第11卷第5期
2021年10月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 11, No. 5
55～59

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.009

阀切换离子色谱法测定电厂烟气异丙醇吸收液中三氧化硫的含量

张 勤[1,2]　施益品[1,2]　竺赛威[1,2]
(1. 浙江浙能技术研究院有限公司,杭州 311121;
2. 浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术研究重点实验室,杭州 311121)

摘　要　建立了一种阀切换离子色谱法检测烟气中 SO_3 的方法,通过检测异丙醇(80%)前处理过的样品中 SO_4^{2-} 含量来实现对 SO_3 含量的检测。采用异丙醇(80%)吸收液将样品中的 SO_3 转化为 SO_4^{2-},利用阀切换的在线预处理方法除去高浓度异丙醇对 SO_4^{2-} 测定所造成的影响。结果表明,在0.5～10.0 mg/L线性范围内,其相关系数 R^2=0.999 3,相对标准偏差为2.7%(n=6),检出限为 0.7×10^{-2} mg/L,所得样品的加标回收率为95.0%～105%。方法可用于燃煤电厂烟气中 SO_3 含量的检测。

关键词　阀切换;离子色谱;三氧化硫;异丙醇

中图分类号:O657.32;TH833　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2021)05-0055-05

Determination of Sulfur Trioxide in Isopropanol Absorbent of Power Plant Flue Gas by Valve Switching Ion Chromatography

ZHANG Qin[1,2], SHI Yipin[1,2], ZHU Saiwei[1,2]

(1. Zhejiang Energy R & D Institute Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311121, China;
2. Key Laboratory of Energy Conservation & Pollutant Control Technology for Thermal Power of Zhejiang Province, Hangzhou, Zhejiang 311121, China)

Abstract　A new method for the determination of SO_3 in flue gas by ion chromatography valve switching system was established. The content of SO_3 was detected by detecting the content of SO_4^{2-} in 80% isopropanol pre-treated samples. The SO_3 in the sample was converted into SO_4^{2-} by 80% isopropanol absorption solution, and the influence of high concentration of isopropanol on the determination of SO_4^{2-} was removed by the online pretreatment method of valve switching. The results showed that linear range of this method was in the range of 0.5—10.0 mg/L, the correlation coefficient R^2 was 0.999 3, the relative standard deviation was 2.7% (n=6), the detection limit was 0.7×10^{-2} mg/L, and the spiked recovery of the samples was 95.0%—105%. This method can be used for the determination of SO_3 content in flue gas of coal-fired power plants.

Keywords　switching valve; ion chromatography; sulfur trioxide; isopropanol

---

收稿日期:2021-04-29　　**修回日期**:2021-05-25

基金项目:浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术重点实验室支持项目(ZERD-KJ-2019-003)

作者简介:张勤,女,高级技师,主要从事污染物排放测试技术研究。E-mail:652360433@qq.com

引用格式:张勤,施益品,竺赛威.阀切换离子色谱法测定电厂烟气异丙醇吸收液中三氧化硫的含量[J].中国无机分析化学,2021,11(5):55-59.

ZHANG Qin, SHI Yipin, ZHU Saiwei. Determination of Sulfur Trioxide in Isopropanol Absorbent of Power Plant Flue Gas by Valve Switching Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 55-59.

前言

火电行业的发展通常会产生较多的污染物排放，其排放的污染物主要有：烟尘、SO_x、NO_x、汞及其化合物[1-2]。烟气中的硫氧化物大部分是二氧化硫(SO_2)，其中有部分 SO_2 会氧化成 SO_3[3-4]。SO_3 是一种极易吸湿的物质，吸湿后形成的硫酸酸雾会粘附在锅炉设备以及 SCR 系统的下游设备上，长期运行时会对设备造成严重的腐蚀[5]；另外形成的 H_2SO_4 还会和 NH_3 反应生成硫酸氢铵和硫酸铵，导致 SCR 催化剂积灰堵塞[6-7]。此外 SO_3 排入到大气中，不仅会导致雾霾天气和酸雨的产生，更会对人体造成很大的危害[8-9]。因此，很有必要建立一种分析烟气中 SO_3 浓度的方法。

