 41 检测其吸光度, 并通过预先对不同浓度硫酸根溶液测定获得的吸光度与浓度的关系曲线进行计算, 得到样品溶液中硫酸根的浓度。根据上述硫酸根浓度检测原理在硫酸根浓度在线快速测定系统中设置有分光光度计 41、八通道转向阀 23、沉淀剂容器 25、清洗剂容器 24。在沉淀剂容器 25 内储存有沉淀剂, 清洗剂容器 24 内存储有清洗剂。其中, 沉淀剂容器 25 中的沉淀剂为加入了保护剂的氯化钡溶液。溶液组成如下: 氯化钡的浓度为 1.6%–6.4%, OP-10 的浓度为 0.8%–4.8%, 乙醇的浓度为 0.8%–6.0% (v/v)。其中, 清洗剂容器 24 中的清洗剂为碱性 EDTA, 即乙二胺四乙酸二钠溶液。溶液组成如下: EDTA 的浓度为 1.0%–10.0% (m/v), 氨水的浓度为 2.0–10.0% (v/v)。

[0038] 如图 4 所示, 在对样品溶液进行检测时, 八通道转向阀 23 各个接口在初始状态时, 所述第一接口 a1 连通的连接口一 b1, 第二接口 a2 连通的连接口二 b2、与第三接口 a3 连通的连接口三 b3, 第四接口 a4 连通的连接口四 b4, 第五接口 a5 连通的连接口五 b5, 第六接口

a6 连通的连接口六 b6, 第七接口 a7 连通的连接口七 b7 以及第八接口 a8 连通的连接口八 b8, 所述连接口一 b1 与连接口五 b5 之间设置有连通管, 所述连接口二 b2 与连接口六 b6 之间设置有连通管, 所述连接口三 b3 与连接口七 b7 之间设置有连通管, 所述连接口四 b4 与连接口八 b8 之间设置有连通管。工作过程中可以通过转动八通道转向阀 23 的转子 231, 改变各个接口的连接。

[0039] 工作过程中, 旋转八通道转向阀 23, 使得八通道转向阀 23 在初始状态下, 定子 232 上具有第一接口 a1 的通道通孔 a 与转子 231 上具有接口一 b1 的连通孔 b 连通, 具有第二接口 a2 的通道通孔 a 与具有接口二 b2 的连通孔 b 连通, 具有第一接口 a3 的通道通孔 a 与具有接口三 b3 的连通孔 b 连通, 具有第四接口 a4 的通道通孔 a 与具有接口四 b4 的连通孔 b 连通。具有第五接口 a5 的通道通孔 a 与具有接口五 b5 的连通孔 b 连通, 具有第六接口 a6 的通道通孔 a 与具有接口六 b6 的连通孔 b 连通, 具有第七接口 a7 的通道通孔 a 与具有接口七 b7 的连通孔 b 连通, 具有第八接口 a8 的通道通孔 a 与转子 231 上具有接口八 b8 的连通孔 b 连通。启动第一输送装置 21 以及第二输送装置 22, 样品溶液在第一输送装置 21 的作用下通过样品导管 213 送入反应系统 5。沉淀剂容器 25 内的沉淀剂在第二输送装置 22 的作用下从第六接口 a6 被吸入到八通道转向阀 23 上的连接口六 b6 与连接口二 b2 之间的连通管内, 充满连接口二 b2 与连接口六 b6 之间的连通管, 多余的液体从第二接口 a2 进入第三通道 221, 然后排出。清洗剂容器 24 内的清洗剂在第二输送装置 22 的作用下从第八接口 a8 吸入到八通道转向阀 23 上连接口八 b8 与连接口四 b4 之间的连通管内, 充满接口八 b8 与接口四 b4 之间的连通管, 多余的液体从第四接口 a4 进入第四通道 222, 然后排出。同时去离子水在第一输送装置 21 的作用下通过第一通道 211 以及第二通道 212 分两路进入八通道转向阀 23。其中一路去离子水通过第一通道 211 从第一接口 a1 进入到八通道转向阀 23, 经过八通道转向阀 23 的连接口一 b1 与接口五 b5 之间的连通管, 从第五接口 a5 流入反应系统 5 的反应块 52 中。另一路去离子水通过第二通道 212 进入到八通道转向阀 23 的第七接口 a7, 经过八通道转向阀 23 的连接口七 b7 与连接口三 b3 之间的连通管, 从第三接口 a3 流入反应系统 5 的反应块 52 中。同时, 样品溶液通过第一输送装置 21 的作用直接被送入反应系统 5 的反应块 52 中。样品溶液与去离子水在反应块 52 中进行混合, 混合完成后进入到反应管 53 中进行反应, 最终送入到检测系统 4 中的分光光度计 41 内, 通过分光光度计 41 对其进行测试。测试完成后的废液由分光光度计 41 具有的排污口排出, 得到的检测数据通过电连接输送到检测系统 4 的数据处理模块 42。

[0040] 如图 2 所示, 关闭第二输送装置 22, 逆时针旋转八通道转向阀 23 内的转子 231, 使得指针移动一格。即具有第一接口 a1 的通道通孔 a 与具有连接口二 b2 的连通孔 b 连通, 具有第二接口 a2 的通道通孔 a 与具有连接口三 b3 的连通孔 b 连通, 具有第三接口 a3 的通道通孔 a 与具有连接口四 b4 的连通孔 b 连通, 具有第四接口 a4 的通道通孔 a 与具有连接口五 b5 的连通孔 b 连通, 具有第五接口 a5 的通道通孔 a 与具有连接口六 b6 的连通孔 b 连通, 具有第六接口 a6 的通道通孔 a 与具有连接口七 b7 的连通孔 b 连通, 具有第七接口 a7 的通道通孔 a 与具有连接口八 b8 的连通孔 b 连通, 具有第八接口 a8 的通道通孔 a 与具有连接口一 b1 的连通孔 b 连通。启动第一输送装置 21, 连通样品导管 213 以及第一通道 211, 关闭第二通道 212。在第一输送装置 21 的作用下, 样品溶液通过样品导管 213 连续不断的送入反应系统 5 的反应块 52 中。同时去离子水通过第一输送装置 21 的作用, 通过第一通

道 211 从第一接口 a1 进入到八通道转向阀 23, 由于转动了八通道转向阀 23 的转子 231; 第一接口 a1 连通的连接口二 b2, 第五接口 a5 连通的连接口六 b6, 同时连接口二 b2 与接口六 b6 之间的连通管充满了沉淀剂。因此该路去离子水进入八通道转向阀 23 后将推动连接口二 b2 与连接口五 b5 之间连通管内的沉淀剂, 从第五接口 a5 流入反应系统 5 的反应块 52 中。沉淀剂与样品溶液在反应块 52 内混合、反应, 然后流入反应管 53 中反应。反应后得到的溶液被送入检测系统 4 的分光光度计 41 内进行检测。测试完成后的废液由分光光度计 41 具有的排污口排出, 得到的检测数据通过电连接输送到检测系统 4 的数据处理模块 42。

