

亚硝酰硫酸的离子色谱分析方法研究

段正康, 曾红艳, 周国平, 罗爱文, 曾志丁

(湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 建立了离子色谱法 (IC) 测定亚硝酰硫酸含量的分析方法。考察了亚硝酰硫酸选择性水解生成硝酸和硫酸的条件。亚硝酰硫酸的最佳色谱分析条件为: 电导检测器, pH 3.5 的磷酸二氢钾缓冲溶液作流动相, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 45°C 。在优化实验条件下, NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的线性范围分别为 $2.375 \sim 9.515$ 、 $0.375 \sim 1.548$ 、 $2.051 \sim 8.263 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数均大于 0.999 9。样品中 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的加标回收率为 99% ~ 101%, 其相对标准偏差 (RSD) 均小于 1.0%。通过对各离子含量的测定, 用氮平衡法计算出亚硝酰硫酸的含量, 相对标准偏差均在 0.1% 以内。建立的方法与传统的氧化还原滴定法分析亚硝酰硫酸相比, 具有分析结果准确、简便快速、成本低的特点, 已用于工厂中该产品的质量控制。

关键词: 亚硝酰硫酸; 分离条件; 离子色谱法

中图分类号: O657.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957 (2010) 05 - 0493 - 04

doi: 10.3969/j.issn.1004 - 4957.2010.05.014

Study on Quantitative Analysis of Nitrosyl Sulfuric Acid by Ion Chromatography

DUAN Zheng-kang, ZENG Hong-yan, ZHOU Guo-ping, LUO Ai-wen, ZENG Zhi-ding

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: An ion chromatographic (IC) method for quantitative determination of nitrosyl sulfuric acid produced by oxynitride was established. The selective hydrolysis conditions were specifically studied and the chromatographic analysis conditions were optimized. A good separation efficiency was obtained by using pH 3.5 potassium dihydrogen phosphate buffers as mobile phase at flow rate of $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and column temperature of 45°C . The electric conductivity detector was selected for detection. Under the optimized conditions, the results showed that NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-} were separated well in the linear range of $2.375 - 9.515$, $0.375 - 1.548$, $2.051 - 8.263 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, and the correlation coefficients of various ions were above 0.999 9. Recoveries of NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-} were all between 99% and 101% with relative standard deviations (RSDs) less than 1.0%. Through the contents of various ions, the concentration of nitrosyl sulfuric acid could be calculated by using nitrogen balance method. The analysis results of nitrosyl sulfuric acid sample were accurate with RSDs less than 0.1%. Compared with the traditional redox titration, the proposed method was accurate, simple, rapid and low cost. It has been applied in the quality control of the products in the factory.

Key words: nitrosyl sulfuric acid; separation conditions; ion chromatography (IC)

亚硝酰硫酸是一种重要的中间体, 主要用于制造染料的重氮化反应试剂^[1]。亚硝酰硫酸遇水时会与水发生剧烈的化学反应, 其水解产物可能含有硫酸、硝酸、亚硝酸和氧化氮气体 (NO 、 NO_2 等)。在石家庄化纤有限责任公司的甲苯法己内酰胺 (SNIA) 生产工艺中, 亚硝酰硫酸主要提供氮元素^[2-3], 此工艺中, 由于浓硫酸和三氧化硫为强磺化剂, 易引入磺基而生成磺化副产物, 影响酰胺化反应的速率和收率, 从而直接影响生产消耗, 因此需对其含量进行分析。目前一般用氧化还原滴定法分析亚硝酰硫酸含量^[4], 此传统分析方法过程复杂, 成本高、耗时长, 分析结果误差大, 不能满足生产控制的需要。因此需要建立一种新的准确快速的分析方法, 以克服传统分析方法的不足。

文献曾报道用离子色谱法测定其他物质中的硫酸根^[5-8]、硝酸根^[9-10]、亚硝酸根^[11-12]和氮氧化

收稿日期: 2010 - 01 - 23; 修回日期: 2010 - 04 - 06

基金项目: 湖南省教育厅一般项目资助 (C6C817)

第一作者: 段正康 (1964 -), 男, 湖南益阳人, 教授, Tel: 18907325698, E-mail: dzk0607@163.com

物^[13-14]的含量, 但用离子色谱法分析亚硝酰硫酸的水解产物, 进而间接测定亚硝酰硫酸的含量尚未见报道, 同时色谱分析亚硝酰硫酸样品前处理的研究也未见报道。本文建立了离子色谱法测定用氮氧化合物生产的亚硝酰硫酸含量的分析方法。研究了色谱分离条件及亚硝酰硫酸的水解条件与含量的计算方法。建立的新方法与传统的氧化还原滴定分析法相比, 具有分析结果准确、重复性好、简便快速和分析成本低等特点, 已用于工厂对该产品的质量的控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-14A 带电导检测器的离子色谱仪 (日本岛津公司); 亚硝酰硫酸溶液 (石家庄化纤有限责任公司, 由氮氧化合物法生产); 磷酸二氢钾 (天津市化学试剂六厂)、固体 NaOH (长沙市湘科精细化工厂) 及双氧水 (天津市恒兴化学试剂制造有限公司) 为分析纯; 固体 NaNO₂、NaNO₃ 和 Na₂SO₄ 均购自广东汕头市西陇化工厂, 优级纯; 实验用水为娃哈哈纯净水。

