

# 基于氧弹燃烧-离子色谱法测定生活垃圾可燃组分中氯和硫的含量

王树加 周肇秋 吴梁鹏 苏秋成\*

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

**摘要** 采用氧弹燃烧法对垃圾样品干燥基进行前处理, 用碳酸钠(24 mmol/L)和碳酸氢钠(30 mmol/L)以及过氧化氢(2.5%)为吸收液, 并用离子色谱法对其处理后吸收液中氯离子和硫酸根含量进行测定, 最后换算为样品中氯和硫的含量。氯和硫酸根质量浓度分别在1~50 mg/L与色谱峰面积呈良好的线性相关, 其线性相关系数都大于0.999。样品中氯的加标回收率为96.5%~99.1%, 硫酸根的加标回收率为92.5%~101%, 测定结果中样品的相对平均标准偏差均小于3%(n=5), 并用质控样品对方法进行了验证, 结果表明样品的前处理方法简单、样品损失少、准确度高, 适合于垃圾样品可燃组分中氯和硫含量的测定。

**关键词** 氧弹燃烧; 离子色谱; 垃圾干燥基; 氯; 硫

**中图分类号:**O657.7<sup>+5</sup>; TH833      **文献标志码:**A      **文章编号:**2095-1035(2020)03-0009-05

## Determination of Cl and S in Dry Basis Waste by Means of Oxygen Bomb Combustion and Ion Chromatography

WANG Shujia, ZHOU Zhaoqiu, WU Liangpeng, SU Qiucheng\*

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**Abstract** The dry base of waste samples was pretreated by oxygen bomb combustion method, and 24 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> and 2.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were used as absorbents, the contents of chlorine and sulfate in the absorbent solution were determined by ion chromatography. At last, the content of chlorine and sulfur in the sample was converted. The mass concentration of chlorine and sulfate showed good linear relationship with ion chromatographic peak area in the range of 1—50 mg/L, both coefficients were greater than 0.999. The recovery of chlorine in the sample was 96.5%—99.1% and sulfate was 92.5%—101%, the determination results of sample average relative standard deviation was less than 3% (n=5). This method was also verified by the quality control samples, the results show that the method of sample preparation is simple, less sample loss, high accuracy, suitable for the determination of inorganic elements content in waste sample.

**Keywords** oxygen bomb combustion; ion chromatography; dry basis waste; chlorine; sulfur

收稿日期:2019-10-26 修回日期:2020-01-12

基金项目:国家自然科学青年基金项目(51802305)

作者简介:王树加,男,工程师,主要从事危险固废无机元素分析研究。E-mail:wangsj@ms.giec.ac.cn

\*通信作者:苏秋成,男,正高级工程师,主要从事热能工程研究。E-mail:suqc@ms.giec.ac.cn

**本文引用格式:**王树加,周肇秋,吴梁鹏,等.基于氧弹燃烧-离子色谱法测定生活垃圾可燃组分中氯和硫的含量[J].中国无机分析化学,2020,10(3):9-13.

WANG Shujia, ZHOU Zhaoqiu, WU Liangpeng, et al. Determination of Cl and S in Dry Basis Waste by Means of Oxygen Bomb Combustion and Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 9-13.

## 前言

随着我国经济的快速发展,城市生活垃圾产量大幅度增加。当前,我国城市生活垃圾的常见处理方式有堆肥处理、填埋处置、垃圾焚烧<sup>[1]</sup>等。垃圾中含有较多的氯<sup>[2-3]</sup>和硫<sup>[4-6]</sup>的成分,焚烧处理<sup>[7]</sup>会产生二噁英<sup>[8-9]</sup>和硫的氧化物等有害物质,这些有害物质释放到空气中极易危害生态环境,危害人类健康。因此,有必要对城市生活垃圾中氯和硫含量进行监测。

目前,随着技术的发展,检测 Cl 和 S 元素的方法从传统的化学分析方法如分光光度法、重量法等,到现在的仪器分析如元素分析、X 射线荧光光谱分析、电感耦合等离子光谱法等。传统的化学分析方法存在使用很多化学试剂污染环境,操作繁琐,人为误差等不可抗拒因素影响精度。元素分析存在不能同时测硫和氯,测氯时需要换用不同的操作检测器模块的麻烦,测硫时存在换取燃烧管中的催化剂问题以及必需找到待测样品和标准样品有相同的基本特性和基本含量范围<sup>[10]</sup>,电感耦合等离子体光谱法存在前处理复杂,都不是测量无机非金属元素比较理想的方法。随着离子色谱技术的发展,离子色谱具有灵敏度高、检出限低,特别是在检测无机阴离子方面具有无比的优越性。氧弹燃烧是一种比较成熟的样品前处理方法<sup>[5,11-12]</sup>,由于在密闭容器中进行,样品的损失和干扰较小,被广泛地用于离子色谱的前处理分析技术<sup>[13-14]</sup>。城市生活垃圾样品成分复杂,采样程序繁琐,对其样品中氯和硫测定文献少。