[0041] 然后关闭样品导管 213、第一通道 211, 连通第二通道 212, 去离子水通过第二通道 212 从第七接口 a7 进入到八通道转向阀 23, 由于转动了八通道转向阀 23 的转子 231; 第七接口 a7 连通的连接口八 b8, 第三接口 a3 连通的连接口四 b4, 同时连接口八 b8 与连接口四 b4 之间的连通管充满了清洗剂。因此该路去离子水进入八通道转向阀 23 后将推动连接口八 b8 与连接口四 b4 之间连通管内的清洗剂, 从第三接口 a3 流入反应系统 5 的反应块 52 中。对反应块 52 进行清洗, 清洗后的溶液依次进入反应管 53、分光光度计 41。分别对反应管 53、分光光度计 41 进行清洗, 清洗后得到的液体以废液形式从分光光度计 41 的排污口排出。从而完成了一次对样品溶液的检测, 检测完成后将八通道转向阀 23 的各个接口对应连接关系复位。重复上述过程, 即可进行下一次的分析和测试。

[0042] 上述硫酸根浓度在线快速测定系统将样品溶液和各种试剂送入八通道转向阀 23, 通过八通道转向阀 23 对各个通路的选择, 实现将样品溶液或者试剂送入反应系统 5, 在反应系统 5 反应得到溶液再送入检测系统 4 进行检测, 从而实现对样品溶液中硫酸根含量的在线检测。通过八通道转向阀 23 各个通道的换向连接, 实现各种试剂在测试过程中的输入, 操作简便, 注入时间短从而缩短了检测时间, 提高了检测效率, 保证了检测的快速性。同时由于八通道转向阀 23 的换向实现各种试剂的选取和注入, 可以实时的注入相应的试剂, 即沉淀剂或者清洗剂, 从而实现了样品溶液的在线检测, 实时检测。该检测系统的采用流动注入样品溶液。进行检测。流动注入样品溶液是指样品溶液不通过八通道转换阀 23, 连续注入到反应块 52 中, “流动注入样品溶液” 为 “连续注入样品溶液” 之意。同时沉淀剂和辅助检测溶液通过八通道转换阀 23, 在八通道转换阀 23 中进行采样然后送入反应块 52 中, 沉淀剂或者辅助检测溶液间歇进样, 相比连续进样, 消耗量减少。综上所述该检测系统, 检测速度快, 沉淀剂消耗量小, 可以降低检测成本。

[0043] 为了使得硫酸根浓度在线快速测定系统可以对固体物质中的硫酸根浓度也能进行分析和测试。进一步的, 硫酸根浓度在线快速测定系统, 还包括微波溶样系统 1, 所述微波溶样系统 1 包括微波消解仪 11、冷却器 12、样品容器 13, 所述微波消解仪 11、冷却器 12、样品容器 13 通过管道顺次连接, 所述样品容器 13 通过管道连接到注样系统 2 的样品导管 213。通过设置微波溶样系统 1, 在样品为固体时, 可以使得样品溶解形成液体从而对其进行分析检测。微波消解仪 11 对于常压下用酸难溶的固体样品, 如磷石膏, 磷矿等, 采用微波溶样技术可以对固体物质进行快速、高效的溶解, 使固体样品转化成可以测试的液体样品。从而可以避免溶解不充分的待测样品在测试中阻塞测试管路, 影响测试结果的准确性。

[0044] 为了使得硫酸根浓度在线快速测定系统能够检测浓度较高的样品溶液, 扩大检测样品溶液浓度范围。硫酸根浓度在线快速测定系统还包括稀释系统 3, 所述稀释系统 3 包括第一输送泵 31、第二输送泵 32、第一分流装置 33、稀释管 35 以及第二分流装置 34, 所述

第一输送泵 31 具有的入口与样品容器 13 管接,第一输送泵 31 具有的出口与所述第一分流装置 33 管接,所述第二输送泵 32 管接到第一分流装置 33,所述第一分流装置 33、稀释管 35 以及第二分流装置 34 顺次管接,所述第二分流装置 34 与样品导管 213 连接,所述第二分流装置 34 具有废液出口。样品溶液由第一输送泵 31 送入第一分流装置 33 内,进入稀释系统 3。第一分流装置 33 还管接有第二输送泵 32,通过第二输送泵 32 向稀释系统 3 内泵入去离子水,样品溶液和去离子水进入稀释管 35,在稀释管 35 内去离子水对样品溶液进行稀释,将样品溶液中的硫酸根浓度稀释到硫酸根浓度在线快速测定系统能够检测的浓度范围。稀释后的样品溶液进入第二分流装置 34,分流到样品导管 213,多余的溶液通过第二分流装置 34 的废液出口进行回收利用。通过稀释系统 3 对样品溶液进行稀释从而使得整个测定系统检测硫酸根样品溶液的浓度范围扩大,可以检测高浓度的硫酸根样品溶液。

[0045] 为了简化分流装置,所述的第一分流装置 33 以及第二分流装置 34 可以采用多个球阀来实现,在每个通道上安装球阀,通过球阀的开启或者关闭实现对分流装置中液体的分流。其中一种优选的方式为所述的第一分流装置 33 以及第二分流装置 34 均采用三通阀。三通阀控制简单,操作简便。同时结构简单,连接方便,成本较低。

[0046] 为了简化在八通转向阀 23 上的连接管道的布置,可以对八通转向阀 23 的结构进行优化设计。其中一种优选方式如图 3 至图 7 所示,所述八通道转向阀 23 的通道通孔 a 贯穿定子的连接面 232a 与侧面,所述八通道转向阀 23 的连通孔 b 贯穿转子 231 的安装面 231a 和侧面。所述定子 232 的侧面是指定子 232 的外圆周面,所述转子 231 的侧面是指转子 231 的外圆周面。从而使得八通道转向阀 23 的定子 232 上的第一接口 a1、第二接口 a2、第三接口 a3、第四接口 a4、第五接口 a5、第六接口 a6、第七接口 a7 以及第八接口 a8 均位于定子 232 的侧面。因此各个接口之间的距离较大,从而便于各个接口连接管道的安装、拆除和布置。同时转子 231 上的连接口一 b1、连接口二 b2、连接口三 b3、连接口四 b4、连接口五 b5、连接口六 b6、连接口七 b7 以及连接口八 b8 也位于转子 231 的侧面,因此使得转子 231 上各接口连接管道的安装、拆除和布置方便快捷。同时各个连接口的连接管道不会对转子 231 的转动造成影响,保证了系统工作的稳定性。

[0047] 为了使得样品溶液在反应的过程中不会受到外界环境的干扰,反应系统 5 还包括恒温水溶锅 51,所述反应块 52 以及反应管 53 设置在恒温水溶锅 51 内。恒温水溶锅 51 内的温度保持恒定,样品溶液与沉淀剂在反应块 52 以及反应管 53 内进行反应时,溶液性质稳定,避免了由环境温度变化对沉淀反应和吸光度带来的影响,从而使得反应得到的溶液性质稳定,因此在检测系统 4 内对其进行检测,有利于提高检测精度,保证了分析测试的准确性和重现性。

[0048] 所述的数据处理模块 42 可以为多种形式,可以为 PC 处理器,计算机等。其中优选方案选用计算机。计算机对数据的处理速度快,显示直观,对多个数据可以同时进行分析处理。