1.2 色谱操作条件

Shim-pack, IC-A1 阴离子分析柱 (5 μm × 4.6 mm × 10 cm); 流动相: pH 3.5 的磷酸二氢钾缓冲溶液; 流速: 1 mL · min⁻¹; 进样量 10 μL; 柱温: 45 °C。

1.3 实验方法

1.3.1 标样溶液的配制 准确称取约 0.160 0 g NaNO₂、0.030 0 g NaNO₃、0.300 0 g Na₂SO₄, 用水溶解后定容至 250 mL, 配成含有 NO₂⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的混合标样; 再稀释成不同浓度的混合标样用于制作标准曲线。

1.3.2 亚硝酰硫酸水解分析试样的制备 对含有结晶的亚硝酰硫酸 (NOHSO₄) 样品溶液, 加热溶解样品中的晶体, 用减量法称取 NOHSO₄ 样品 0.2 g (精确至 0.000 1 g), 在 5~20 °C 下滴加到水中或一定浓度的双氧水中进行水解和吸收反应。反应完全后加水接近至容量瓶的刻度, 用饱和 NaOH 溶液调 pH 至 9.0~11.0, 使其在碱性条件下稳定, 加水定容, 待用。

1.3.3 测定与计算 样品中 NO₂⁻、NO₃⁻ 和总的 SO₄²⁻ 含量可直接用外标法得到。NOHSO₄ 的含量根据氮平衡计算, 即一般性水解中 NOHSO₄ 的物质的量等于水解产物中 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的物质的量之和, 而选择性水解中, 由于 NOHSO₄ 水解的产物中只有 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻, 此时 NOHSO₄ 的物质的量等于水解产物中 NO₃⁻ 的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 检测器的选择

NOHSO₄ 水解可能发生的反应有:



可知 NOHSO₄ 的水解产物主要是 NO₂⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻, 利用各离子的电导率不同, 选择电导率检测器进行分析。

2.2 流动相的选择

考察了磷酸二氢钾、苯甲酸钾、邻苯二甲酸-三(羟甲基)氨基甲烷、碳酸氢钠 4 种缓冲溶液作为流动相时的分离效果。结果表明, 磷酸二氢钾的分离效果最好, 其余几种缓冲液存在出峰时间长, NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的保留时间接近而难分离以及峰形不对称、拖尾现象等。流动相的浓度、pH 值和流速对分离效果有很大影响, 流动相浓度和流速过高, 出峰时间缩短, 出现交叉峰, 系统峰与硫酸根离子部分重叠; 浓度和流速太低, 保留时间太长。以不同浓度、不同 pH 值及流速的磷酸二氢钾水溶液为流动相进行实验, 结果表明在阴离子分析柱上, 磷酸二氢钾缓冲溶液在 pH 3.5, 流速 1 mL · min⁻¹ 时可使 NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 完全分离, 分离效果好, 且峰形对称, 故选择此流动相条件为最佳流动相条件。

2.3 亚硝酰硫酸水解条件的选择

实验中发现水解完全后, 水解液未调至碱性时, 测定结果重复性差, 可能是亚硝酸进一步氧化的缘故; 加入 NaOH 溶液将水解溶液调至碱性 (pH 值 9.0~11.0) 的分析结果准确度高, 重复性好。其中 NaOH 溶液调至碱性主要起稳定离子的作用, 碱性太强, 基线难以稳定, 且系统峰异常。混合标样和水解液中各离子的离子色谱图见图 1, 保留时间从小到大对应的离子依次为 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。

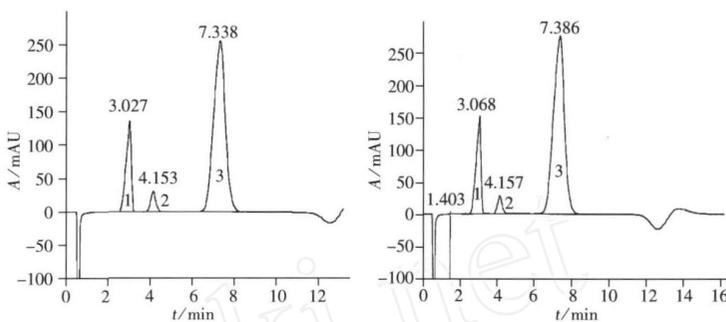


图 1 混合标样 (A) 与水解样品 (B) 的图谱

Fig. 1 Chromatograms of the mixed sample (A) and hydrolysis sample (B)
1. NO_2^- , 2. NO_3^- , 3. SO_4^{2-}