已有的一些氧弹燃烧离子色谱法的研究报道<sup>[15]</sup>更关注研究过程中的高回收率、精密度的研究,而忽视了质控标准样品在整个研究方法过程中的验证作用。

本文按照中华人民共和国城镇建设行业标准(CJ/T 313—2009)对城市生活垃圾进行采样和处理,对其干燥基可燃组分进行实验分析。本研究旨在简化复杂垃圾样品前处理,采用氧弹燃烧离子色谱法同时测定垃圾干基可燃组分燃烧吸收液中 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量,并将其换算成样品中 Cl 和 S 元素含量的测定。同时本文以维生素 B1 盐酸盐为标准样,对整个研究过程进行全面合理的研究评定,为垃圾样品中 Cl 和 S 含量的测定方法提供了一种参考方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Metrohm 883 型瑞士万通离子色谱仪:配有抑制器,电导检测器。

WZR-1T-Cl 氧弹燃烧装置(长沙奔特仪器有限公司),Milli-Q 超纯水制备仪(美国密理博仪器公司)。

氯离子标准储备溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),硫酸根离子标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),碳酸钠、碳酸氢钠均为分析纯(>99.5%,天津市福晨化学试剂厂),维生素 B1 盐酸盐(S 9.51%,Cl 21.03%,Alfa Aesar 公司),实验用水为超纯水(18.2 MΩ·cm)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

将城市生活垃圾按标准 CJ/T 313—2009 采样、制样烘干后,称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)的样品量,用擦镜纸包好放在燃烧皿中,并将其置于氧弹架上,用钳子连接点火丝,装入配好的 10 mL 吸收液(24 mmol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 30 mmol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 以及 2.5% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),旋紧弹热筒,向里面充入 O<sub>2</sub> 压力为 3 MPa,保持 30 s 左右,放入仪器中点火、燃烧,结束后将其置于冷却水中冷却 20 min,稍微摇晃使燃烧产生的氯化物完全被吸收液吸收,然后小心开启放气阀,均匀缓慢地减压到常压,打开弹筒(若发现有没燃烧烧尽残留物则本次实验作废),用去离子水冲洗弹热筒内壁、燃烧皿和金属架,重复 3 遍,将冲洗液转移到 50 mL 的容量瓶中将其定容到 50 mL 备用。

不加入垃圾样品,按照样品制备的方法直接用擦镜纸制备样品空白。

制备的样品和空白样品经过 0.22 μm 的水相系微孔滤膜后直接进样,进样体积为 20 μL。

#### 1.2.2 标准溶液的配制

用去离子水分别将 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子标准储备溶液稀释成 1、2、5、10、20、50 mg/L 的混合质量浓度标准系列溶液。

#### 1.2.3 色谱条件

色谱柱: Metrosep A Supp4-250/4.0; 保护住: Metrosep Carb 2 Guard; 流动相: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.8 mmol/L)-NaHCO<sub>3</sub>(1.7 mmol/L), 流速为 0.8 mL/min; 抑制电导检测器, 进样体积 20 μL; 外标法进行定量分析。

#### 1.2.4 计算

按式(1)和式(2)计算样品中 Cl 和 S 的含量。

$$\text{Cl 含量}/\% = \frac{C \times V \times f}{m} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{S 含量}/\% = \frac{C \times V \times f}{m} \times 0.3338 \times 100 \quad (2)$$

式中:C 为离子色谱测定的待测溶液的氯离子或硫酸根离子质量浓度,mg/L;V 为样品溶液定容

体积,L;  $m$  为样品的质量,g;  $f$  为稀释倍数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理的选择

生活垃圾样品组成复杂,其样品成分干燥基主要成棕黑色的棉丝状,不太适合采用其他样品前处理,由于氧弹燃烧法是在密闭体系里面进行,可以减少样品处理过程中待测元素的消耗挥发以及污染。在  $O_2$  充足的环境下可以使垃圾样品充分燃烧,而且吸收液中的  $H_2O_2$  为强氧化剂,能把垃圾中的 Cl 和 S 元素较完全地转化为离子色谱能测的  $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$ 。

### 2.2 吸收液的优化

吸收液中  $Na_2CO_3$  和  $NaHCO_3$  浓度太低时,会影响 Cl 和 S 的吸收,且不利于中和掉氧弹燃烧产生的酸性气体酸,影响出峰时间,色谱图见图 1 中样品 1,和中间的标准样品点 std6(50 mg/L)相比,影响比较大的是后面硫酸根的出峰时间滞后,影响后面的定量分析;相反吸收液浓度太高时,定容的液体样品影响后期离子色谱的出峰时间提前,色谱图见图 1 中样品 2。因此,实验中采用氧弹燃烧法 10 mL  $Na_2CO_3$  (24 mmol/L) 和  $NaHCO_3$  (30 mmol/L) 以及  $H_2O_2$  (2.5%) 为吸收液处理样品,由后面质控标样的研究也表明此吸收液的浓度时氯和硫的吸收率比较高。