[0049] 为了使得样品溶液在输送的过程中不受外界影响。所述的第一输送装置 21 以及第二输送装置 22 均采用多通道蠕动泵。蠕动泵在输送液体时,流体只接触泵管,不接触泵体;同时输送量精度高:稳定性好,防腐蚀,密封性好,具有良好的自吸能力,可空转,可防止回流,维护简单。因此选用蠕动泵不仅能够防止外界因素对溶液中离子检测的影响,同时操作简便,输送量容易精确控制,稳定性好。

[0050] 实施例 1

[0051] 硫酸根浓度在线快速测定系统,包括微波溶样系统 1、注样系统 2、稀释系统 3、反应系统 5 以及检测系统 4;所述注样系统 2 包括第一输送装置 21、第二输送装置 22、沉淀剂容器 25、清洗剂容器 24,所述第一输送装置具有第一通道 211、第二通道 212 以及样品导管 213,所述第二输送装置 22 具有第三通道 221、第四通道 222,所述反应系统 5 包括反应块 52 以及反应管 53;所述检测系统 4 包括数据处理模块 42 以及分光光度计 41。

[0052] 所述八通道转向阀 23 包括转子 231、定子 232,所述转子 231 与定子 232 同轴;所述定子 232 设置有八个通道通孔 a,所述通道通孔 a 在定子 232 上沿圆周均匀分布,所述八个通道通孔 a 的一端位于定子 232 具有的连接面 232a 上,每个通道通孔 a 的另一端分别设置有第一接口 a1、第二接口 a2、第三接口 a3、第四接口 a4、第五接口 a5、第六接口 a6、第七接口 a7 以及第八接口 a8,所述转子 231 设置有八个与定子 232 的通道通孔 a 适配的连通孔 b,所述连通孔 b 的一端位于转子 231 的安装面 231a 上,每个连通孔 b 的另一端分别设置有连接口一 b1、连接口二 b2、连接口三 b3、连接口四 b4、连接口五 b5、连接口六 b6、连接口七 b7 以及连接口八 b8,所述连接口一 b1 与连接口五 b5 连通,所述连接口二 b2 与连接口六 b6 连通,所述连接口三 b3 与连接口七 b7 连通,所述连接口四 b4 与连接口八 b8 连通;所述连接面 232a 与安装面 231a 贴合。

[0053] 所述反应系统 5 包括反应块 52 以及反应管 53;所述检测系统 4 包括数据处理模块 42 以及分光光度计 41;所述第一通道 211 与第一接口 a1 管接,第二通道 212 管接第七接口 a7,第三通道 221 管接第二接口 a2,第四通道 222 管接第四接口 a4,所述第八接口 a8 管接清洗剂容器 24,第六接口 a6 管接沉淀剂容器 25;所述第三接口 a3、第五接口 a5 管接到反应块 52,所述样品导管 213 管接到反应块 52;所述反应块 52 与反应管 53 管接连接;所述反应管另一端 53 管接到分光光度计 41,所述数据处理模块 42 与分光光度计 41 电连接。所述微波溶样系统 1 包括微波消解仪 11、冷却器 12、样品容器 13,所述微波消解仪 11、冷却器 12、样品容器 13 通过管道顺次连接,所述样品容器 13 通过管道连接到注样系统 2 的样品导管 213。所述稀释系统 3 包括第一输送泵 31、第二输送泵 32、第一分流装置 33、稀释管 35 以及第二分流装置 34,所述第一输送泵 31 具有的入口与样品容器 13 管接,第一输送泵 31 具有的出口与所述第一分流装置 33 管接,所述第二输送泵 32 管接到第一分流装置 33,所述第一分流装置 33、稀释管 35 以及第二分流装置 34 顺次管接,所述第二分流装置 34 与样品导管 213 连接,所述第二分流装置 34 具有废液出口。反应系统 5 还包括恒温水浴锅 51,所述反应块 52 以及反应管 53 设置在恒温水浴锅 51 内。所述的数据处理模块 42 为计算机。所述的第一分流装置 33 以及第二分流装置 34 均采用三通阀。所述的第一分输送装置 21 以及第二分输送装置 22 均采用多通道蠕动泵。

[0054] 工作过程中,首先对标准溶液的硫酸根浓度进行检测绘制出曲线图。然后对待测样品,固体待测物或者样品溶液进行检测,通过得到的数据与标准溶液的曲线图进行对比分析并带人相应数值计算出硫酸根离子的浓度。

[0055] 当待测样品为固态时,首先进入微波溶样系统 1 通过微波消解仪 11 进行溶解,溶解得到的样品溶液进入冷却管 12 进行冷却,冷却后送入样品容器 13 内储存。储存在样品容器 13 内的样品溶液被送入稀释系统 3,通过稀释系统 3 的稀释管 35,稀释到一定程度,即系统检测浓度范围内。通过注样系统 2 的第一输送装置 21 将稀释后的样品溶液送入反应系

统 5 的反应块 52 内,同时通过注样系统 5 的第一输送装置 21、第二输送装置 22 以及八通道转向阀 23 按照前面所述的对样品测试阶段的工作原理,将沉淀剂送入反应块 52 内与稀释后的样品溶液进行混合,混合后得到的溶液进入反应管 53 进行反应充分反应完全后,送入检测系统 4,通过检测系统 4 的分光光度计 41 对反应后的样品溶液进行检测。再由数据处理模块 42 将检测获得数据进行处理分析最终得到硫酸根离子浓度。测试完成后通过注样系统 5 的第一输送装置 21、第二输送装置 22 以及八通道转向阀 23 按照前面所述向反应系统输入清洗剂的工作原理,将清洗剂注入到反应系统 5 内对管道和反应系统进行清洗。从而完成一次对样品的硫酸根浓度测试。

[0056] 当待测样品为溶液时与样品为固态时的测试步骤基本相同,将在微波溶样系统 1 内溶解的步骤省略,也可以实现对样品溶液的测试。不用对其进行溶解,可以直接通过稀释系统 3,然后再通过注样系统 2,再通过反应系统 5,最终在检查系统 4 内完成检测。在通过稀释系统 3 的过程中,如果待测样品的溶液浓度过高超过了系统检测浓度范围则对其进行稀释,如果未超过测试浓度范围则不必进行稀释。

[0057] 重复上述步骤,可以进行下一次样品硫酸根浓度的测试。

[0058] 通过实施例 1 中所述的硫酸根浓度在线快速测定系统,对样品的硫酸根进行检测。

[0059] 应用例 1

[0060] 沉淀剂:准确称取 4g 分析纯氯化钡固体,加少量水溶解,再加入 2mLop-10(烷基酚聚氧乙烯醚)试剂和 8mL 乙醇溶液,搅拌溶解,最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中。

[0061] 清洗剂:准确称取 2.5gEDTA (乙二胺四乙酸二钠)固体,加入 5mL 氨水溶液,溶解,最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中。

[0062] 标准溶液配置:准确称取 2.7200g 无水硫酸钾,用蒸馏水溶解并定容到 250mL 容量瓶中,作为标准溶液,其中 SO_3 的含量为 5000mg/L。

