第 24 卷 第 3 期　　分析测试学报　　Vol. 24 No. 3
2005 年 5 月　　FENXI CESHI XUEBAO (Journal of Instrumental Analysis)　　48~ 51

$NaHSO_3$ 溶液中 SO_4^{2-} 离子色谱峰的分叉现象及其测定

陆克平, 汪文强

(中国石化股份公司 安庆分公司 检验中心, 安徽 安庆 246002)

摘 要: 首次发现并探讨了 30% (*w*) 亚硫酸氢钠水溶液中硫酸根离子色谱法峰分叉现象。选择 0.1% TEA 溶液为亚硫酸氢钠稳定剂, 分析柱为 IonPac AS14, 采用丙酮为有机改进剂, 确定淋洗液组成为 1.5 mol/L Na_2CO_3 - 3.5 mol/L $NaHCO_3$ - 10% $(CH_3)_2CO$, 流速为 1.0 mL/min。抑制电导检测, 在线性范围内硫酸根检出限为 0.05 μg/g, 相关系数大于 0.999, 从而建立了 30% 亚硫酸氢钠溶液中硫酸钠测定新方法。用于实际样品分析, 操作便捷, 结果可靠。

关键词: 离子色谱; 亚硫酸氢钠; 硫酸钠

中图分类号: O657.72; O613.51　　文献标识码: A　　文章编号: 1004- 4957(2005)03- 0048- 04

Determination of Sulfate Ion in 30% Sodium Bisulfite Solution by Ion Chromatography

LU Ke_ping, WANG Wen_qiang

(Inspection Center of Anqing Company SINOPEC, Anqing 246002, China)

Abstract: Based on the study of the appearance of double_humped chromatographic peak of sulfate ion in 30% (*w*) sodium bisulfite solution, a novel method for the determination of sulfate ion in 30% sodium bisulfite solution by ion chromatography was developed. It was found that the double_humped chromatographic peak could be turned into a single peak after diluting the 30% sodium bisulfite solution at least by a factor of 300. The sample was pretreated with 0.01% formaldehyde(37%) and 0.1% triethanolamine(TEA) solution to prevent the sulfite ion transforming to sulfate ion. A mixed solution of 1.5 mol/L Na_2CO_3, 3.5 mol/L $NaHCO_3$ and 10% $(CH_3)_2CO$ was used as eluent with a flow rate of 1.0 mL/min. The separation column was IonPac AS14. The result was detected by suppressed conductivity. The injection volume was 25 μL and the detection limit of SO_4^{2-} was 0.05 μg/g. The proposed method was simple and rapid and has been successfully applied to the determination of sulfate ion in 30% sodium bisulfite samples.

Key words: Ion chromatography; Sodium sulfate; Sodium bisulfite

30% (*w*) 亚硫酸氢钠溶液运用于石化腈纶聚合工艺中, 诸多质量指标要求严格, 其中, 硫酸钠含量不能大于 0.5%。分析纯亚硫酸氢钠[1]和工业无水亚硫酸钠标准中, 硫酸钠采用盐酸介质中硫酸钡重量法, 均是以测定硫酸根为基础的化学分析法。离子色谱法测定水溶液中硫酸根是近些年来普遍应用的成熟方法, 有的还是标准方法[2], 文献所报道[2, 3]的含有亚硫酸根的硫酸根离子色谱分析大多为同一浓度水平, 直接套用对样品分析时, 亚硫酸根峰拖尾严重, 使得量少的硫酸根峰处其较陡的峰尾上, 难以准确定量; 而且作者在测定中首次发现一定浓度的亚硫酸氢钠溶液中硫酸根离子色谱峰形分叉形成双峰或肩峰, 本文改进了离子色谱条件, 建立了测定 30% 亚硫酸氢钠溶液中硫酸钠的新方法。在硫酸根离子色谱峰分叉现象探讨中, 发现此色谱条件也可以分析草酸根和硫代硫酸根及磷酸根, 亚硫酸根峰介于硝酸根和磷酸根峰之间。本法现已用于 30% 亚硫酸氢钠原料进厂分析以及生产控制抽检测定, 数据准确, 操作方便, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DX_500 离子色谱仪, 5.11 PEAKNET 工作站; AS14 阴离子交换柱; AG14 保护柱; Milli_Q 超纯水机

收稿日期: 2004- 05- 12; 修回日期: 2005- 01- 27

作者简介: 陆克平(1963-), 男, 安徽枞阳人, 高级工程师, Tel: 0556- 5376054, E- mail: lkppkl3349@sina.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

