

文章编号: 1006-6144(2006)01-0031-03

燃烧氧化偶联离子色谱法检测甲醇、碳黑中氯和硫

栾艺华, 胡荣宗*, 翁玉华
(厦门大学化学系, 福建厦门 361005)

摘要: 提出采用燃烧氧化偶联离子色谱法测定甲醇、碳黑中的氯和硫的含量。方法通过在管式炉中燃烧将甲醇、碳黑中的氯及硫转化为 Cl_2 、 HCl 、 SO_2 、 SO_3 等气态物质。选用 I^-/I_3^- 溶液作为燃烧产物的吸收剂。 I^-/I_3^- 溶液既作氧化剂又作还原剂, 将 Cl_2 、 HCl 转化为 Cl^- , 将 SO_2 、 SO_3 转化为 SO_4^{2-} 。用离子色谱法测量吸收剂中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的含量进而推算甲醇、碳黑中氯和硫的含量。实验结果表明, 该方法简单、准确、灵敏。氯和硫的检出限分别为 $9.71 \mu\text{g/g}$ 和 $1.64 \mu\text{g/g}$ 。

关键词: 燃烧氧化; 离子色谱; 甲醇; 碳黑; 氯; 硫

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A

1 前言

随着工业的发展, 如何检测有机物中氯和硫的含量成为人们感兴趣的研究课题。碳黑作为一种重要的化工原料, 其纯度的检测具有重要的应用价值。采用燃烧氧化结合离子色谱法检测有机物中的含氯、含硫量已有报道。但大多采用氧弹燃烧, 高温分解结合离子色谱法测定氯和硫^[1,2], Nagasima^[3] 采用燃烧管燃烧结合离子色谱法测定有机物中的卤素和硫。上述方法的缺点是成本高, 吸收不完全。本实验室曾提出以价廉、简单的燃烧管和瓷舟为反应器, 以高效稳定的 I^-/I_3^- 溶液为吸收剂, 检测甲醇中的氯或硫的含量^[4,5]。

本文采用燃烧氧化偶联离子色谱法测定甲醇、碳黑中氯和硫的含量, 以 I^-/I_3^- 为吸收剂, 既利用其氧化性又利用其还原性。将检测对象由单组分扩展为多组分, 测定对象从液体样品扩展到固体样品——碳黑中的氯和硫的含量。实验取得了令人满意的结果, 并已在实际样品检测中得到应用。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪由脉冲电导检测器^[6]、DZS-1A 抑制柱、岛津 LC-10AT VP 平流泵, 雷尔达六通阀和 YSA-8 阴离子分离柱(核工业部五所)组成。燃烧氧化器见文献^[4,5]。

碘化钾、碘、氢氧化钠、高锰酸钾、一氯化苯、噻吩、甲醇、碳酸钠、碳酸氢钠、氯化钠、硫酸钠均为分析纯; 脱氯细砂或耐火粘土; 甲醇(林德气体有限公司)、碳黑(厦门白鹭金属有限公司)样品。新制二次蒸馏水。

含氯、硫标样的制备: 分别取 0.10 mL 一氯化苯及 0.10 mL 噻吩用纯甲醇定容至 100 mL, 由一氯化苯、噻吩引入体系的含氯、硫量的理论值分别为 0.0220%、0.0252%。

2.2 燃烧氧化步骤及色谱条件

燃烧氧化的步骤参见文献^[4,5]。色谱操作条件: 淋洗液为 $2.2 \sim 1.2 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 溶液; 流速: 1.5 mL/min ; 进样量: $100 \mu\text{L}$ 。

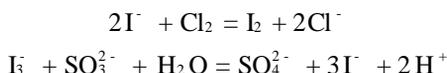
收稿日期: 2004-05-13 修回日期: 2004-08-23

基金项目: 福建省重大科技项目(No. 2003 Y010)

通讯联系人: 胡荣宗, 男, 教授, 研究方向为电分析化学和离子色谱。

2.3 方法原理

含氯和硫的甲醇、碳黑在管式炉中与氧气混合燃烧并裂解氧化,甲醇、碳黑被氧化为水和二氧化碳,甲醇、碳黑中所含的氯被转化为氯气和氯化氢,硫被转化为二氧化硫和三氧化硫,随载气一并进入接受器与吸收溶液中的 I⁻ 和 I₃⁻,进行下列反应



用离子色谱法定量分析吸收剂中 Cl⁻、SO₄²⁻ 含量从而推算甲醇、碳黑中总氯、总硫的含量。从总氯、总硫含量中扣除系统空白中氯和硫的量,可以推知甲醇、碳黑样品中氯和硫的含量。

本方法采用一氯化苯、噻吩作为含氯、含硫基准物,通过在纯甲醇中加入一氯化苯、噻吩,按上述燃烧氧化偶联离子色谱法测其含氯量、含硫量,由回收率来确定方法的可行性,准确性。应用上述原理和方法测定甲醇、碳黑样总氯、总硫的含量。

3 结果与讨论

3.1 淋洗液的选择

以不同浓度的碳酸钠和碳酸氢钠为淋洗液,检测含 2 mg/L Cl⁻、6 mg/L SO₄²⁻ 混合溶液的保留时间与峰高,综合考虑保留时间和峰高,经实验选用 2.2 ~ 1.2 mmol/L Na₂CO₃-NaHCO₃ 溶液为淋洗液。