2.4 线性范围与回收率

实验发现, NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别在 2.375~9.515、0.375~1.548、2.051~8.263 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内时, 标样浓度 (X , $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与峰面积 (Y) 呈线性关系, 回归方程分别为 $Y = 57.62 \times 10^3 X + 12.34$ 、 $Y = 54.82 \times 10^3 X + 9.650$ 、 $Y = 84.12 \times 10^3 X + 132.3$ 。其线性相关系数均大于 0.999 9, 方法完全满足定量分析要求。

向已知含量的亚硝酰硫酸样品中添加同时含有 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的溶液进行回收率实验, 添加水平为 0.05%、0.10%、1.0%, 每个水平分别做 6 个平行样品, 平均回收率和精密度见表 1。结果表明, 3 种离子的回收率为 99%~101%, RSD 值均小于 1%, 方法的准确度高、精密度好。本方法测得 NO_2^- 和 NO_3^- 的含量与用传统的氧化还原滴定法测得的结果基本一致, 即亚硝酰硫酸的含量基本相同, 说明在此条件下水解彻底。

表 1 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的回收率与精密度 ($n=6$)

Table 1 Recoveries and precision of NO_2^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ($n=6$)

Component	Added w_A / %	Average found w_F / %	Average recovery R / %	RSD s_r / %
NO_2^-	0.050, 0.100, 1.00	0.049, 0.100, 0.993	99, 100, 99	0.86, 0.73, 0.92
NO_3^-	0.050, 0.100, 1.00	0.050, 0.100, 0.995	101, 100, 100	0.58, 0.62, 0.71
SO_4^{2-}	0.050, 0.100, 1.00	0.050, 0.101, 0.993	101, 101, 99	0.35, 0.66, 0.59

2.5 实际亚硝酰硫酸样品的分析

2.5.1 亚硝酰硫酸选择性水解生成硝酸和硫酸的条件如“2.1”所示, 根据水解可能发生的反应, 考察了亚硝酰硫酸样品选择性水解生成硝酸和硫酸的条件。在 5~20 下, 将亚硝酰硫酸滴加到 5% 双氧水中进行水解和吸收反应, 其水解的分析谱图如图 2 所示。保留时间 4.155、7.384 min 对应的离子分别为 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。由图 2 可知, 在双氧水存在的条件下无 NO_2^- 生成, 即在氮氧化物的吸收反应中 NO 迅速被氧化成 NO_2 , 双氧水的存在抑制了“2.1”中反应 (4) 的进行, 此时 NOHSO_4 的含量等于 NO_3^- 的含量。

2.5.2 亚硝酰硫酸含量的计算 根据色谱图中 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的峰面积, 用外标法得到水解产物中 NO_2^- 、 NO_3^- 和总 SO_4^{2-} 的含量。根据氮平衡, NOHSO_4 的物质的量等于 NO_2^- 与 NO_3^- 的物质的量之和。外标

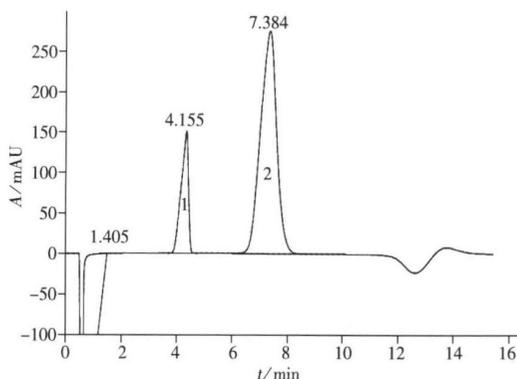


图 2 样品在双氧水中水解的图谱

Fig. 2 Chromatograms of sample hydrolyzed in hydrogen peroxide
1. NO_3^- , 2. SO_4^{2-}

法中 NO_2^- 、 NO_3^- 、总 H_2SO_4 的乘积因子分别为 1.841 7、1.495 0、0.690 5。各乘积因子算法如下：

$$\text{NO}_2^- \text{ 的乘积因子} = M_r(\text{NOHSO}_4) / M_r(\text{NaNO}_2)$$

$$\text{NO}_3^- \text{ 的乘积因子} = M_r(\text{NOHSO}_4) / M_r(\text{NaNO}_3)$$

$$\text{总 } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 的乘积因子} = M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) / M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

根据上述分析方法，对在水中水解和双氧水中水解的样品，各平行进样 5 次，测定了亚硝酰硫酸样品的含量，其计算结果如表 2 所示，其相对标准偏差均在 0.1% 以内。结果表明，在水中直接水解和在双氧水中选择性水解得到的亚硝酰硫酸的含量基本一致，表明选择性水解效果好。