等。 本方法所用水符合 GB6682 中二级水的规格。

优级纯试剂为碳酸钠(GB639) , 碳酸氢钠(GB640) ; 三乙醇胺(TEA) 为化学纯, 其余为分析纯。 硫酸根离子贮备液: 含SO_4^{2-} 1. 0 mg/ g(GBW(E) 080266) ; 稳定剂: 三乙醇胺(TEA) – 水(体积比 1∶ 2) ; 淋洗液: 1. 5 mol/ L Na_2CO_3– 3. 5 mol/ L $NaHCO_3$– 10% (CH_3) $_2CO$, 称取碳酸钠 0. 159 g、碳酸氢钠 0. 294 g, 用水溶解后, 转入 1 000 mL 容量瓶中, 加入 100 mL 丙酮, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀、超声脱气。

1. 2　色谱条件

AS14 分析柱; 电导池温度 30. 0 ℃; 外加 50 mmol/ L 硫酸膜抑制; 流速 1. 0 mL/ min; 进样量 25 μL; 保留时间定性, 峰面积定量。

1. 3　测定方法

待仪器稳定后, 快速移取样品溶液 1. 25 mL, 放入 500 mL 内含约 0. 3% 三乙醇胺(TEA) 水溶液容量瓶中, 稀释至刻度(400 倍) , 通过 0. 45 μm 膜片注入进样口。 同时测量 30% 亚硫酸氢钠溶液密度。

2　结果与讨论

2. 1　硫酸根峰分叉现象的探讨

2. 1. 1　亚硫酸氢钠中硫酸根峰分叉现象　一定浓度亚硫酸氢钠溶液中, 硫酸根峰出现了分叉或肩峰现象, 这对硫酸根的准确定量十分不利; 将其作为重叠峰进行微分处理[4], 效果也不理想。 丁明玉[5] 等人对无机弱酸根 ——磷酸根在阴离子交换柱上的“多峰现象”形成机理进行了探讨, 但无法解释强酸根 ——硫酸根峰形分叉现象。 为排除分离柱入口树脂损失或树脂床进入空气导致沟流可能造成的色谱峰形分叉[2], 采用了淋洗液超声脱气及更换新的 AS14 柱和另换其它类型分析柱 AS11 的方式, 观察到的现象依然相同。 在样液中加入标样, AS11 柱或 AS14 柱上分离, 双峰均同时升高或降低; 加入足量的双氧水后进样分析, 尽管硫酸根峰非常高, 却无肩峰或峰分叉出现, 表明并不是因为峰大而分叉, 而且正常的硫酸根峰介于异常分叉的双峰之间(见图 1, 2) , 表明叉峰可能是同一物质 ——硫酸根。 因而推断, 虽然硫酸根离子色谱峰本身不会分叉, 但亚硫酸氢钠在一定条件下, 可能会诱导硫酸根极化而使离子结构发生变形导致峰形变异。

2. 1. 2　硫酸根峰分叉验证　模拟样品液中亚硫酸氢钠浓度, 称取亚硫酸氢钠试剂 1. 7 g, 稀释定量至 100 mL 后分析, 硫酸根峰也可见双峰, 加入过量双氧水后, 亚硫酸根峰消失, 硫酸根峰变得非常大, 但峰形无分叉或肩峰出现, 由此推断可能是亚硫酸氢钠的还原性的影响。

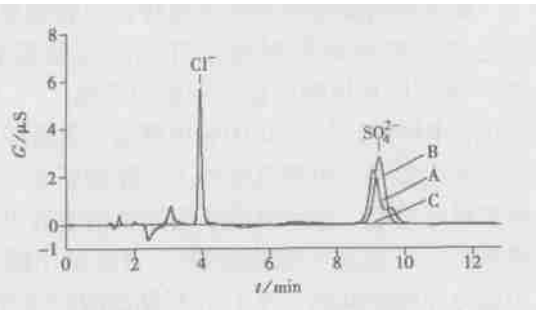

图 1　1% (φ) DEHA 及其处理前后SO_4^{2-} (9. 36 min) 离子叠合色谱图

Fig. 1　Overlay chromatograms of 1% diethylhydroxylamine(DEHA) and SO_4^{2-} (9. 36 min) before and after adding 1% (φ) DEHA

