

变性乙醇燃料中氯离子和硫酸根的测定

郑洪国 李仁勇 韩春霞 李静 王海波
赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词: 离子色谱; 电导; IonPac AS22; 变性乙醇燃料; 氯化物; 硫酸根

Key words: Ion chromatography; conductivity; IonPac AS22; fuel ethanol; chloride; sulfate

引言

为减少对逐渐枯竭的石油资源的依赖,减少因滥采滥挖、废气排放等对地球生态环境造成严重破坏的行为,绿色能源受到越来越多的关注。乙醇由于其生产原料来源广、生产过程简单、燃烧释放能量高以及燃烧排污小等诸多优点而日益得到重视。将乙醇与汽油以一定比例进行调配而成的新型汽车发动机燃料就是绿色能源利用中的一个典型案例。众所周知,乙醇经过燃烧后转变为水和二氧化碳。因此,这种变性乙醇燃料保持着较高燃烧能的同时大大降低了污染尾气的排放,减轻了环境污染。但作为燃料的乙醇中如含有氯、硫等化合物时,将会腐蚀内燃机,降低发动机使用寿命。为此,ASTM D4806^[1]中对变性乙醇燃料中氯、硫化合物的含量进行了严格限制,并推荐以ASTM D7319^[2]或ASTM D7328^[3]为其含量检测方法。AN290^[4]推荐以IonPac AS4A-SC对该类样品中氯化物和硫酸盐进行分离检测。然而,将此方法应用于国内相关企业产品中氯离子和硫酸盐的含量测定时发现,实际样品中氯离子和硫酸盐的含量远小于D7319或D7328方法的适用检测浓度范围。而当增大进样体积以提高灵敏度时,进一步发现痕量氯离子色谱峰旁总存在一未知干扰物质峰,一定程度上影响了痕量氯离子的准确定量。

本文参照ASTM D7328对变性乙醇燃料样品进行前处理后,选用大容量IonPac AS22高效阴离子交换分离柱完成了样品中痕量游离氯化物和硫酸盐及总硫的含量测定。方法选择性较好,氯离子和硫酸盐的分离不受样品基质的影响,其定量结果更加准确。

测试条件

仪器: ICS 1500系统;
分析柱: IonPac AS22, 250 × 4 mm;
保护柱: IonPac AG22, 50 × 4 mm;
柱温: 30 °C;
淋洗液: 等度淋洗; 4.5 mmol/L Na₂CO₃+1.4 mmol/L NaHCO₃;
流速: 1.00 mL/min;
定量环: 100 μL;
抑制器: ASRS 3004mm, 自循环模式抑制, 电流为 26 mA;
检测方式: 抑制型电导。

样品前处理

参照ASTM D7328-07^[3],准确量取5.0 mL变性乙醇燃料样品于15 mL带盖刻度离心管中,置于氮吹仪中,65 °C恒温氮吹至干。取出,冷却至室温,准确加入2.0 mL超纯水,涡旋震荡1 min,直接进样测定其中游离态氯离子和硫酸根的含量;准确加入2.0 mL 0.9%双氧水溶液,涡旋震荡1 min,直接进样测定其中总硫(以硫酸盐计)的含量。

结果和讨论

样品前处理条件的选择

D7319方法中^[2],变性乙醇燃料样品一分为二份,取其中一份不进行任何前处理即直接进样检测其中游离氯离子和硫酸盐的含量,另一份加入一定量双氧水使潜在含硫化合物转化为硫酸盐后,再进样测定;D7328方法^[3]也将样品一分为二份,均采用氮吹的方法将汽油和乙醇基体完全吹干后,一份以超纯水振荡提取测定游离氯离子和硫酸盐的含量,另一份以一定浓度双氧水振荡提取测定总硫含量。因含汽油的乙醇基质与水溶液混合会出现乳化现象,存在兼容性问题,直接进样可能导致色谱柱柱效快速降低,且大量乙醇基体直接进样对基线会产生一定扰动,不利于痕量氯离子和硫酸盐的定量工作。故而选择D7328方法中所列前处理步骤更为适宜。

实际样品检测结果远小于D4806中所规定的限值,并低于D7328和D7319方法规定检测下限。为提高检测方法灵敏度,可选用提高样品采样量或增加进样体积的方法,而提高样品采样量,势必将增加氮吹时间。参考D7328的前处理方案,综合考虑氮吹仪氮吹效率及实验分析时间,最终将取样量由2.0 mL增加至5.0 mL,进样体积由25 μL增加至100 μL,其余步骤不变,所得检测结果灵敏度与D7328相比提高了一个数量级。

色谱柱的选择及淋洗液梯度条件优化

由于生产工艺的改进,变性乙醇燃料成品的质量进一步得到提高,其中氯离子和硫酸盐的含量更是大为降低。在通过增加取样量、增大进样体积的同时,样品中其他杂质的灵敏度也得到较大的提高。实验发现,选用D7328和AN290所推荐的IonPac AS4A-SC对该类样品中痕量氯离子进行分离检测时,氯离子色谱峰旁总存在一未知干扰峰,一定程度上干扰了氯离子的准确定量。

