

氧弹燃烧-离子色谱法测定生物质 固体燃料中的硫含量

王诗语*, 凌凤香, 韩博, 高波

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连 116045)

摘要:建立了氧弹燃烧-离子色谱法测定生物质固体燃料中总硫含量的方法。以碳酸钠、碳酸氢钠和双氧水为吸收液, 试样在氧弹中燃烧后硫化物转化成硫酸根离子的形式, 以离子色谱分离分析, 测定生物质固体燃料中的总硫含量。在优化的色谱条件下, 硫酸根离子色谱检出限为 2.4 mg/kg, 在 1.0~100.0 mg/L 范围内线性关系良好, 精密度和重复性的相对标准偏差均小于 5%, 回收率在 95.56%~99.89%, RSD 为 1.33%, 符合分析方法要求。该方法与艾士卡法测定结果无显著性差异。方法简便快速, 重现性好, 可用于测定生物质固体燃料中的总硫含量。

关键词:氧弹燃烧; 离子色谱法; 生物质固体燃料; 总硫含量

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)06-0234-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.048

Determination of sulfur in solid biomass fuels by oxygen bomb combustion-ion chromatography

WANG Shi-yu*, LING Feng-xiang, HAN Bo, GAO Bo

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: An analytical method using oxygen bomb combustion-ion chromatography for the determination of sulfur in solid biomass fuels is established. With sodium carbonate, sodium bicarbonate and hydrogen peroxide as absorption solution, the sulfides in sample is converted into sulfate ion after combustion in the oxygen bomb, and total sulfur content in the solid biomass fuels is well isolated and determined by ion chromatography. The detection limit of sulfate ion is 2.4 mg·kg⁻¹ and the calibration graph is linear within 1.0-100.0 mg·L⁻¹. Precision and accuracy tests show that the relative standard deviation is less than 5%. The recovery rates are between 95.56% and 99.89%, and the relative standard deviation is 1.33%. The detection result by this method agrees with that by Eschka method. The method is simple, rapid, good repeatable and suitable for the determination of total sulfur content in solid biomass fuels.

Key words: oxygen bomb combustion; ion chromatography; solid biomass fuels; total content of sulfur

生物质能源作为一种绿色可再生的资源日益受到人们的青睐, 在能源格局中占有越来越重要的位置。固体生物质燃料是用生物质直接或间接生产出来的固体燃料。通常来源于农作物废弃物, 如农作物秸秆、树枝、灌木等。固体生物质燃料燃烧后灰分少, 仅为煤炭的 10% 左右, 使用固体生物质燃料可以大幅减少大气中颗粒物的排放量, 顺应目前清洁能源的发展需要, 应用市场广阔。硫在大气中的主要污染物是二氧化硫和三氧化硫, 是形成酸雨的主要物质, 是重要的环保控制指标^[1]。目前对固体生物质燃料中总硫含量的测定主要依据国家标准 GB/T 28732—2012《固体生物质燃料全硫测定方法》中的艾士卡法和库仑滴定法^[2]。艾士卡法操作复杂耗时较长, 对人员要求较高, 库仑滴定法针对性地检

测二氧化硫的含量, 由于可能存在其他形式的硫化物会因此造成检测结果偏离。氧弹燃烧-离子色谱法是一种成熟的测定样品中总硫含量的测试技术。本研究参考文献[3-9]方法, 用氧弹燃烧结合离子色谱法测定固体生物质燃料中的硫含量, 为质量控制提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ICS-90 型离子色谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); SDACM3000 型自动量热仪(湖南三德科技股份有限公司, 包括燃烧氧弹、水箱); AB 204-L 型电子分析天平(瑞士 METTLER-TOLEDO 公司); Milli-Q 型超纯水机(美国 MILLIPORE 公司);

收稿日期: 2019-09-09; 修回日期: 2020-04-01

基金项目: 辽宁省自然科学基金指导计划(20170520108)

作者简介: 王诗语(1985-), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事油品分析与研究工作, 通讯联系人, 0411-39699269, wangshiyu.fshy@sinopec.com。

Dionex IonPac AS₁₈阴离子分析色谱柱。硫含量测定用标准物质[100、1 000 mg/L,中国石化石油化工科学研究院生产,批号 GBW(E)060110];硫酸根标准溶液[1 000 mg/L,中国计量科学研究院生产,批号 GBW(E)080266];超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm);氧气(体积分数不低于 99.99%);双氧水等其他试剂均为分析纯;生物质固体燃料(共采集制备 8 批次)。

1.2 生物质固体燃料的制备

根据国家标准 GB/T 28730—2012《固体生物质燃料样品制备方法》^[10]将玉米秸秆、高粱秸秆、大豆秸秆和花生壳干燥粉碎,粉碎样品全部通过 0.5 mm 筛子,混合均匀,干燥后装入干燥器中密封保存。

1.3 溶液配制

1.3.1 吸收液

准确称取 0.371 g 碳酸钠和 0.336 g 碳酸氢钠以超纯水溶解定容至 1 L,在其中加入过氧化氢配制成体积分数 0.15% 的过氧化氢、3.5 mmol/L 的碳酸钠和 4.0 mmol/L 碳酸氢钠的吸收液。