A. 1% DEHA+ 15 μg/ g SO_4^{2-}; B. 15 μg/ g SO_4^{2-}; C. 1% DEHA

进一步验证, 分别注射 1% (φ) 有机强还原剂如二乙基羟胺(DEHA) 溶液、15 μg/ g 的标准硫酸根水溶液、标准硫酸根水溶液与 1% DEHA 溶液的混合液。 其谱图对应于图 1 中的 C、B、A。 由图 1 可见, 1% DEHA 在硫酸根峰处为一平直基线, 标准硫酸根峰为单一对称峰, 混有 DEHA 的硫酸根峰为双峰或肩峰。 试验发现, 随着还原剂 DEHA 含量增加, 峰谷加深, 一定量后, 叉谷才基本不变。 添加硫酸根标样, 双峰同时升高, 与硫酸根在 30% 工业亚硫酸氢钠溶液中的现象一致; 当 DEHA 降至 0. 005% 以下时, 硫酸根峰又恢复为单个对称峰。 而此色谱条件下, 草酸根、硫代硫酸根、磷酸根、亚硫酸根、硝酸根等常见的阴离子保留时间均不在这个位置, 说明硫酸根离子确实受到了影响而出现双峰或肩峰。 因此, 这不应属于硫酸根离子色谱峰本身的分叉, 而可能是较高浓度强还原剂存在和本试验条件下出现的。

2. 1. 3　分叉硫酸根峰性质初探　改变淋洗液浓度, 分叉的硫酸根峰保留时间也随之同步变动, 说明部分极化了的硫酸根仍是以离子交换机理在阴离子交换柱上保留。 由图 1 也可以粗略看出, 双峰或肩峰面积之和, 与同一浓度下未加还原剂时的硫酸根单一峰面积基本一致, 表明部分硫酸根离子虽被极化,

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

电离性能与正常硫酸根基本吻合。但极化了的硫酸根与烷基季铵或烷醇基季铵为交换功能团[2]的分离柱的吸附能力较正常硫酸根略大，使得这部分极化了的硫酸根离子峰略靠后。据此推测出另一部分极化后硫酸根离子在此色谱条件下的淋洗过程中，随着其介质由弱酸性(亚硫酸氢钠溶液 pH ≈ 4.5)逐渐变为弱碱性(与淋洗液的 pH 值趋同)，同时硫酸根在分离柱内逐渐与亚硫酸根分离，使得另一部分极化后硫酸根又恢复了正常的离子结构；而一定浓度的亚硫酸根充当了增强淋洗能力的作用，使硫酸根峰略微前移；亚硫酸氢根浓度愈大，硫酸根峰起始点就愈提前。但总的说来，前移和后移都不太大，便造成了一个具有共同峰基的双峰(图 2)或肩峰(图 3)。这仅仅是作者依据试验现象作出的初步假说，还需要对其正确性进行更深入的研究。

逐渐稀释样品，溶液中亚硫酸氢钠含量减少，还原性减弱，对硫酸根离子影响降低，表现在色谱峰形上变为双峰或肩峰。直至稀释 300 倍附近，变为单峰，亚硫酸根此时所充当的增强淋洗能力也降低，峰的对称性、保留时间与标准硫酸根峰形一致。也就是说，当溶液中亚硫酸氢钠含量 0.1% 左右时硫酸根峰形就正常了。

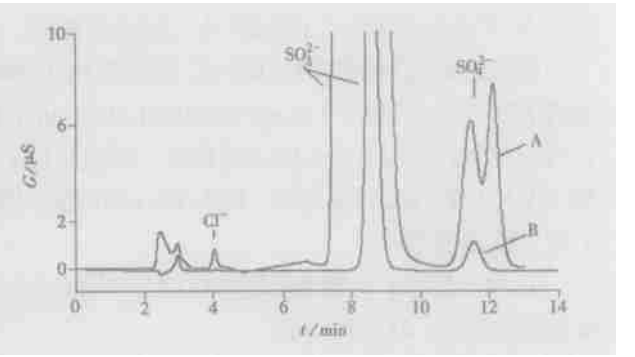

图 2 30% 亚硫酸氢钠稀释 125 倍(A)和 1 000 倍(B)时的 Cl^-、SO_4^{2-} 离子色谱叠合图

Fig. 2 Overlay chromatograms of Cl^-、SO_4^{2-} after diluting 30% $NaHSO_3$ by a factor of 125(A) and 1 000(B)

