

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.015

石墨炉碱溶消解-离子色谱法同时测定硫磺中氟、氯、硫酸根

张冉¹ 高恒² 吕新明^{1*}

(1. 阿拉山口出入境检验检疫局, 新疆 阿拉山口 833418;
2. 石河子大学 化学化工学院, 新疆 石河子 832003)

摘要 建立了石墨炉碱溶消解-离子色谱法同时测定硫磺中氟、氯、硫元素的方法, 选择各元素的分析谱线, 采用外标法绘制曲线, 方法的检出限 0.001 9~0.022 $\mu\text{g/mL}$, 方法的加标回收率在 81.0%~113%, 测定值的相对标准偏差($n=5$)小于 3.4%。方法的研究成功填补了硫磺中氟、氯、硫酸根测定的空白。

关键词 离子色谱; 硫磺; 氟; 氯; 硫酸根

中图分类号: O657.7⁺5; TH833

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)03-0080-03

Determination of Fluorine, Chlorine and Sulfate Radical in Sulphur by Ion Chromatography with Graphite Furnace Alkali Soluble Digestion

ZHANG Ran¹, GAO Heng², LYU Xinming^{1*}

(1. Alashankou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Alashankou, Xinjiang 833418, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering of Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003, China)

Abstract A method for simultaneous determination of fluorine, chlorine, and sulfur in sulfur by graphite furnace alkaline soluble digestion-ion chromatography was proposed. The analytical lines of each element were selected, and the curve was drawn using the external standard method. The detection limit of the method was 0.001 9—0.022 $\mu\text{g/mL}$, the recovery rate of the method was 81.0%—113%, and the relative standard deviation ($n=5$) of the measured value was less than 3.4%. The method successfully fills the blank of determination of fluorine, chlorine and sulfate in sulphur.

Keywords ion chromatography; sulfur; fluorine; chlorine; sulfate radical

收稿日期: 2019-06-13 修回日期: 2020-02-04

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点实验室开放性课题(2016D03011)

作者简介: 张冉, 女, 助理工程师, 主要从事化工矿产品检验检测及方法研究。E-mail: 1077942391@qq.com

本文引用格式: 张冉, 高恒, 吕新明. 石墨炉碱溶消解-离子色谱法同时测定硫磺中氟、氯、硫酸根[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 80-82.

ZHANG Ran, GAO Heng, LYU Xinming. Determination of Fluorine, Chlorine and Sulfate Radical in Sulphur by Ion Chromatography with Graphite Furnace Alkali Soluble Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 80-82.

前言

硫磺是一种重要的工业原料,广泛应用于化工^[1]、农业^[2]、纺织、电子^[3]、医药、化妆品等领域,在国民经济中占有特殊地位。随着科技的进步和经济的飞速发展,我国对进口硫磺的需求量越来越大,品质也越来越高。硫磺是从硫铁矿、冶金工业副产品、石油和天然气中回收制得的,因此硫磺中存在着一些无机杂质元素如氟、氯、氮,影响产品的质量和用途。其次,硫磺中硫含量的测定为硫磺检测最主要的项目。因此,硫磺中无机杂质元素和硫元素的检测对于保护环境安全和人体健康具有重要的意义^[4-6]。

目前,测定硫磺中硫的方法主要有:差减法、重量法、容量法、燃烧法等,而测定硫磺中无机杂质元素的方法基本没有。硫磺的溶样方法主要有酸溶法、强氧化剂法、二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法、Br₂-CCl₄ 溶解法、发烟硝酸法、HNO₃-HClO₄、硫化铵溶样法和微波消解法^[7]。这些方法中有的溶样不完全、操作繁琐费时、所用试剂挥发性和毒性大、污染环境、危害人体健康,与目前提出的无污染绿色化学分析方法相违背^[8]。目前我国还没有工业硫磺中测定氟、氯元素的标准和相关方法。因此,我们提出了石墨炉碱溶消解-离子色谱法同时测定硫磺中氟、氯、硫等元素的方法。石墨炉碱溶消解法可以很好地解决上述问题,操作简单、缩短消解时间、酸耗量少、降低样品污染、减少易挥发组分的损失,样品的平行性、重复性好。离子色谱具有快捷方便、灵敏度高、一次溶样多元素同时测定、选择性好、元素之间的干扰少、能适应不同样品的基体、准确度和精密度高、检测模式灵活多样等特点^[9-10]。此外,采用外标法,操作简单,计算方便,不需测量校正因子,适于自动分析。该方法的研究成功填补了技术空白,极具参考意义,为检验检疫系统提供一个行业标准。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

ICS1500 离子色谱仪(美国戴安公司),石墨炉,电子天平,移液管,定量瓶,超声波震荡仪等。

离子色谱仪测定条件:压力 6.9 MPa 以上,柱温度 30 ℃,流速 1.0 mL/min,抑制器电流设为 43 mA,淋洗液瓶压力 20~40 kPa,采样深度 7 mm,测量方式为离子色谱模式。

氢氧化钠(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、硝酸

(分析纯)、过氧化氢(分析纯)、碳酸钠(分析纯)、碳酸氢钠(分析纯)。有证书标准溶液 BW085517(水利部水环境检测评价中心)。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的制备

样品通过粉碎研磨,使其粒度小于 250 μm (60 目),干燥备用。

1.2.2 试料溶液的制备

称取硫磺 0.2 g(精确到 0.000 1 g)于石墨炉消解罐中,加入 3 mL 无水乙醇,5 mL NaOH(100 g/L)进行消解。消解程序为 20 min 中内由室温升至 120 ℃,保持 40 min,冷却至室温。加入 4 mL H₂O₂ 和 6 mL HNO₃ (70%)处理消解液,再转移到 50 mL 的溶样瓶中,超纯水稀释至刻度,摇匀,按仪器工作条件进行测定。