[0063] 标准稀溶液配制:分别取标准溶液 1mL,3mL,4.5mL,6mL,7.5mL,10mL,13.5mL,15mL 于 250mL 容量瓶中,用蒸馏水定容后,分别记为标准稀溶液 1-8,其中 SO_3 的浓度分别为 20mg/L、60mg/L、90mg/L、120mg/L、150mg/L、200mg/L、270mg/L、300mg/L。

[0064] 样品溶液:取两个不同地区的饮用水样品,重量法分析其中 SO_3 浓度(Ca_1)结果分别为 210.5mg/L、280.8mg/L,分别记为样品 1、样品 2。

[0065] 对于样品浓度在系统测试范围内的样品可以直接由第一输送装置 21 的样品导管 213 进行进样。

[0066] 按照实施例 1 给出的测试方式进行测试,得到各个标准稀溶液对应的吸光度值,对标准稀溶液浓度和吸光度之间的关系进行线性拟合,得到的线性方程为: $A=0.0024\text{Ca}+0.0073$,相关系数 $R^2=0.9991$,拟合出的标准曲线见图 8。 R^2 是指衡量两个随机变量之间线性相关程度的指标, R^2 高,表示吸光度和浓度两个变量拟合得到的直线,其线性度要好。

[0067] 将样品 1、样品 2 按照实施例 1 给出的方案进行测定,得到实际吸光度值 A_1 、 A_2 。将实际测定的吸光度值 A_1 、 A_2 带入标准曲线线性方程中,得到计算结果 Ca_2 ,将计算结果 Ca_2 与实际样品浓度 Ca_1 比较后,得到本系统测定的偏差,并将其与采用火焰原子吸收分光光度法(GB13196-1991)得到的测试偏差做对比,结果见表 1 所示。本系统每次检测所需的时间是

130s,且可以连续检测,而目前水质中硫酸盐的测定大多采用间歇测定的方法,因此本系统可以显著地提高检测速度。

[0068] 对水质样品进行长时间的测试,得到本系统长期测试的偏差,并将其结果与现有流动注射-比浊法得到的测试偏差做对比,结果见表2所示。

[0069] 表1

[0070]

测试项目	实际浓度 Ca_1 mg/L	计算结果 Ca_2 mg/L	本系统测试偏差 %	火焰原子吸收分光光度 法测试偏差 %
样品1	210.5	209.0	0.71	1.45%
样品2	290.8	293.5	0.93	2.86%

[0071] 表2

[0072]

测定样品浓度 mg/L	检测时间 min	平均浓度 mg/L	偏差范围%	现有流动注射比浊法 长期测试偏差范围 %
200.0	100	206.6	3.3	4.0%

[0073] 应用例2

[0074] 沉淀剂配制:准确称取16g的分析纯氯化钡固体,加少量水溶解,再加入6mL的op-10试剂和10mL的乙醇溶液,搅拌溶解,最后加蒸馏水定容到250mL容量瓶中,备用。

[0075] 清洗剂配制:准确称取5g的EDTA(乙二胺四乙酸二钠)固体,加入10mL的氨水溶液,溶解,最后加蒸馏水定容到250mL容量瓶中,备用。

[0076] 标准溶液配置:准确称取2.7200g无水硫酸钾,用蒸馏水溶解并定容到250mL容量瓶中,作为标准溶液,其中 SO_3 的含量为5000mg/L。

[0077] 由于湿法磷酸样品呈酸性,而溶液pH对吸光度是有影响的,因此需要用酸化过的标准溶液做标准工作曲线。

[0078] 标准稀溶液配制:分别取标准溶液1mL,3mL,4.5mL,6mL,7.5mL,10mL,13.5mL,15mL于250mL容量瓶中,然后各自添加2mL6mol/L的盐酸溶液,用蒸馏水定容后,分别记为标准稀溶液9-16,其中 SO_3 的浓度分别为20mg/L、60mg/L、90mg/L、120mg/L、150mg/L、200mg/L、270mg/L、300mg/L。

[0079] 样品溶液配制:一个湿法磷酸料浆液样品,其中 SO_3 的浓度用重量法测定结果为2.70%, P_2O_5 的浓度为20%。由于此样品中硫酸根浓度较高,超过该系统测试的线性范围,故需要先将此溶液稀释以后才可以进行后续的测定;另外一方面,由于湿法磷酸样品中包含有铁、铝、镁等杂质离子,这些离子在酸度较低条件下,会析出沉淀物影响测定,故需要控制合适的酸度抑制沉淀物的析出。为了使湿法磷酸样品维持合适的酸度,控制样品的pH值小于1.5,我们在稀释系统中,采用1+400的盐酸进行稀释。稀释以后的样品记为样品3,其实际浓度 Ca_1 为108.4mg/L。

[0080] 按照实施例1给出的测试方式进行测试,得到各个标准稀溶液对应的吸光

度值,对标准稀溶液浓度和吸光度之间的关系进行线性拟合,得到的线性方程为: $A=0.0024Ca+0.0273$,相关系数 $R^2=0.9991$ 。拟合出的标准曲线见图 9。

[0081] 将样品 3 按照实施例 1 给出的方案进行测定,得到实际吸光度值 A_3 。将实际测定的吸光度值 A_3 带入标准曲线线性方程中,得到计算结果 Ca_2 ,将计算结果 Ca_2 与实际样品浓度 Ca_1 比较后,得到本系统测定的偏差,并将其与采用常规玫瑰红酸钠法得到的测试偏差做对比,结果见表 3 所示。本系统每次检测所需的时间是 130s,且可以连续检测,而目前湿法磷酸中三氧化硫的测定大多采用间歇的重量法和玫瑰红酸钠法,每个样品的测试时间需要 2-3 个小时,因此本系统可以显著地提高检测速度。

[0082] 对湿法磷酸样品进行长时间的测试,得到本系统长期测试的偏差,并将其结果与现有流动注射-比浊法得到的测试偏差做对比,结果见表 4 所示。

[0083] 表 3

[0084]

测定项目	实际浓度 Ca_1 mg/L	计算结果 Ca_2 mg/L	偏差 %	玫瑰红酸钠法测试偏差 %
样品 3	108.4	109.2	0.74	2.6%

[0085] 表 4

[0086]

测定样品浓度 mg/L	检测时间 min	平均浓度 mg/L	偏差范围 %	现有流动注射比浊法长期测试偏差范围 %
90	100	155.1	3.4	4.2%

[0087] 对样品 3 进行测试后得到的曲线如图 4 所示。

[0088] 应用例 3

[0089] 沉淀剂配制:准确称取 10g 的分析纯氯化钡固体,加少量水溶解,再加入 12mL 的 op-10 试剂和 15mL 的乙醇溶液,搅拌溶解,最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中,备用。

[0090] 清洗剂配制:准确称取 25g 的 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 固体,加入 25mL 的氨水溶液,溶解,最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中,备用。

[0091] 标准溶液配置:取少量优级纯硫酸钾在烘箱中 110℃ 条件下干燥 120min,冷却 45min。准确称取 2.7200g 无水硫酸钾,用蒸馏水溶解并定容到 250mL 容量瓶中,作为标准溶液,其中 SO_3 的含量为 5000mg/L。