大容量IonPac AS22和IonPac AS23高效阴离子交换分离柱均能实现变性乙醇燃料样品中痕量氯离子和硫酸盐与样品基质完全基线分离。而与IonPac AS23相比, IonPac AS22分析速度更快, 更利于提高实验室效率, 故最终选择大容量IonPac AS22高效阴离子分离柱。某变性乙醇燃料样品中游离氯离子和硫酸盐分离谱图见图1, 总硫分离谱图见图2。

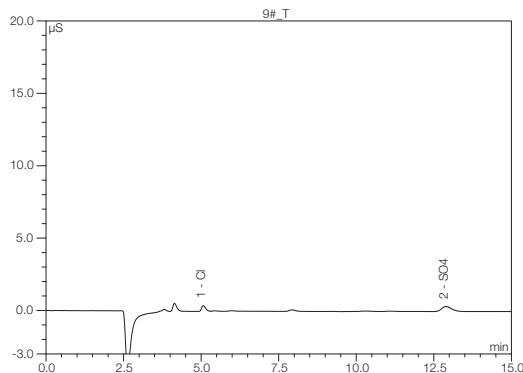


图1. 某变性乙醇燃料样品中游离氯离子和硫酸盐分离检测谱图

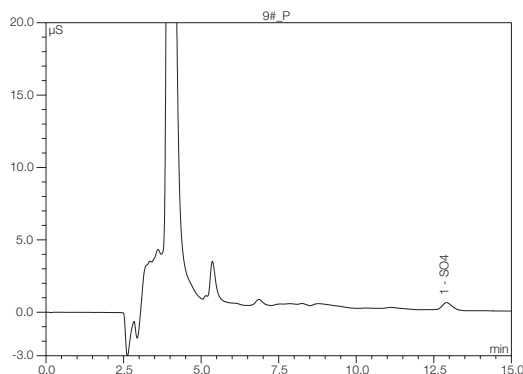


图2. 某变性乙醇燃料样品中总硫(以硫酸盐计)分离检测谱图

重现性、线性和灵敏度

随机抽取部分变性乙醇燃料样品, 平行处理七份, 在选定色谱条件下进行分离分析, 氯离子和硫酸根的重现性较好, 峰面积、保留时间、峰高的相对标准偏差(RSD)均低于7%。选择一个样品重复七次进样, 氯离子和硫酸根的保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差(RSD)均低于5%。

在选定色谱条件下配制适宜浓度范围的离子标准曲线, 氯离子在10~1000 μg/L范围内具有良好线性关系, 其线性相关系数 $r=0.9999$; 硫酸根在0.1~2.0 mg/L范围内具有良好的线性关系, 其线性相关系数 $r=0.9999$ 。在本实验条件下, 基线噪音约为1.5 nS, 根据三倍基线噪音计算出方法对原样中氯离子的检出限为0.9 μg/L, 硫酸根的检出限为5.0 μg/L。

实际样品分析及加标回收

在选定条件下, 完成了10余批次样品中痕量氯离子和硫酸盐的含量测定, 其中超纯水空白中无氯离子和硫酸盐检出, 双氧水空白中硫酸盐稳定为0.2033 mg/L。部分样品检测结果见表1。对部分样品进行加标实验研究, 回收率介于80~110%, 进一步证明此方法较好。

结论

在优化的前处理条件下, 选用IonPac AS22可快速完成变性乙醇燃料样品中痕量氯离子和硫酸盐以及总硫的含量测定。方法选择性较好, 灵敏度较高, 检测结果可靠。

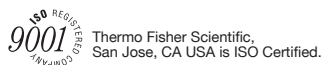
表1. 实际样品检测结果

	Cl ⁻		游离SO ₄ ²⁻		总S(以SO ₄ ²⁻ 计)	
	检测浓度 (mg/L)	原样中浓度 (mg/L)	检测浓度 (mg/L)	原样中浓度 (mg/L)	检测浓度 (mg/L)	原样中浓度*
1#	---	---	0.5214	0.2086	0.7813	0.2312
2#	0.0761	0.0304	0.5621	0.2248	0.7730	0.2279
3#	0.0143	0.0057	0.1244	0.0498	0.3159	0.0450
4#	0.0259	0.0104	0.2844	0.1138	0.6726	0.1877
5#	0.0552	0.0221	0.1989	0.0796	0.5056	0.1209
6#	0.0426	0.0170	0.0971	0.0388	0.4124	0.0836
7#	0.0762	0.0305	0.2510	0.1004	0.5593	0.1424

“---”表示未检出; “*”表示该检测值已扣除空白。

参考文献

- [1]. ASTM D4806-11a, Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel.
- [2]. ASTM D7319-07, Standard Test Method for Determination of Total and Potential sulfate and Inorganic chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography.
- [3]. ASTM D7328-07, Standard Test Method for Determination of Total and Potential Inorganic sulfate and Total Inorganic chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection.
- [4]. Application Note 290, Determination of Total and Potential Sulfate and Total Chloride in Ethanol According to ASTM Method D7319.



thermoscientific.com

© 2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编: 201206
电话: 021-68654588
传真: 021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编: 100007
电话: 010-84193588
传真: 010-88370548

免费服务热线:
800 810 5118
400 650 5118

Thermo
SCIENTIFIC
Part of Thermo Fisher Scientific