1.2.3 工作曲线绘制

配制适合实验室检测样品浓度的标准曲线系列,制作待测元素校准工作曲线。浓度列表参考表 1。

表 1 标准曲线配制浓度

Table 1 Standard curve preparation concentration

/(mg · L⁻¹)

离子名称	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
标准 1	1.70	6.76	10.70
标准 2	3.40	13.51	21.40
标准 3	5.11	20.27	32.10
标准 4	6.81	27.02	42.80
标准 5	10.21	50.00	64.20

2 结果和讨论

2.1 几种元素离子的回归方程及方法学考察

几种元素离子的回归方程及检出限实验数据见表 2。

表 2 几种元素离子的回归方程及方法学考察

Table 2 Regression equations and methodology of several element ions

阴离子	回归方程	相关系数	检出限/(μg · L ⁻¹)	检测限/(μg · L ⁻¹)	精密度 RSD/%
F ⁻	Y=0.217 6X	0.999 9	0.001 9	0.003 3	3.4
Cl ⁻	Y=0.490 2X	0.999 6	0.002 1	0.005 1	3.4
SO ₄ ²⁻	Y=0.256 5X	0.999 1	0.022	0.014	2.9

2.2 重复性实验及加标回收实验

为了验证方法的准确度,实验室对不同元素加入标准物质,加入标准值的浓度按照样品中各元素浓度的 0.5 倍、1 倍、1.5 倍,测量加标后样品的浓度,并计算加标回收率,见表 3 和表 4。实验结果表

明,离子色谱法测定硫磺中的氟、氯,硫酸根的精密度和准确度都能满足实验要求。

表 3 几种元素离子加标回收率
Table 3 Several element ion recovery rate

元素	样品本底值/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	测定值/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %
F ⁻	4.06	2.00	6.32	113
		4.00	7.71	90.0
		6.00	10.06	104
Cl ⁻	0.84	0.40	1.20	91.0
		0.80	1.69	106
		1.20	2.05	102
SO ₄ ²⁻	1 171	600	1 796	100
		1 200	2 398	101
		1 800	2 635	81.0

表 4 几种元素离子重复性实验

Table 4 Several element ion repeatability experiments (n=5)

元素	测定值/(mg · L ⁻¹)	相对标准偏差 RSD/%
F ⁻	4.06	3.4
Cl ⁻	0.65	3.4
SO ₄ ²⁻	19 598	2.9

3 结论

离子色谱法快速同时检测氟、氯、硫等元素含量方法的研究是可行的。方法操作简单、检测速度快、成本低,准确度和精密度能够满足进出口硫磺中氟、氯、硫等元素含量的测定要求,具有检测周期短、结果准确、节省试剂和人员投入的优点,完全可以满足外贸对检验检疫快速检测的要求,具有较强的实用性,能广泛推广使用。

参考文献

[1] KSIAŹEK M. The influence of penetrating special polymer sulfur binder-Polymerized sulfur applied as the industrial waste material on concrete watertightness[J]. Composites Part B,2014,62:137-142.

[2] RAZA M A, FENG L Y, MANAF A, et al. Sulphur application increases seed yield and oil content in sesame seeds under rainfed conditions[J]. Field Crop. Res.,2018,218:51-58.

[3] KAZDA T, ČUDEK P, VONDRÁK J, et al. Lithium-sulphur batteries based on biological 3D structures[J]. J. Solid State Electro.,2018,22:537-546.

[4] 孙春晓. 石墨炉消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定硫磺中 6 种微量元素[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):1-3.

SUN Chunxiao. Simultaneous determination of 6 trace elements in sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) with graphite furnace digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(3):1-3.

[5] YAKUMAR J E, RASTOGI R K, CHAUDHURI N K, et al. Determination of sulfur species in the presence of common anions with indirect measurement of sulphide by ion chromatography (IC)[J]. Analytical Letters,2002,35(2):383-395.

[6] 吕新明,向欢,王东,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定硫磺中的铅、铜、铁、镍、钙[J]. 中国无机分析化学,2018,8(5):58-60.

LYU Xinming, XIANG Huan, WANG Dong, et al. Determination of lead, copper, iron, nickel and calcium in sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-OES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(5):58-60.

[7] 王伟红,邢家梧. 硫磺中微量砷含量溶样与测定方法概述[J]. 广州化工,2013,41(9):50-51.

WANG Weihong, XING Jiawu. Elementary introduction for trace in sulfur content of sample dissolution and determination method[J]. Guangzhou Chemical Industry,2013,41(9):50-51.

[8] 刘淑鹤,韩建华,方向晨. 硫磺溶解新型溶剂的研究[J]. 当代化工,2018,47(8):1647-1650.

LIU Shuhe, HAN Jianhua, FANG Xiangchen. Study on new solvent for sulfur dissolution[J]. Contemporary Chemicals,2018,47(8):1647-1650.

[9] 姜莉莉,李柚. 离子色谱法测定火腿中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 中国无机分析化学,2018,8(6):18-20.

JIANG Lili, LI You. Determination of nitrate and nitrite in ham by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(6):18-20.

[10] 戚月花,张淑玲,李先和,等. 离子色谱法测定胺液中硫酸根含量[J]. 中国无机分析化学,2016,6(2):25-27.

QI Yuehua, ZHANG Shuling, LI Xianhe, et al. Determination of sulfate contents in amine solutions by ion chromatograph[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2016,6(2):25-27.