目前，测定烟气中 SO_3 的方法主要有沉淀滴定法[10]、光谱法[11]、钍试剂滴定法[12-13]等。肖雨亭等[10]采用沉淀滴定法测定燃煤电厂烟气中 SO_3 存在一定局限性，烟气中存在高浓度的 SO_2，且 SO_3 浓度很低，会带来较大的相对误差。王金袖等[11]采用紫外吸收光谱在线监测燃煤电厂的 SO_3，SO_3 与 SO_2 的吸收光谱有一定重叠，此种方法对检测结果的影响较大。黄梅芬等[12]采用过氧化氢-氯化钡-钍试剂法以及异丙醇(80%)-氯化钡-钍试剂法分别一次性吸收、同时测定烟气中 SO_2 及 SO_3 浓度，不仅滴定耗时长还存在误差，且指示剂的用量以及溶液的酸度都会对检测结果造成影响。本文建立了阀切换离子色谱法检测电厂烟气中的 SO_3，该方法操作简单快速、灵敏度高，在应用中推广性强。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

ICS-5000 型离子色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)，Ion Pac AG15 阴离子保护柱(4 mm×50 mm)和 Ion Pac AS15 阴离子分析柱(4 mm×50 mm)，AERS-500(4 mm)阴离子抑制器，IonPac UTAC-ULP1 阴离子捕集柱(5 mm×23 mm)，IonPac TAC-ULP1 阴离子富集柱(5 mm×23 mm)，KOH 淋洗液发生器和 CR-ATC 连续自动再生捕获柱，一个蠕动泵(ICS-1500 上的泵)，数据采集系统为 Chromeleon 6.8(美国 Thermo Fisher 公司)。

SO_4^{2-} 标准储备溶液：称取 0.150 9 g(精确至 0.000 1 g)Na_2SO_4(分析纯，纯度为 98%)于 100 mL 容量瓶中，配制浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液，置于 4 ℃冰箱待用。

实验用水为去离子水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

1.2　标准曲线的制备

分别移取一定量的 SO_4^{2-} 标准储备溶液(1 000 mg/L)至 10 mL 的容量瓶中，用异丙醇(80%)定容，绘制 SO_4^{2-} 的回归方程，浓度分别为 0.5、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L。

1.3　色谱条件

Ion Pac AG15 阴离子保护柱(4 mm×50 mm)和 Ion Pac AS15 阴离子分析柱(4 mm×50 mm)，柱温 30 ℃，检测器温度 35 ℃；KOH 梯度淋洗，淋洗液梯度：0～5 min，KOH 浓度为 38 mmol/L；5～8 min，KOH 浓度 38～50 mmol/L；8～12 min，KOH 浓度为 50 mmol/L；12～23 min，KOH 浓度为 38 mmol/L；进样体积 6 μL；流速 1.1 mL/min；抑制电流：137 mA；蠕动泵流速：0.50 mL/min。

1.4　样品的制备

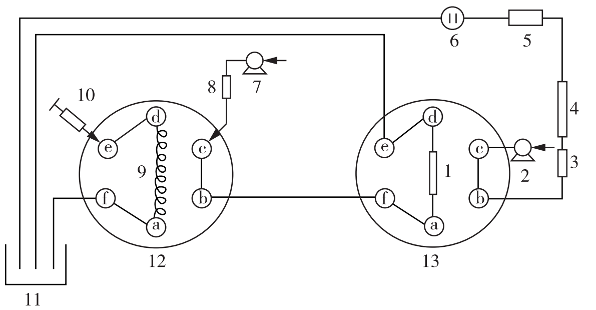
准确量取样品，采用 0.45 μm 尼龙滤膜过滤，弃去初滤液，收集续滤液进行分析。