[0092] 标准稀溶液配制:分别取标准溶液 3mL, 4.5mL, 6mL, 7.5mL, 10mL, 13.5mL, 于 250mL 容量瓶中,然后各自添加 1mL 6mol/L 的盐酸溶液,用蒸馏水定容后,分别记为标准稀溶液 17-22,其中 SO_3 的浓度分别为 60mg/L、90mg/L、120mg/L、150mg/L、200mg/L、270mg/L。

[0093] 样品:0.2g 固体磷石膏样品。样品经微波系统溶解以后,泵入稀释系统稀释,重量法分析 SO_3 的实际浓度 (Ca_1) 分别为 70.80mg/L,记为样品 4。

[0094] 按照实施例 1 给出的测试方式进行测试,得到各个标准稀溶液对应的吸光度值,对标准稀溶液浓度和吸光度之间的关系进行线性拟合,得到的线性方程为:

$A=0.0024Ca+0.0220$, 相关系数 $R^2=0.9997$ 。拟合出的标准曲线见图 10。

[0095] 将样品 4 按照实施例 1 给出的方案进行测定, 得到实际吸光度值 A_4 。将实际测定的吸光度值 A_4 , 带入标准曲线线性方程中, 得到计算结果 Ca_2 , 将计算结果 Ca_2 与采用重量法得到的样品实际浓度 Ca_1 比较后, 得到本系统的测定偏差, 结果见表 5 所示, 本系统测试结果和重量法测试结果几乎相当, 说明本系统测试的准确度较高。本系统每次检测所需的时间是 130s, 且可以连续检测, 而目前磷石膏样品中硫酸根的测定多采用常规的重量法, 每个样品的测试时间需要 2-3 个小时, 因此本系统可以显著地提高检测速度。

[0096] 对磷石膏样品进行长时间的测试, 得到本系统长期测试的偏差, 并将其结果与现有流动注射-比浊法得到的测试偏差做对比, 结果见表 6 所示。

[0097] 表 5

[0098]

测定项目	重量法测定浓度 Ca_1 mg/L	计算结果 Ca_2 mg/L	偏差 (%)
样品 4	70.80	71.12	0.35

[0099] 表 6

[0100]

测定样品浓度 mg/L	检测时间 min	平均浓度 mg/L	偏差范围 %	现有流动注射比浊法长期测试偏差范围 %
120	100	123.8	3.0	4.2%

[0101] 对样品 4 进行测试, 经过分析处理得到的曲线如图 5 所示。

[0102] 应用例 4

[0103] 沉淀剂配制: 准确称取 12g 的分析纯氯化钡固体, 加少量水溶解, 再加入 7mL 的 op-10 试剂和 12mL 的乙醇溶液, 搅拌溶解, 最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中, 备用。

[0104] 清洗剂配制: 准确称取 14g 的 EDTA (乙二胺四乙酸二钠) 固体, 加入 18mL 的氨水溶液, 溶解, 最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中, 备用。

[0105] 标准溶液配置: (取少量优级纯硫酸钾在烘箱中 110℃ 条件下干燥 120min, 冷却 45min。) 准确称取 2.7200g 无水硫酸钾, 用蒸馏水溶解并定容到 250mL 容量瓶中, 作为标准溶液, 其中 SO_3 的浓度为 5000mg/L。

[0106] 标准稀溶液配制: 分别取标准溶液 3mL, 4mL, 6mL, 8mL, 10mL 于 250mL 容量瓶中, 然后各自添加 1mL 6mol/L 的盐酸溶液, 用蒸馏水定容后, 分别记为标准稀溶液 23-27, 其中 SO_3 的浓度分别为 60mg/L、80mg/L、120mg/L、160mg/L、200mg/L。

[0107] 样品: 污水处理厂用二氧化硫除氟的水样, SO_3 浓度重量法分析结果为 26.5mg/mL。将废水溶液泵入稀释系统得到的样品, 其实际浓度 Ca_1 为 176.7mg/L, 记为样品 5。

[0108] 按照实施例 1 给出的测试方式进行测试, 得到各个标准稀溶液对应的吸光度值, 对标准稀溶液浓度和吸光度之间的关系进行线性拟合, 得到的线性方程为: $A=0.0023Ca+0.0201$, 相关系数 $R^2=0.9995$ 。拟合出的标准曲线见图 11。

[0109] 将样品 5 按照实施例 1 给出的方案进行测定,得到实际吸光度值 A_5 。将实际测定的吸光度值 A_5 , 带入标准曲线线性方程中,得到溶液中硫酸根浓度的计算结果 Ca_2 , 将计算结果 Ca_2 与实际样品浓度 Ca_1 比较后,得到本系统测定的偏差,并将其与采用离子色谱法得到的测试偏差做对比,结果见表 7 所示。本系统每次检测所需的时间是 130s, 且可以连续检测,而目前污水中硫酸根的测定大多采用间歇的离子色谱法,每个样品的测试时间需要 15-20min,因此本系统可以显著地提高检测速度。

[0110] 对废水样品进行长时间的测试,得到本系统长期测试的偏差,并将其结果与现有流动注射-比浊法得到的测试偏差做对比,结果见表 8 所示。

[0111] 表 7

[0112]

测定项目	实际浓度 Ca_1 mg/L	计算结果 Ca_2 mg/L	偏差 %	离子色谱法测定 偏差 %
样品 5	176.7	178.2	0.85	1.50%

[0113] 表 8

[0114]

测定样品浓度 mg/L	检测时间 min	平均浓度 mg/L	偏差范围 %	现有流动注射比浊法 长期测试偏差范围 %
80	100	165.2	3.3	4.2%

[0115] 应用例 5

[0116] 沉淀剂配制:准确称取 20g 的分析纯氯化钡固体,加少量水溶解,再加入 9mL 的 op-10 试剂和 2mL 的乙醇溶液,搅拌溶解,最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中,备用。

[0117] 清洗剂配制:准确称取 8g 的 EDTA (乙二胺四乙酸二钠)固体,加入 16mL 的氨水溶液,溶解,最后加蒸馏水定容到 250mL 容量瓶中,备用。

[0118] 标准溶液配置:取少量优级纯硫酸钾在烘箱中 110℃ 条件下干燥 120min,冷却 45min。准确称取 2.7200g 无水硫酸钾,用蒸馏水溶解并定容到 250mL 容量瓶中,作为标准溶液,其中 SO_3 的含量为 5000mg/L。

[0119] 标准稀溶液配制:分别取标准溶液 1mL, 3mL, 5mL, 7mL, 9mL, 11mL 于 250mL 容量瓶中,然后各自添加 2mL 6mol/L 的盐酸溶液,用蒸馏水定容后,分别记为标准稀溶液 28-33,其中 SO_3 的浓度分别为 20mg/L、60mg/L、100mg/L、140mg/L、180mg/L、220mg/L。

[0120] 样品:湿法磷酸净化液,重量法分析 SO_3 浓度为 10.25mg/mL, P_2O_5 的浓度为 20%。由于此样品中硫酸根浓度较高,超过该系统测试的线性范围,故需要先将此溶液稀释以后才可以进行后续的测定;另外一方面,由于湿法磷酸样品中包含有铁、铝、镁等杂质离子,这些离子在酸度较低条件下,会析出沉淀物影响测定,故需要控制合适的酸度抑制沉淀物的析出。为了使湿法磷酸样品维持合适的酸度,控制样品的 pH 值小于 1.5,我们在稀释系统中,采用 1+500 的盐酸进行稀释。稀释以后的样品记为样品 6,其实际浓度 Ca_2 为 25.63mg/L。