### 2.3 离子色谱流速的选择

对实验样品进行进样流速 0.6、0.8 和 1.0 mL/min 的研究,实验表明 0.6 mL/min 时,目标物  $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$  的出峰时间比较长,影响实验的工作效率;处理后样品液体为浅黄色液体,采用 1.0 mL/min 流速时,目标物出峰时间会明显缩短,但是色谱柱压明显升高,长期测样会对色谱柱和电磁阀寿命有影响;结合实验室的经验,采用 0.8 mL/min 时, $Cl^-$  出峰时间为 5.12 min, $SO_4^{2-}$  出峰时间为 12.15 min 进行测样。

表 1  $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$  的线性范围、线性方程、相关系数及检出限

Table 1 Linear range, linear equation, correlation coefficients and limits of detection (LOD) of  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$

分析物	线性范围/(mg·L <sup>-1</sup> )	线性方程	相关系数	检出限/(mg·L <sup>-1</sup> )
$Cl^-$	1~50	$Y=0.100\ 18+0.175\ 15X$	0.999 12	0.022
$SO_4^{2-}$	1~50	$Y=0.048\ 67+0.118\ 48X$	0.999 71	0.057

表 2 氯和硫元素的测试结果

Table 2 Measurement result of chlorine and sulfur

元素	Cl					S					
	测量结果/(mg·g <sup>-1</sup> )	0.917 0	1.335	1.352	0.924 0	1.388	1.873	0.866	0.906	1.541	1.638
平均值/(mg·g <sup>-1</sup> )				1.183 5					1.365		
相对标准偏差/%				0.2					0.3		

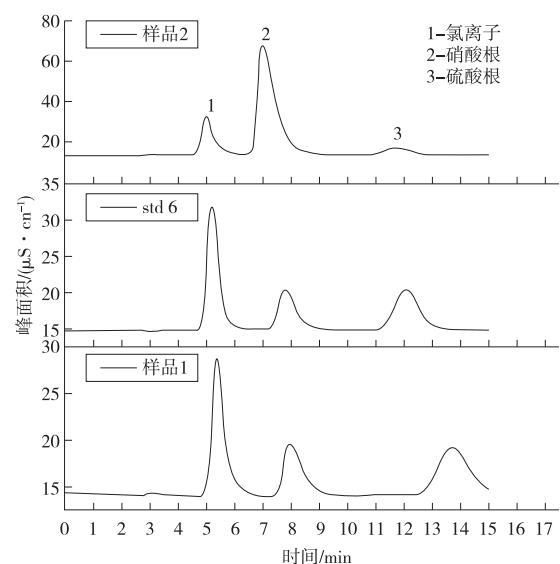


图 1 样品和标样的色谱图

Figure 1 The chromatogram of samples and standard.

### 2.4 线性相关性及检出限

将标准溶液配制的标准浓度点按拟定的色谱条件进行分析,分别以各组分峰面积对浓度作图进行拟合校准曲线,得到两种离子的线性方程和相关系数,从 5 μg/mL 标样中截取一段仪器噪音为 0.02 μS  $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$ ,以 3 倍信噪比确定检出限,其结果见表 1。

### 2.5 精密度和准确度实验

分别处理 5 份 0.500 0 g 平行样,经样品前处理氧弹燃烧,定容至 50 mL,按色谱条件分析程序进行测定,按计算公式计算垃圾干燥基中 Cl 和 S 的含量,并计算其相对标准偏差 RSD,结果见表 2;同时,另取 3 份 0.500 0 g 平行样品分别加入 3 mL 含有  $Cl^-$ (10 mg/L) 和  $SO_4^{2-}$ (10 mg/L) 的混合标准进行加标回收实验,计算其加标回收率,结果见表 3。

表3 氯和硫酸根的加标回收率测定结果

Table 3 The result of chlorine and sulfate recovery /%

元素	回收率	平均值	相对标准偏差
Cl <sup>-</sup>	99.05	96.49	98.77
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	101.3	92.52	99.36
		98.10	4.7
		97.73	

## 2.6 质控标准样品分析

为了验证本方法前处理的准确可行性,确保燃烧后的产物能够被吸收液完全吸收,将质控标准

样品维生素B1盐酸盐分别称取0.006、0.01、0.02、0.05、0.1 g,按照样品前处理方法进行氧弹燃烧的前处理,按照色谱条件进行分析检测,并按计算公式计算垃圾干燥基中Cl和S的含量,其结果如表4所示。由表4结果可以看出,质控样品中氯的吸收率在106%~118%,硫的吸收率在96.3%~107%,说明用拟定的前处理方法吸收效果明显,准确度高。