1.5　阀切换在线预处理

1)装样：六通阀 A(12)和六通阀 B(13)均保持在 Load 状态，将 80%异丙醇前处理过的待测样品通过进样器(10)注入连接在六通阀 A(12)上的定量环(9)中，所注入的多余样品进入废液瓶(11)，开启外接泵 B(7)，泵 B(7)将去离子水通过捕集柱(8)注入六通阀 A(12)，流经捕集柱(1)，然后进入废液瓶(11)；KOH 淋洗液则被泵 A(2)注入六通阀 B(13)，按顺序流经保护柱(3)、分析柱(4)、抑制器(5)、电导检测器(6)冲洗色谱分析系统后，进入废液瓶(11)。如图 1 所示。

2)富集：进样完成后，切换六通阀 A(12)至 Inject 状态，六通阀 B(13)仍保持在 Load 状态，泵 B(7)中去离子水将样品从定量环(9)转移到富集柱(1)上，转移过程中 SO_4^{2-} 被富集柱(1)保留，而异丙醇随着去离子水流入废液瓶(11)。如图 2 所示。

3)分析：富集 0.6 min 后，切换六通阀，使六通阀 A(12)处于 Load 状态，六通阀 B(13)处于 Inject 状态，泵 A(2)中 KOH 作为流动相将富集柱(1)中的 SO_4^{2-} 通过分析柱(4)进行分离，再进入电导检测器(6)进行检测。如图 3 所示。



图中标记为：1—IonPac TAC-ULP1 阴离子富集柱（5 mm×23 mm）；2—泵 A（SP-5）；3—Ion Pac AG15 阴离子保护柱（4 mm×50 mm）；4—Ion Pac AS15 阴离子分析柱（4 mm×250 mm）；5—抑制器（AERS-500）；6—电导检测器；7—泵 B（ICS-1500 上的泵）；8—IonPac UTAC-ULP1 阴离子捕集柱（5 mm×23 mm）；9—定量环（6 μL）；10—进样器；11—废液瓶；12—六通阀 A；13—六通阀 B

图 1　装样状态离子色谱装置示意图

Figure 1　Diagram of ion chromatography devicein load state.

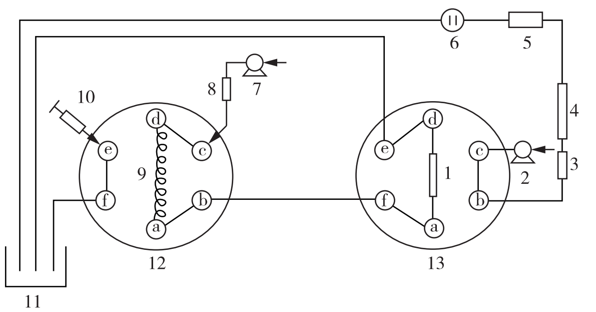


图 2　样品富集时离子色谱装置示意图

Figure 2　Diagram of ion chromatography device during sample enrichment.

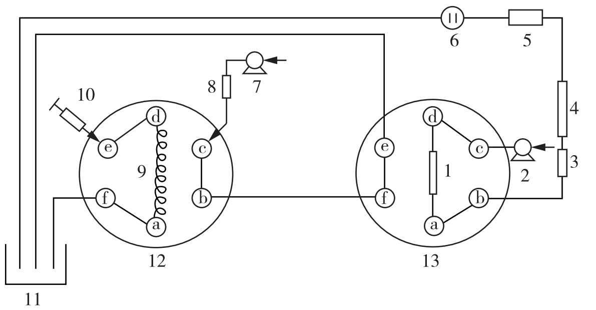


图 3　样品分析时离子色谱装置示意图

Figure 3　Diagram of ion chromatography device for sample analysis.