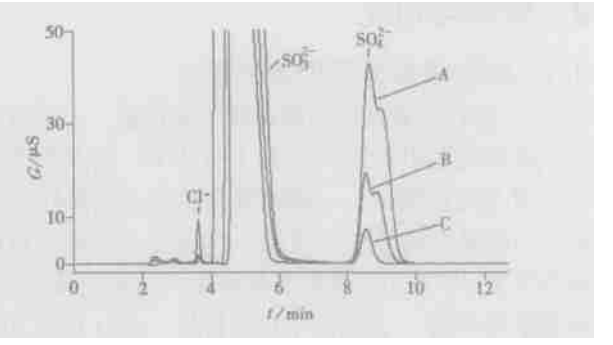

图 3 工业亚硫酸氢钠溶液稀释 100 倍(A)、250 倍(B)和 800 倍(C)时的 Cl^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-} 离子色谱叠合图

Fig. 3 Overlay chromatograms of Cl^-, SO_3^{2-} and SO_4^{2-} after diluting industrial $NaHSO_3$ by a factor of 100(A), 250(B) and 800(C)

2.2 样品溶液稳定剂的选择

高含量的亚硫酸根很容易转化成硫酸根，因此稳定和保护亚硫酸根也是准确测定硫酸根的关键。通常以加甲醛作稳定剂最为普遍[6,7]，但试验发现，本样液仅加入 0.02% 甲醛后，亚硫酸根峰起始处大大提前，甲醛含量增大，提前更多，不仅与硝酸根峰重叠，还影响到亚硫酸氢钠溶液中另一重要指标——氯离子峰的定量。可能是甲醛与溶液中部分亚硫酸氢钠生成了 α_羟基磺酸的缘故[8]，见图 4。选择在样液中添加 0.3% 的 TEA–水(体积比 1∶2)溶液，以当时配制的亚硫酸氢钠溶液中硫酸钠浓度测定值为 100，2 h 后平均值为 99.4~101，效果较好；有时在含稳定剂的样品溶液中亚硫酸根峰随时间减小，但硫酸根峰并未随之相应增大，这是因为亚硫酸氢钠溶液显微酸性(pH ≈ 4.5)，会有少量亚硫酸氢根水解成亚硫酸形成二氧化硫而逸出溶液所致，因而不影响硫酸根峰的测定。

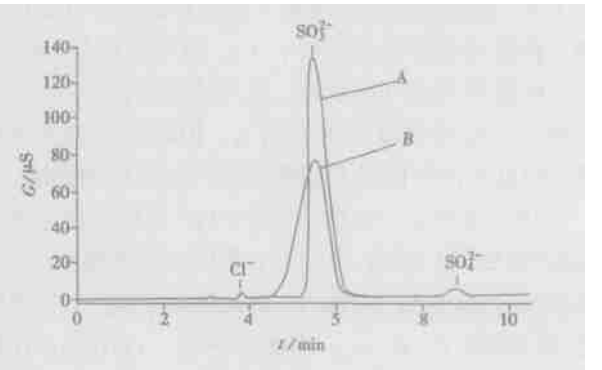

图 4 加入 0.02% 甲醛溶液前后的 Cl^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-} 离子色谱叠合图

Fig. 4 Overlay chromatograms of Cl^-, SO_3^{2-} and SO_4^{2-} before and after adding 0.02% formaldehyde

A. 0.3% (TEA–H_2O, 1∶2 by volume) + sample; B. 0.02% formaldehyde + sample

2.3 有机改进剂确定

有机改进剂一般为醇类和腈类，如甲醇和乙腈[2]，毒性均较大。以丙酮为改进剂，用于烷基醇季铵为交换基团的 AS14 分析柱中，降低溶质在固定相表面的吸附，减少拖尾，鲜见报道。丙酮与水混合后较稳定，试验发现，同一条件下，加有丙酮的淋洗液背景电导比甲醇降低 8 μS 左右，单位质量的离子响应值比甲醇增大约五分之二。试验表明，添加大约 10% 的丙酮，就可以改善本样品分析时的拖尾情

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

况。 淋洗液中丙酮含量不超过 25%，对 PEEK 材料的分析柱柱体，没有影响。

2.4　淋洗液组成浓度及流速选择

从氯离子峰(也是必测项目)与系统峰、样品杂质峰间隔及硫酸根与亚硫酸根的分离度大小观察，选择了 1.5 mol/L Na_2CO_3– 3.5 mol/L $NaHCO_3$– 10% $(CH_3)_2CO$ 淋洗液，认为淋洗液流速选择 1.0 mL/min 较为合适，柱前压在 10.5 MPa 左右。 此条件下硫酸根可在 12 min 之内完成分析。 图 5 为测定 30% 亚硫酸氢钠中氯离子和硫酸根典型离子色谱图。