表4 氯和硫的吸收率测试结果

Table 4 The result of chlorine and sulfur absorptivity

元素	Cl					S					
	样品质量/g	0.006	0.01	0.02	0.05	0.1	0.006	0.01	0.02	0.05	0.1
测量结果/mg		1.317	2.323	4.618	11.839	27.187	0.576	1.009	1.817	5.039	10.395
理论计算结果/mg		1.227	2.196	4.173	10.399	23.070	0.555	0.993	1.887	4.703	10.432
吸收率/%		107	106	111	114	118	104	102	96.3	107	99.6

## 3 结论

探讨了垃圾干燥基中Cl和S元素的氧弹燃烧离子色谱分析方法,进而间接地转化为干燥基中氯和硫的含量。该方法采用氧弹燃烧在密闭体系进行样品前处理,操作简单,这种方法有效地防止待测组分中元素的挥发,样品损失少;同时采用离子色谱进行分析,分析时间短,精密度、准确度高,重复性好,是一种有效的分析垃圾样品中无机元素含量的分析方法,为新时代环境保护,污染物元素分析提供了参考。

### 参考文献

- [1] BOGUSH A A, STEGEMANN J A, ROY A. Changes in composition and lead speciation due to water washing of air pollution control residue from municipal waste incineration[J]. J. Hazard Mater, 2019, 361:187-199.
- [2] DAI Shijin, ZHENG Yilin, ZHAO Youcai, et al. Molten hydroxide for detoxification of chlorine-containing waste: Unraveling chlorine retention efficiency and chlorine salt enrichment[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 82:192-202.
- [3] WANG Yazhuo, HU Shuangqing, LI Wenjian, et al. Chlorine migration mechanisms during torrefaction of fermentation residue from food waste[J]. Bioresource Technology, 2019, 271:9-15.
- [4] TSILIGIANNIS A, TSILYANNIS C. Renewable energy in cement manufacturing: A quantitative assessment of energy and environmental efficiency of food residue biofuels[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 107:568-586.
- [5] PEDERSEN A J, VAN LITH SIMONE C, FRANDSEN FLEMMING J, et al. Release to the gas phase of metals, S and Cl during combustion of dedicated waste fractions[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(9): 1062-1072.
- [6] SALEH S B, FLENSBORG J P, SHOULAIFAR T K, et al. Release of chlorine and sulfur during biomass torrefaction and pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(6):3738-3746.
- [7] 张更宇,邢辉,吴超.电感耦合等离子体质谱法测定垃圾焚烧飞灰中重金属的研究[J].中国无机分析化学,2019,9(5):9-14.
- ZHANG Gengyu, XING Hui, WU Chao. Determination of heavy metals in fly ash of waste incineration by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5):9-14.
- [8] GULLETT B K, LEMIEUX P M, LUTES C C, et al. Emissions of PCDD/F from uncontrolled, domestic waste burning[J]. Chemosphere, 2001, 43 (4-7): 721-725.
- [9] FIEDLER H. National PCDD/PCDF release inventories under the Stockholm convention on persistent organic pollutants[J]. Chemosphere, 2007, 67(9):S96-S108.
- [10] 邓广勇. CHNS元素分析仪测硫方法探讨[J]. 分析仪器, 1999(1):40-43.
- DENG Guangyong. Investigation on determination of sulfur by CHNS elemental analyzer[J]. Analytical Instrumentation, 1999(1):40-43.
- [11] 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.
- [12] 刘铮铮,杨寅森,王静,等.离子色谱法测定水中常见阴离子和消毒副产物[J].中国无机分析化学,2018,8(3): 4-7.  
LIU Zhengzheng, YANG Yinsen, WANG Jing, et al. Determination of common anions and disinfection By-products in water by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 4-7.
- [13] FUNG Y S, DAO K L. Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 334(1): 51-56.
- [14] 王东武,刘志娟,许峰,等.氧瓶燃烧-离子色谱电导检测法测定格列喹酮主环物中水合氯醛的含量[J].分析测试学报,2015,34(10):1185-1190.  
WANG Dongwu, LIU Zhijuan, XU Feng, et al. Determination of chloral hydrate in glicludone main ring by oxygen flask combustion-ion chromatography with electrical conductivity detector[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(10): 1185-1190.
- [15] 程鹏,桥本佳巳,杜增凯.氧弹燃烧-离子色谱法测定电子产品连接线中的卤素[J].中国无机分析化学,2012, 2(3):52-54.  
CHENG Peng, QIAOBEN Jiasi, DU Zengkai. Determination of halogen in connection cable of electronic product by oxygen bomb combustion-ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(3): 52-54.