2　结果与讨论

2.1　色谱柱的选择

IonPac AS15 是表面功能化 EVB-DVB 表面共价键合阴离子交换聚合物的色谱柱，这种材料适合于梯度淋洗无机和有机阴离子，选择性好，柱效高，适合多种基体下对痕量阴离子的快速梯度分离。

本实验待测物质 SO_3 在水溶液中呈现为硫酸根的形式，此外还存在着氯离子、硝酸根等其他物质，保留性质区别显著，因此准确选择淋洗液浓度直接关系着待测组分的有效分离。在淋洗液梯度：0～5 min，KOH 浓度为 38 mmol/L；5～8 min，KOH 浓度 38～50 mmol/L；8～12 min，KOH 浓度为 50 mmol/L；12～23 min，KOH 浓度为 38 mmol/L 条件下，待测组分和其他离子得到有效分离。同时烟气样品成分复杂，易受样品中含有的其他杂质离子干扰，所以必须引入梯度淋洗。采用两阶梯度淋洗，先进行低浓度梯度淋洗对弱保留离子进行分离，然后切换到高浓度梯度淋洗，实现对强保留离子的分离，最大限度地节省分析时间。

2.2　在线预处理条件的选择

通过实验可以发现，富集的时间会影响目标分析物 SO_4^{2-} 的峰面积以及保留时间，转移时间太长，微量 SO_4^{2-} 会随着水进入废液，使得目标分析物的浓度减少。而转移时间太短，又会使得目标离子未能全部捕集到浓缩柱上，异丙醇也不能完全除去。首先，将富集时间 1.0 min 作为条件实验的基准，再根据目标分析物的峰面积大小来决定增加还是减少富集时间。选用的富集时间从 1.1 ～0.4 min，实验数据见表 1。实验发现随着富集时间的减小，分析物 SO_4^{2-} 的峰面积先增大，增大到一定值后又开始减小，当富集时间为 0.6 min 时，峰面积达到最大，富集效果最好，因此富集时间确定为 0.6 min。

表 1　不同捕集时间下保留时间、峰高以及峰面积的变化

Table 1　Results of retention time, peak height and peak area under different trapping times

富集时间/min	保留时间/min	峰高	峰面积
1.1	10.96	0.694 2	0.162 0
1.0	10.91	0.964 5	0.228 5
0.9	10.86	1.007 8	0.232 0
0.8	10.79	1.077 4	0.256 0
0.7	10.79	1.085 2	0.259 4
0.6	10.75	0.105 9	0.262 5
0.5	10.67	1.077 8	0.256 8
0.4	10.63	1.058 0	0.248 4

2.3　方法线性范围、重现性和检出限

用 1 000 mg/L 标准储备溶液配制标准溶液（0.5、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L），按上述色谱条件进样，以峰面积为纵坐标（y），标准溶液浓度为横

坐标(x)作标准曲线,并计算回归方程以及相关系数,结果表明 SO_4^{2-} 的相关系数 R^2 为 0.999 3,可见方法具有良好的线性关系。另取浓度为 0.5 mg/L 的标准溶液重复进样 6 次,计算相对标准偏差(RSD),以 3 倍信噪比(S/n=3)计算得出检出限,结果见表 2。相对标准偏差较小,检出限低,此方法准确可靠。

表 2 线性范围、重复性及检出限

Table 2 Linear range, repeatability and detection limit of this method(n=6)

目标分析物	线性范围/(mg·L^{-1})	回归方程	相关系数 R^2	相对标准偏差 RSD/%	检出限 LOD/(mg·L^{-1})
SO_4^{2-}	0.5~10.0	y=0.107x-0.028	0.999 3	2.7	0.7×10^{-2}

2.4 加标回收实验

在待测样品中加入 3 种浓度水平的标准溶液,分别为样品浓度的 80%、100%和 120%左右,平行三次实验。结果见表 3,加标回收率为 95.0%~105%。

表 3 样品加标回收率

Table 3 Recovery of SO_3 spiked into samples

样品	原含量/(mg·L^{-1})	加标量/(mg·L^{-1})	测得值/(mg·L^{-1})	回收率/%
b	3.38	2.70	6.19	104
		3.40	6.85	102
		4.00	7.54	104
e	1.49	1.20	2.63	95.0
		1.50	3.06	105
		1.80	3.27	98.9