表 2 水解样品中亚硝酰硫酸的含量
Table 2 Content of nitrosyl sulfuric acid in hydrolyzed sample

Hydrolysis condition	Content w / %				RSD s_r / %
	NO_2^-	NO_3^-	NOHSO_4	Average content	
Hydrolyzed in water	53.45, 53.42, 53.50, 53.45, 53.48	20.81, 20.92, 20.92, 20.83, 20.87	74.26, 74.34, 74.42, 74.28, 74.35	74.33	0.08
Hydrolyzed in hydrogen peroxide	0	74.34, 74.41, 74.36, 74.28, 74.37	74.34, 74.41, 74.36, 74.28, 74.37	74.35	0.06

2.5.3 测定方法的比较 由氮氧化物生产的亚硝酰硫酸，含有三氧化硫、硫酸。传统方法中总酸采用酸碱滴定，亚硝酰硫酸采用氧化还原滴定法进行，耗时长，过程复杂，重复性差。而采用离子色谱法，能一次性完成对亚硝酰硫酸、三氧化硫和硫酸含量的测定。用离子色谱法和氧化还原滴定法现场分析实际样品中亚硝酰硫酸的含量(结果如表 3 所示)。结果表明，用离子色谱法测得 NOHSO_4 含量的相对标准偏差小于用氧化还原滴定法测得值的相对标准偏差，且离子色谱法只需 8~15 min，分析时间显著缩短。在双氧水中水解的分析误差更小，计算更简单，更适合于亚硝酰硫酸的定量分析。

表 3 不同分析方法的比较
Table 3 Comparison of different analysis methods

Method	Measured content of NOHSO_4 w / %	Average content w / %	Average RSD s_r / %	Analysis time
Redox titration	74.26, 74.39, 74.57, 74.23, 75.05	74.50	0.43	>4 h
C (Hydrolyzed in water)	74.43, 74.26, 74.30, 74.32, 74.35	74.33	0.09	8~15 min
C (In hydrogen peroxide)	74.36, 74.37, 74.38, 74.35, 74.35	74.36	0.02	8~15 min

参考文献：

- [1] 孙桂春, 陈大麒, 张燕深, 等. 染料生产工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 69.
- [2] YOU Kuiyi, MAO Liqiu, CHEN Lei, et al One-step synthesis of ϵ -caprolactam from cyclohexane and nitrosyl sulfuric acid catalyzed by VPO supported transition metal composites[J]. Catal Commun, 2008, 9(11/12): 2136 - 2139.
- [3] 罗和安, 毛丽秋, 尹笃林, 等. 一种合成己内酰胺及其低聚物的方法: 中国, 200610031284.6[P]. 2006 - 08 - 02
- [4] 谭凤姣. 无盐亚硝酰硫酸合成工艺研究 [J]. 湘潭师范学院学报, 2004, 26(2): 30 - 31.
- [5] 邵志峰, 傅承光. 单柱离子色谱法同时分析有机酸和无机阴离子的研究 [J]. 分析测试学报, 1994, 13(5): 32 - 36
- [6] 郭庭秀. 油田水中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 的离子色谱分析 [J]. 现代科学仪器, 2002, (6): 12 - 13.
- [7] 余波, 沈锴. 离子色谱法测定羊毛增白剂中的硫酸根离子 [J]. 现代科学仪器, 2002, (6): 22 - 23.
- [8] 史亚利, 刘京生, 蔡亚岐, 等. 直接进样离子色谱法测定磷酸试剂中痕量无机阴、阳离子 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(3): 128 - 130.
- [9] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 [M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 135 - 137, 149 - 151.
- [10] SAKURAGAW A, TAKANO Y. In chromatographic determination of microamounts of sulfate ion using a chitosan bonded column[J]. Benseki Kagaku, 1995, 44(6): 477 - 481.
- [11] 傅厚墩, 赵俐敏, 李贝, 等. 氧化银沉淀 - 离子色谱法测定海水中的痕量亚硝酸根和硝酸根 [J]. 色谱, 2007, 25(1): 120 - 125.
- [12] 林玉娜, 卢玉棋, 刘莉治. 离子色谱法测定瓶(桶)装水中痕量亚硝酸盐 [J]. 现代预防医学, 2008, 35(5): 933 - 935.
- [13] TSIKA D, SANDMAN J, SAVVA A, et al Assessment of nitric oxide synthase activity in vitro and in vivo by gas chromatography - mass spectrometry[J]. J Chromatogr. B, 2000, 742: 143 - 153.
- [14] 马明明, 同健, 李刚. 大气中氮氧化物和二氧化硫高效液相色谱法分析的研究思路 [J]. 陕西工学院学报, 2000, 16(2): 38 - 43.