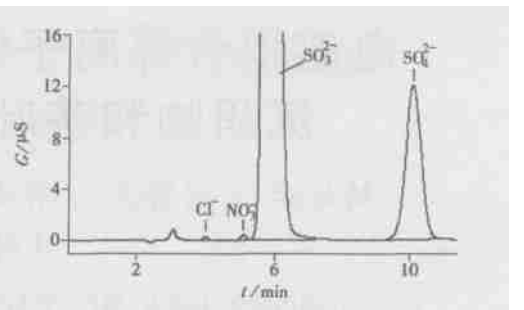

图 5　30% 亚硫酸氢钠样品稀释 400 倍离子色谱图

Fig. 5　Chromatogram of 30% $NaHSO_3$ sample diluted by a factor of 400

2.5　定量分析结果

按照 30% 亚硫酸氢钠样品对氯离子和硫酸根的限量指标，进行了标准样品测定、实际样品加标回收率测定。 5 次标样相对标准偏差(RSD)不大于 3%，相应的样品相对标准偏差(RSD)不大于 5%，氯离子和亚硫酸根平均加标回收率为 98.5% ~ 102%。 根据美国国家环保局标准方法推荐[8]，线性跨度考察没有超过 2 个数量级，作包含两种阴离子指标的 5 点校正曲线。 氯离子和硫酸根定量分析的校正曲线见表 1。 表 2 为不同厂家若干次 30% 亚硫酸氢钠及罐区部分样品氯化钠、硫酸钠的测量值，根据原料不合格项数目及超标影响大小，对原料进行了退货或降价处理，并据此对后续工艺操作参数适当调整，保证产品质量及装置的安全运行。

表 1　两种阴离子的校正曲线

Table 1　The calibration curves and detection limits of anions

Anion	Regression equation	Correlation coefficient	Detection limit ρ/(mg·L^{-1})	Linear range ρ/(mg·L^{-1})
Cl^-	Y= 7.181×10^{-7} X+ 0.020 4	0.999 4	0.01	0.05~ 1.5
SO_4^{2-}	Y= 3.625×10^{-6} X– 0.037 7	0.999 5	0.03	0.20~ 15

* Y is ion content(mg/L), X is integrated area(μS·s)

表 2　部分样品测定结果(n= 3)

Table 2　Determination results of samples(n= 3)

Sample	w_{NaCl}/%	$w_{Na_2SO_4}$/%
N717	0.033 0	1.11
N721	0.002 8	0.88
N729	0.006 5	0.48
N804	0.12 0	1.65
N901	0.007 2	0.81
N902	0.053	0.45
S086	0.004 8	0.49
S304	0.073	0.50

3　结　论

(1) 本方法能在 12 min 内同时测定亚硫酸氢钠中氯离子和硫酸根离子，其它离子不发生干扰，分析速度较快。

(2) 丙酮作为有机改进剂适用于 DIONEX AS14 柱，溶液稳定性好，对亚硫酸氢钠拖尾峰改善和提高测定灵敏度的效果，优于普遍运用的甲醇。

(3) 三乙醇胺作亚硫酸氢钠溶液稳定剂比添加甲醛更有利于氯离子的测定，并准确测定硫酸根，还可以用于亚硫酸根的直接测定(亚硫酸根与亚硫酸氢根总量以亚硫酸根计)。

(4) 测定 30% 亚硫酸氢钠中氯离子和硫酸根离子时，必须稀释 300 倍以上，以避免出现在 AS14 阴离子交换柱上的“多峰现象”以及基线“上扬”问题。

(5) 一定亚硫酸氢钠浓度下的硫酸根离子峰分叉现象及验证试验是可信的，有助于加深对硫酸根的进一步认识和离子色谱法分析硫酸根时的正确定量。

参考文献:

[1]　HG/T 3492– 1980[S]. Sodium Bisulfite for Industrial Use(工业用亚硫酸氢钠).

[2]　MOU Shifen, LIU Kena. Methods and Applications of Ion Chromatography[M]. Beijing: Chemical Industry Press(牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社), 2000. 229– 334, 339– 345.