2.5 样品测定

按照实验方法将样品进行前处理后进样分析,结果见表 4,色谱图见图 4。

表 4 实际样品测定

Table 4 Detection of real samples using valve switching ion chromatography

样品	浓度/(mg·L^{-1})
a	8.38
b	3.38
c	1.26
d	0.86
e	1.49
f	6.64

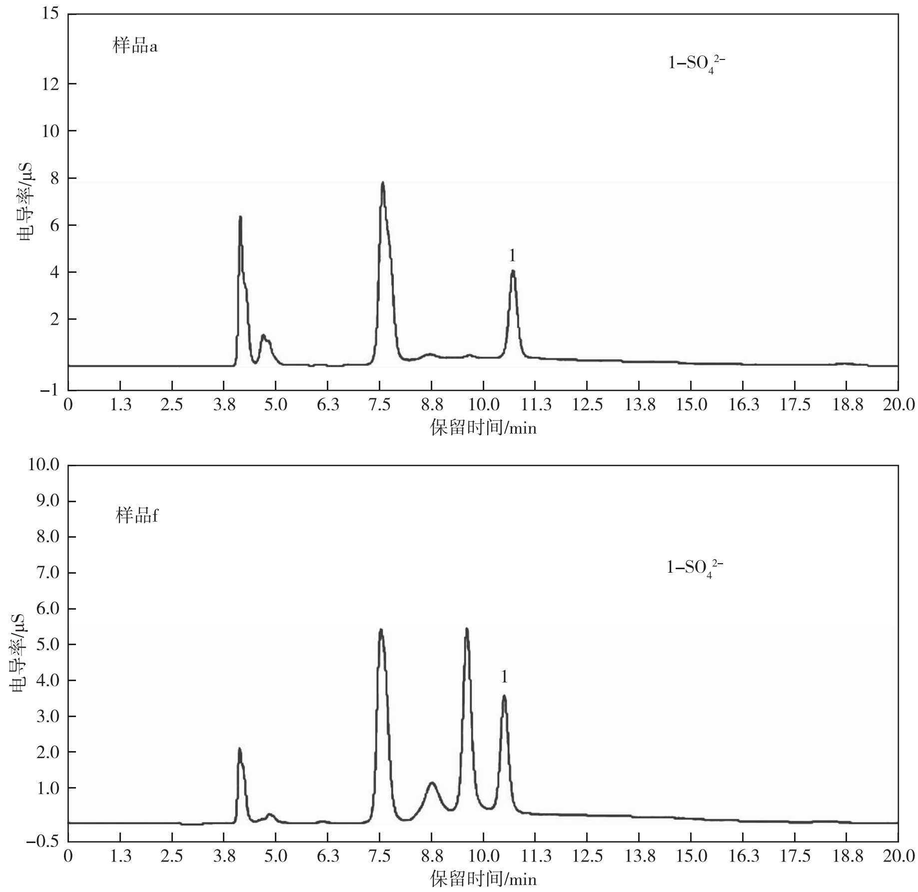


图 4 样品 a 和样品 f 色谱图

Figure 4 Chromatogram of samples(a and f).

3 结论

建立了一种阀切换离子色谱法检测电厂烟气中SO_3含量的方法，采用80%异丙醇吸收液将样品中的SO_3转化为SO_4^{2-}，而抑制SO_2在溶液中的溶解及氧化，从而减少SO_2对测定结果的影响，阀切换在线预处理方法可除去高浓度异丙醇对SO_4^{2-}的测定所造成的影响。且在样品中检测到一定浓度的SO_3，该操作简单，灵敏度高，检出限低，可应用于燃煤电厂烟气中SO_3的检测。

参考文献

[1] 中国环境科学研究院. 火电厂大气污染物排放标准：GB 13223—2011[S]. 北京：中国环境科学出版社，2012.
Chinese Academy of Environmental Sciences. Emission standard of air pollutants for thermal power plants：GB 13223—2011[S]. Beijing：China Environmental Science Press，2012.