[0121] 按照实施例 1 给出的测试方式进行测试,得到各个标准稀溶液对应的吸光度值,对标准稀溶液浓度和吸光度之间的关系进行线性拟合,得到的线性方程为: $A=0.0023Ca+0.0225$,相关系数 $R^2=0.9992$ 。拟合出的标准曲线见图 12。

[0122] 将样品 6 按照实施例 1 给出的方案进行测定,得到实际吸光度值。将实际测定的吸光度值 A_6 ,带入标准曲线线性方程中,得到溶液中硫酸根浓度的计算结果 Ca_2 ,将计算结果 Ca_2 与实际样品浓度 Ca_1 比较后,得到本系统测定的偏差,并将其与采用玫瑰红酸钠法得到的测试偏差做对比,结果见表 9 所示。本系统每次检测所需的时间是 130s,且可以连续检测,而目前湿法磷酸净化液中硫酸根的测定大多采用重量法和玫瑰红酸钠法,每个样品的测试时间需要 2-3 小时,因此本系统可以显著地提高检测速度。

[0123] 对湿法磷酸净化液的样品进行长时间的测试,得到本系统长期测试的偏差,并将其结果与现有流动注射-比浊法得到的测试偏差做对比,结果见表 10 所示。

[0124] 表 9

[0125]

测定项目	实际浓度 Ca_1 mg/L	计算结果 Ca_2 mg/L	偏差 %	玫瑰红酸钠法测试偏差 %
样品 6	25.63	25.56	0.27	1.2%

[0126] 表 10

[0127]

测定样品浓度 mg/L	检测时间 min	平均浓度 mg/L	偏差范围 %	现有流动注射比浊法长期测试偏差范围 %
110	100	227.6	3.5	4.3%

[0128] 上述应用例中,标准溶液的配制是为了测试出对应浓度的标准硫酸根离子浓度的拟合曲线,同时上述应用例中所使用的标准溶液相同,因此标准溶液的配制条件以及环境对样品溶液的检测过程无影响。样品溶液的配制也只是配制不同浓度的样品溶液,对样品溶液进入系统进行检测无影响。所以该系统对样品的检测所产生的有益效果,完全取决于系统本身的结构特征。通过以上应用例的测试数据表明,应用本系统既能对液体样品中硫酸根进行分析,也能对固体样品中的硫酸根进行分析。在分析样品中硫酸根浓度时,实现了连续、在线分析,其准确度较高,检测速度快,稳定性好,可以很好的满足工业分析的需要。