3.2 吸收液及其浓度的选择

过氧化氢与 I⁻/I₃⁻ 溶液作吸收剂均既可以作氧化剂又可以作还原剂。但是过氧化氢若受热到 153 以上便分解。本试验氧化燃烧的温度高达 950,高温气体通入过氧化氢吸收剂,必然加速过氧化氢分解。因此,本试验采用 I⁻/I₃⁻ 溶液作吸收剂。

I⁻/I₃⁻ 溶液浓度的选择既要保证生成的 Cl₂、HCl、SO₂、SO₃ 等气态物质的充分吸收,又要避免 I⁻ 的色谱峰的拖尾对待测组分的影响,综合考虑,本实验选用 I⁻ 为 0.022 mol/L、I₃⁻ 饱和的 I⁻/I₃⁻ 溶液。此外,因为进样量仅为 20 μL,而且 Cl⁻ 的保留时间为 2 min 左右,SO₄²⁻ 的保留时间为 8 min 左右,I⁻ 的保留时间约为 12 min,所以过量 I⁻ 的稀溶液不会影响到待测离子的测定。

3.3 线性范围、检出限和精密度

在给定的色谱条件下,Cl⁻ 浓度在 0.10 ~ 0.80 mg/L 范围内,其电导峰高与浓度的工作曲线的线性方程为 $y = 4.7071 \times 10^3 x - 1.5714 \times 10^2$, $R^2 = 0.9994$;SO₄²⁻ 浓度在 0.60 ~ 3.00 mg/L 范围内,其电导峰高与浓度的工作曲线线性方程为 $y = 7.6405 \times 10^2 x + 9.6425$, $R^2 = 0.9999$ 。

分别测定了纯甲醇与加一氯化苯、噻吩后的甲醇的氯和硫含量。实验结果显示,由氯加入量(0.0220%)和实测的含氯量(0.0225%)可得回收率为 102.3%;由硫加入量(0.0252%)以及实测的含硫量(0.0252%)可得回收率为 100%;氯和硫五次测量的相对标准偏差(RSD)分别为 2.19%和 0.880%。说明本法有较好的精确度和准确度。

3.4 样品分析

采用本方法测定甲醇样品中氯和硫的含量的离子色谱图如图 1 所示。测量甲醇、碳黑样品中总氯、总硫的含量的结果列于表 1。

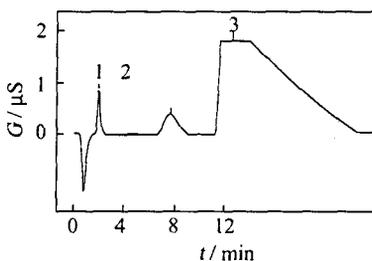


Fig. 1 Chromatogram of chlorine and sulfur in methanol
1. Cl⁻ (0.08 mg/L) 2. SO₄²⁻ (0.21 mg/L) 3. I⁻

Table 1 The full content of chlorine and sulfur in samples (n=5)

Sample	Quality(g)	Average of Cl ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ in the system blank (mg/L)	Average of SO ₄ ²⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ in the system blank (mg/L)	Average of Cl(%)	Average of S(%)
Methanol	0.0814	0.08	0.06	0.21	0.104	0.00418	0.00752
Charcoal	0.5000	0.112	0.06	0.148	0.104	0.000381	0.000168

五次测量甲醇中氯和硫百分含量的相对标准偏差(RSD)分别为 0.00 %和 4.14 %。碳黑中氯和硫百分含量的相对标准偏差(RSD)分别为 3.99 %和 3.02 %。

参考文献:

- [1] 王少明,王爱萍,荀其宁.分析试验室[J],2003,22(3):18.
- [2] 邹运香,谭继业,孔玉梅,等.辽宁化工[J],1995,5:59.
- [3] Nagashima H,Okamoto T. Dewa Y.Bunseki Kagaku[J].2000,49(5):337.
- [4] 周亚新,胡荣宗.福建分析测试[J],2002,41(3):159.
- [5] 周亚新,胡荣宗,戴深峻.厦门大学学报[J],2001,41(3):326.
- [6] 周志有,林水潮,王建华,等.分析仪器[J],2000,(4):17.

Combustion Oxidation Coupled to Ion Chromatography to Determine Chlorine and Sulfur Content in Methanol and Charcoal Using I^- / I_3^- Solution as the Absorbent

LUAN Yi-hua, HU Rong-zong*, WENG Yu-hua

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: A new method has been developed to determine chlorine and sulfur content in methanol and charcoal by using combustion oxidation coupled to ion chromatography. Through combustion oxidation, the chlorine and sulfur in methanol or charcoal was converted to chlorine and chlorine hydride, and sulfur dioxide respectively. Using I^- / I_3^- solution as the absorbent, they were converted to chloride and sulfate ions, respectively. These ions were then determined directly by ion chromatography. The difference between the developed method and the others is that this method use cheap and convenient porcelain boat and the tubal stove was used as a reactive device, and efficient and stable I^- / I_3^- solution as the absorbent. The method is economic, simple, accurate and sensitive. The detection limit of the method is $9.71 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ for Cl and $1.64 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ for S.

Keywords: Combustion oxidation; Ion chromatography; Chlorine; Sulfur