(下转第 55 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

行充分交换。 因此, 未加 HF 酸的测定回收率偏低。 此时, 其测定方法与一般定量模式相比并无明显的优越性。

表 4　沉积物和茶叶标准物质中铅的同位素稀释法测定结果

Table 4　Results of Pb content in standard materials of lake sediment and tea by isotope dilution method

Standard materials	Digested system	Reference $w/10^{-6}$	Detection* $w/10^{-6}$	RSD $s_r/\%$	Recovery $R/\%$
Lake sediment(GBW_07423)	HNO_3- $HClO_4$+ SRM982	25±5	18.4±0.07	0.89	74
	HNO_3- $HClO_4$- HF+ SRM982		23.5±0.12	1.2	94
Tea(GBW-07605)	HNO_3- H_2O_2+ SRM982	4.4±0.2	3.92±0.022	1.2	89
	HNO_3- H_2O_2- HF+ SRM982		4.30±0.115	2.7	98

*: $x=\bar{x}\pm s/\sqrt{n}$, $n=5$

对加入 HF 酸的消解体系, 尽管在电热板上加热赶酸的过程可能会造成铅的损失, 但同位素稀释法只要测定混匀后的铅同位素比值而非单一同位素的绝对含量。 因此, 只要不引入污染, 消解过程的损失不会影响测定结果。 同时, 从表 4 可知, 同位素稀释法与一般定量方法相比, 其测量的相对标准偏差较低。

3　小　结

本文通过对沉积物标准物质(GBW-07423)和茶叶标准物质(GBW-07605)中铅含量的测试, 结果表明: 消解酸系统对测定结果的影响较大, 就相同消解酸体系而言, 标准加入法测定的准确度优于标准工作曲线法, 但操作繁琐。 同位素稀释法在测量的准确度和精密度上有很大的优越性, 但其前提是样品与同位素稀释剂中铅的同位素应充分混合达平衡, 与一般定量方法相比, 同位素稀释法的优点之一是: 当欲测样品和稀释剂中的待测物达到完全平衡, 混合均匀后, 其消解过程中的损失可以不予考虑, 准确度和精密度较高, 操作简便。

参考文献:

[1] YANG Chaoyong, ZHUANG Zhixia, WANG Xiaoru, *et al*. [J]. Chemical Journal of Chinese Universities(杨朝勇, 庄峙厦, 王小如, 等. [J]. 高等学校化学学报), 2002, 23(9): 1688-1691.
[2] WANG Jun, ZHAO Motian. [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(王　军, 赵墨田. [J]. 分析化学), 1998, 26(4): 418-421.
[3] ZHAO Motian, WANG Jun. [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry(赵墨田, 王　军. [J]. 核化学与放射化学), 1995, 17(1): 38-42.
[4] YANG Chaoyong, ZHUANG Zhixia, GU Sheng, *et al*. [J]. Journal of Instrumental Analysis(杨朝勇, 庄峙厦, 谷　胜, 等. [J]. 分析测试学报), 2001, 20(2): 87-92.
[5] MARKUS T, KLAUS G. [J]. J Anal At Spectrom, 2003, 18: 1076-1081.
[6] CHRISTIAN P, SYLVIANE J. [J]. J Anal At Spectrom, 2001, 16: 739-743.
[7] COOK J M, GARDNER M J, GRIFFITHS A H, *et al*. [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, 34(8): 637-644.
[8] HUANG Zhiyong, ZHUANG Zhixia, WANG Xiaoru, *et al*. [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(黄志勇, 庄峙厦, 王小如, 等. [J]. 质谱学报), 2003, 24(3): 441-445.

(上接第 51 页)

[3] LU Keping. [J]. Chemical Analysis and Meterage(陆克平. [J]. 化学分析计量), 2002, 35(1): 45-47.
[4] ZHU Yan, HU Zhengliang, HU Liangfu. [J]. Journal of Instrumental Analysis(朱　岩, 胡正良, 胡良富, 等. [J]. 分析测试学报), 2000, 19(2): 14-16.
[5] DING Mingyu, CHEN Peirong. [J]. Chinese J Chromatography(丁明玉, 陈培榕. [J]. 色谱), 1998, 16(6): 516-518.
[6] VILLASENOR S R. [J]. Anal Chem, 1991, 63: 1362-1366.
[7] LI Xin, GUO Huajie. [J]. Chinese J Environmental Chemistry(栗　欣, 郭花捷. [J]. 环境化学), 1996, 15(1): 76-81.
[8] ZHANG Jiaju. Quantitative Analysis in Organic Compound[M]. Beijing: Chemical Industry Press(张家驹. 有机定量分析[M]. 北京: 化学工业出版社), 1980. 122-128.
[9] EPA Methods 300.1[S]. The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net