[2] 周悦，周曼菲，沈禹，等. 离子色谱法测定南京市道路灰尘中的四种无机阴离子[J]. 中国无机分析化学，2021，11(2)：9-14.
ZHOU Yue，ZHOU Manfei，SHEN Yu，et al. Determination of four inorganic anions in road dust in nanjing by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2021，11(2)：9-14.

[3] SRIVASTAVA R K，MILLER C A，ERICKSON C，et al. Emissions of sulfur trioxide from coal-fired power plants[J]. J. Air Waste Manage Assoc，2004，54(6)：750-762.

[4] 楼清刚. 煤燃烧过程中SO_3生成的试验研究[J]. 能源工程，2008，6(6)：46-49.
LOU Qinggang. Study on the formation mechanism of SO_3 during coal burning[J]. Energy Engineering，2008，6(6)：46-49.

[5] 李林欣，李乾军，张雯娣，等. 燃煤烟气中SO_3的产生及其治理措施[J]. 化工装备技术，2018，39(2)：8-11.
LI Linxin，LI Qianjun，ZHANG Wendi，et al. The production and control of SO_3 in coal-fired flue gas[J]. Chemical Equipment Technology，2018，39(2)：8-11.

[6] 刘韬，张勤. 离子色谱法测定燃煤电厂烟气中的三氧化硫[J]. 环境影响评价，2016，38(5)：76-78.
LIU Tao，ZHANG Qin. Determination of sulfur trioxide in flue gas of coal-fired power plant by ion chromatography[J]. Environmental Impact Assessment，2016，38(5)：76-78.

[7] ZHENG Y，JENSEN A D，JOHNSSON J E，et al. Deactivation of V_2O_5-WO_3-TiO_2 SCR catalyst at biomass fired power plants：Elucidation of mechanisms by lab- and pilot-scale experiments[J]. Applied Catalysis B Environmental，2008，83(3)：186-194.

[8] 王凤阳，钟犁，吕海生，等. 燃煤电厂烟气三氧化硫控制冷凝法测试分析[J]. 洁净煤技术，2017，23(4)：58-62.
WANG Fengyang，ZHONG Li，LYU Haisheng，et al. Detection of SO_3 influe gas of coal-fired power plant with controlled cooling method[J]. Clean Coal Technology，2017，23(4)：58-62.

[9] 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 elements in sulphur by graphite furnace alkali soluble-ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2020，10(3)：80-82.

[10] 肖雨亭，贾曼，徐莉，等. 烟气中三氧化硫及硫酸雾滴的分析方法[J]. 环境科技，2012，25(5)：43-48.
XIAO Yuting，JIA Man，XU Li，et al. The analytic method of sulfur trioxide and sulfuric acid mist in flue gas[J]. Environmental Science and Technology，2012，25(5)：43-48.

[11] 王金袖. 燃煤电厂三氧化硫排放在线监测技术研究[D]. 北京：华北电力大学，2019.
WANG Jinxiu. Research on on-line monitoring technology of sulfur trioxide emission from coal-fired power plants[D]. Beijing：North China Electric Power University，2019.

[12] 黄梅芬，沈十林. 烟气中二氧化硫及三氧化硫测定方法的研究[J]. 理化检验：化学分册，1994，3(3)：3-5.
HUANG Meifen，SHEN Shilin. Determination method of sulfur dioxide and sulfur trioxide in flue gas[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B：Chemical Analysis，1994，3(3)：3-5.

[13] 侯建国，陈文梅. 在线自动配标-离子色谱法同时测定饮用水中7种阴离子的含量[J]. 中国无机分析化学，2020，10(1)：54-57.
HOU Jianguo，CHEN Wenmei. Simultaneous determination of 7 kinds of anions by online automatic calibration with ion chromatograph in drinking water[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2020，10(1)：54-57.