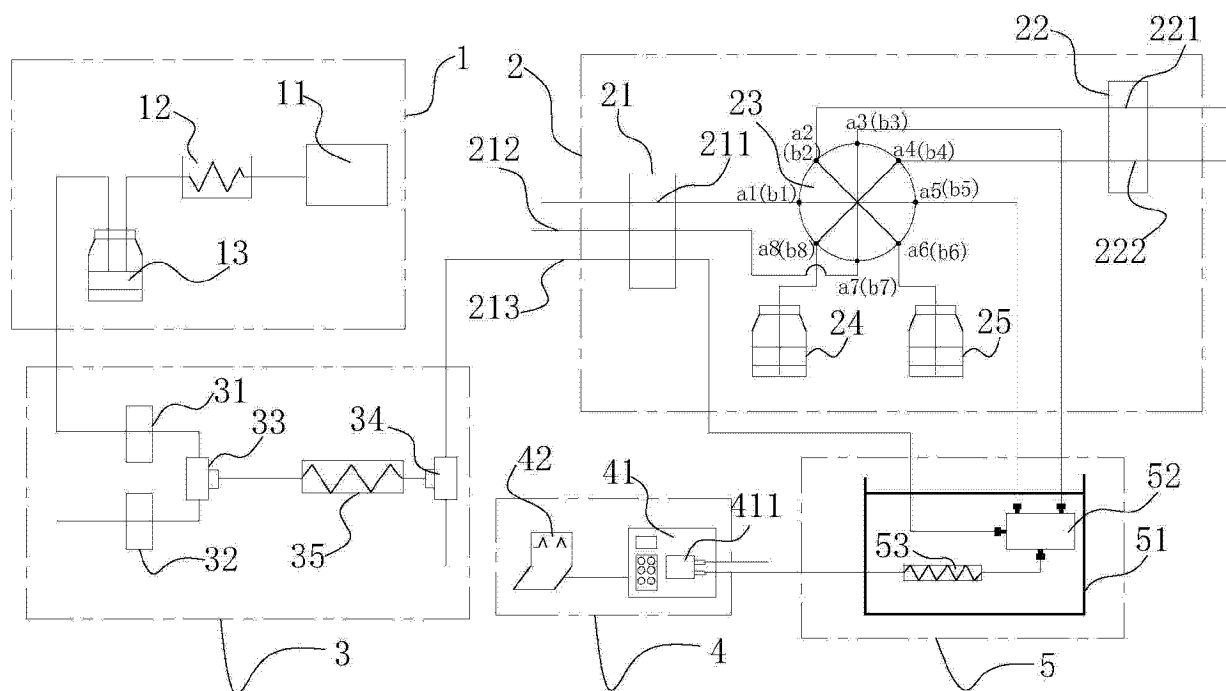


图 1

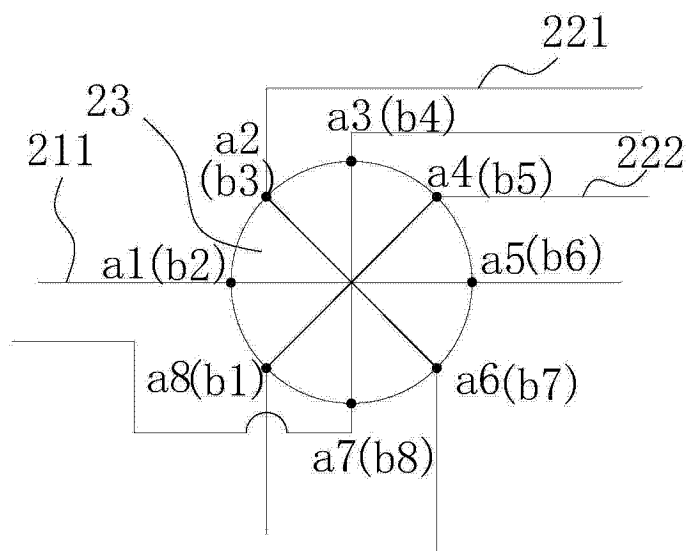


图 2

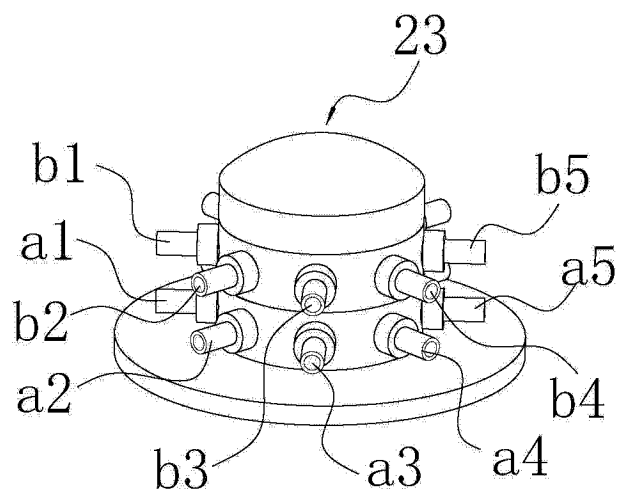


图 3

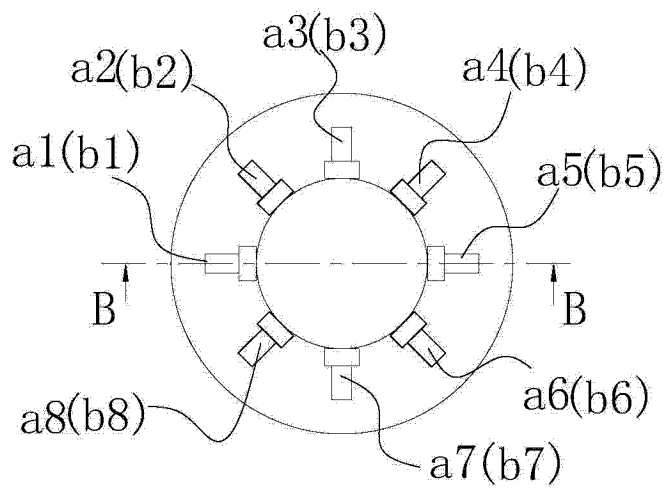


图 4

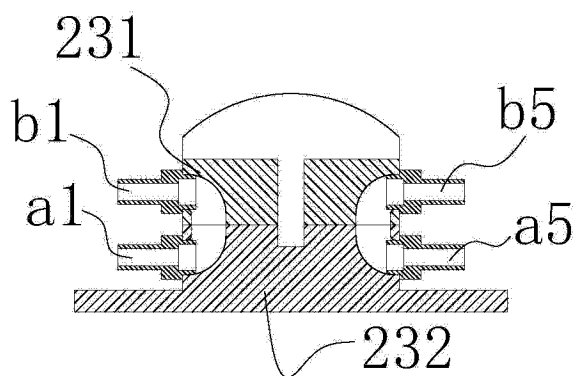


图 5

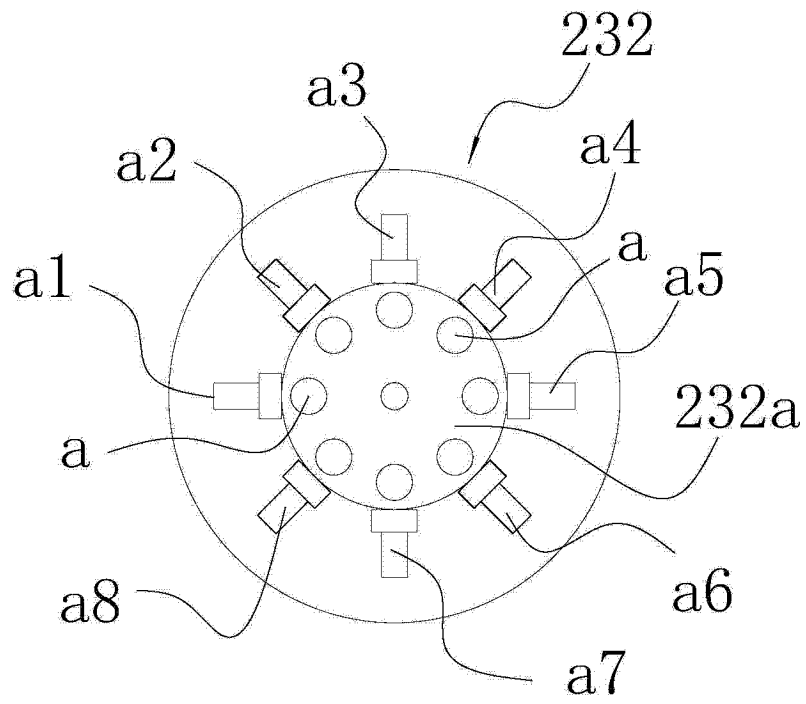


图 6

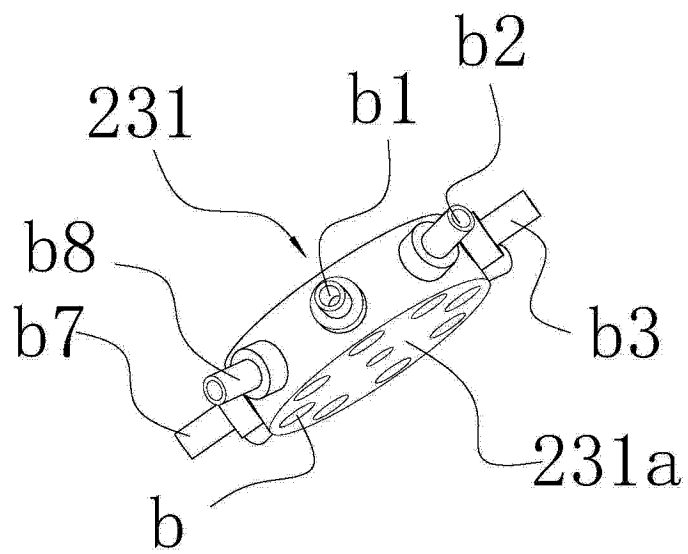


图 7

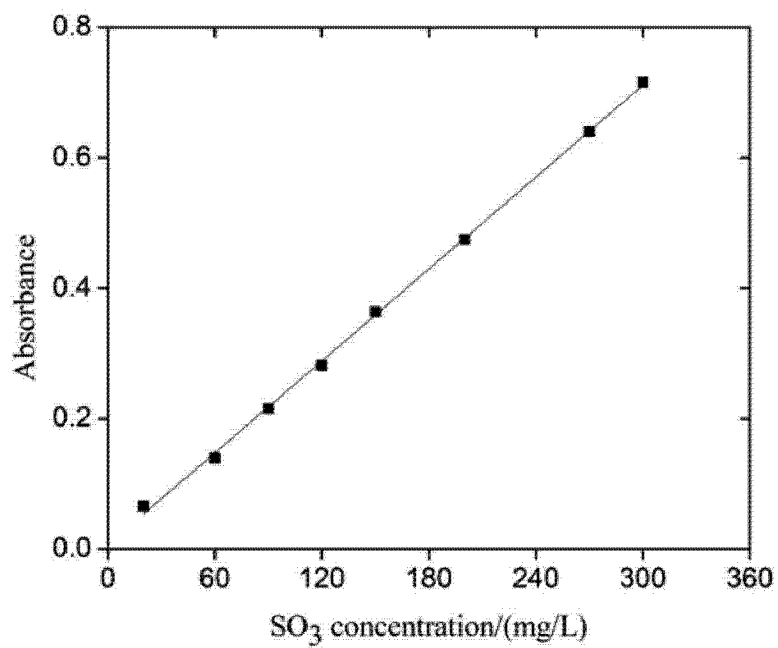


图 8

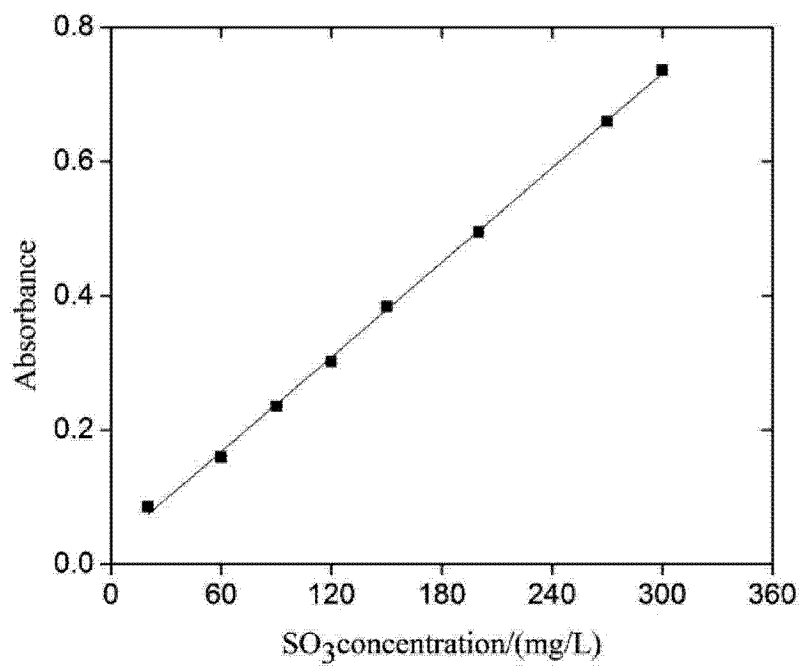


图 9

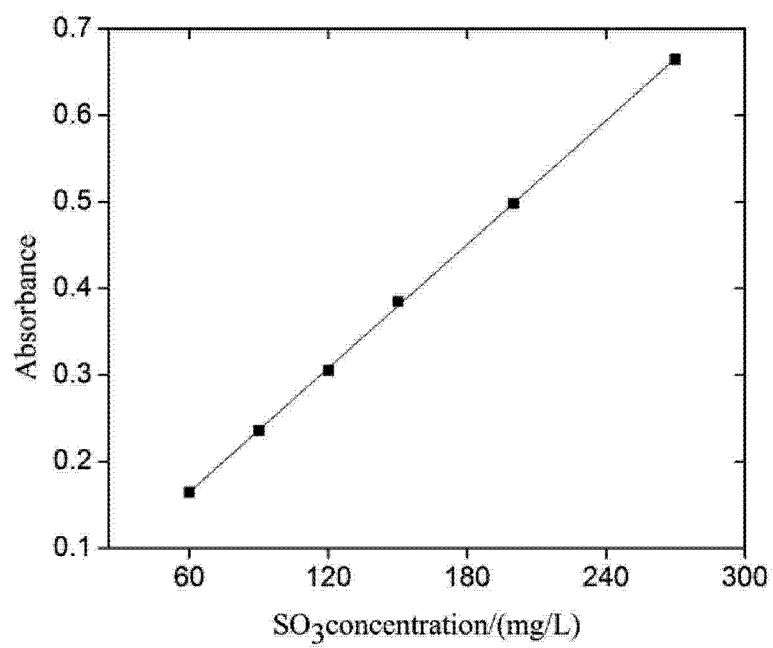


图 10

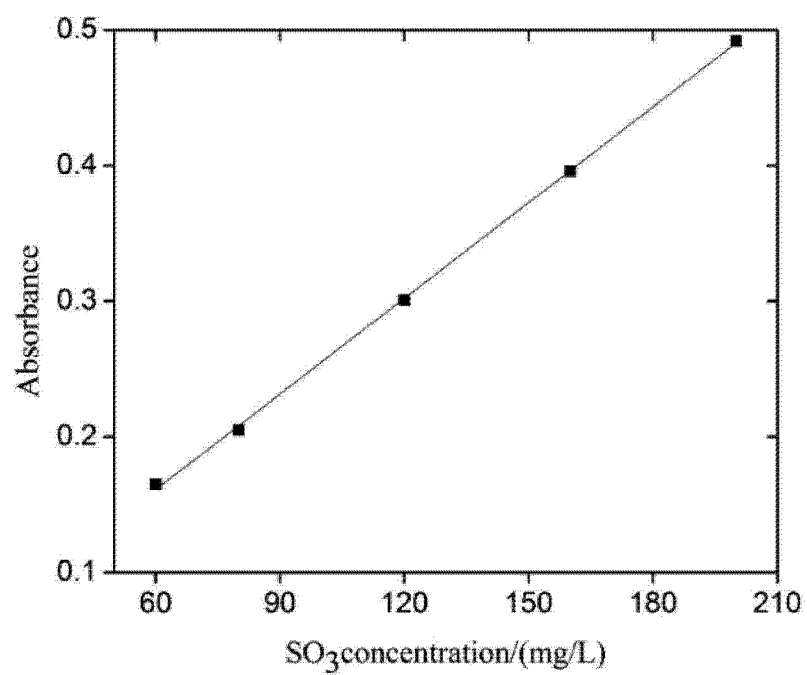


图 11

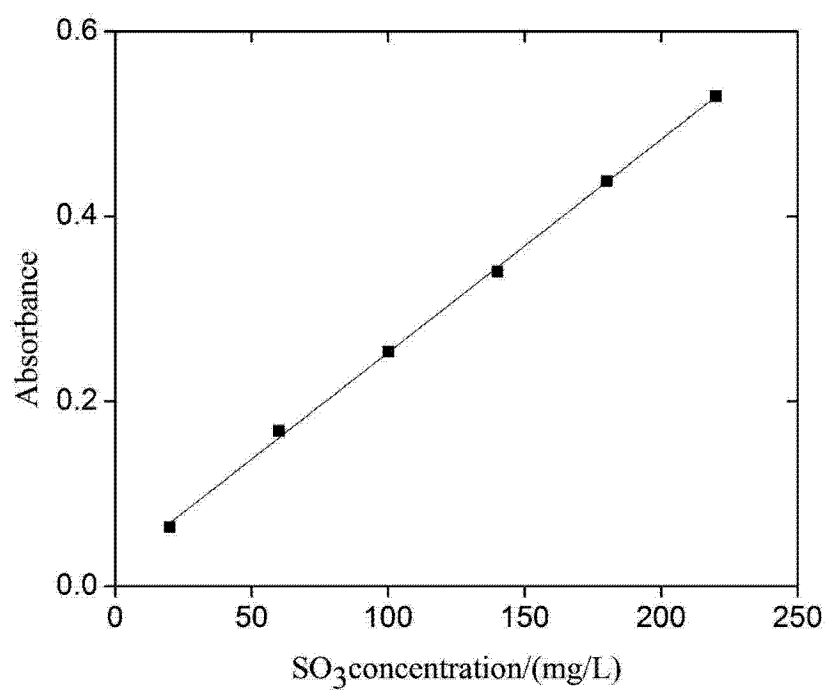


图 12