1.3.2 样品测试液

燃烧皿洗净干燥,预先在 900℃ 煅烧 30 min 后移入干燥器备用。在燃烧皿中准确称取生物质固体燃料样品约 1 g(精确至 0.001 g),氧弹内加入 20 mL 吸收液,将燃烧皿装入氧弹中拧紧氧弹盖,向氧弹缓慢通入氧气至压力为(3.0±0.2) MPa,充气时间不少于 15 s,缓慢放气 2 次后,点火燃烧,至燃烧结束,摇动氧弹使燃烧气体被吸收液充分吸收,静置 10 min,再开启排气阀,将排出的气体缓缓通入装有 10 mL 吸收液的容量瓶中,排气至常压,打开氧弹盖,观察试样是否燃烧完全,如存在黑渣或残留物等未完全燃烧的现象则实验失败,需重新试验。将氧弹内吸收液和排气的吸收液转移至 100 mL 容量瓶中,并用超纯水洗涤氧弹内壁,合并洗涤液转移至容量瓶中,用超纯水定容,过 0.45 μm 滤膜,备用。如样品中硫酸根离子浓度范围超出过线性范围可用超纯水适当稀释后再测。

1.3.3 标准溶液

将硫酸根标准溶液用超纯水稀释成含 1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 mg/L 的标准溶液,置于阴凉避光处保存。

1.4 仪器工作条件

试验仪器主要有离子色谱仪和自动量热仪,用硫含量测定用标准物质对仪器的工作条件进行优化,使试样的燃烧、氧化和分离分析均满足要求。自

动量热仪和离子色谱仪的工作条件见表 1。

表 1 自动量热仪和离子色谱仪的工作条件

项目	工作参数
自动量热仪	
吸收液用量/mL	20
氧气压力/MPa	3.0
充气时间/s	15
静置时间/min	10
离子色谱仪	
流动相浓度(KOH 溶液)/(mmol·L ⁻¹)	10
流动相流速/(mL·min ⁻¹)	1.0
色谱柱柱温/℃	35
进样量/μL	20

2 结果与讨论

2.1 吸收液的选择

试样经氧弹燃烧后,硫化物转化成二氧化硫并进一步被氧化成三氧化硫,经吸收液吸收后转化为硫酸根离子,用离子色谱分析。碱性吸收液对酸性气体的吸收更好,采用碱液和氧化剂配制吸收液。考虑到后续需要用离子色谱进行测试,本研究采用离子色谱常用洗脱液作为吸收液,在其中加入过氧化氢作为氧化剂,经比较采用含有体积分数 0.15% 的过氧化氢、3.5 mmol/L 的碳酸钠和 4.0 mmol/L 碳酸氢钠的吸收液可对产生的二氧化硫完全吸收和转化,满足试验要求。

2.2 氧弹燃烧条件的选择

试样在氧弹中是否充分燃烧,燃烧产生的烟气是否充分吸收是生物质固体燃料中总硫含量能否准确测定的前提。为此,在文献[3-9]方法的基础上,参照自动量热仪测定热值的测试条件,对氧弹燃烧过程中的主要影响因素进行了考察。经比较,氧弹充氧排空 2 次后可排净氧弹内空气,氧气压力设置在(3.0±0.2) MPa,充氧气时间不少于 15 s 可确保试样在氧弹中有足够的氧气助燃。吸收液用量不少于 20 mL,试样在氧弹中燃烧后静置不少于 10 min,可将燃烧气体中的硫化物充分吸收。

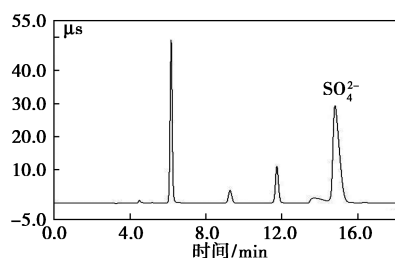
2.3 离子色谱条件的选择

离子色谱的淋洗液浓度、流速、柱温可影响硫酸根离子的分离和分析,这三者的变化会影响保留时间、降低色谱柱分离效能进而影响结果的精密度和准确性。其中淋洗液浓度是主要因素,淋洗液浓度增大、流速增加、柱温增加时保留时间缩小,峰面积减小,并可能影响分离度。当淋洗液浓度减小、流速

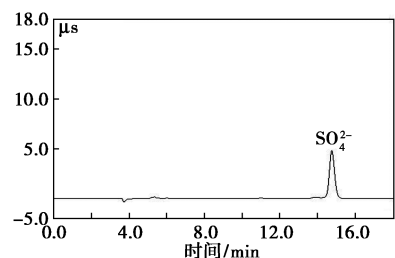
降低、柱温降低时保留时间增长,总检测时间延长。经比较,淋洗液浓度为 1.0 mmol/L、流速为 1.0 mL/min、柱温控制在 35℃ 时,色谱峰形最佳,硫酸根离子与相邻色谱峰分离度大于 1.5,适合测定。

2.4 系统适用性试验

按照仪器工作条件分析,硫酸根离子标准样品于生物质固体燃料样品的色谱图见图 1,硫酸根离子与其他阴离子色谱峰分离良好,分离度 > 1.5,保留时间约 14.7 min,可以准确定量。



(a) 生物质固体燃料样品



(b) 硫酸根离子标准品

图 1 硫酸根离子标准样品与生物质固体燃料样品色谱图

2.5 线性方程与检出限

采用外标法定量,将质量浓度为 1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 mg/L 的标准品溶液注入离子色谱仪进行分析,测定硫酸根离子的色谱峰面积,以峰面积 A 为纵坐标,质量浓度 C 为横坐标绘制标准曲线。标准曲线方程为 $A=0.3277C-0.1150$,相关系数为 0.9997,硫酸根离子在 1.0~100.0 mg/L 线性关系良好。以 3 倍信噪比计算方法的检测限,结果硫酸根离子的检出限为 2.4 mg/kg,足以满足样品中总硫含量的检测需求。

2.6 精密度和重复性

取 10.0 mg/L 的硫酸根离子标准溶液,依法制备色谱条件分析,重复进样 6 次,测定峰面积计算精密度,结果硫酸根离子峰面积的 RSD 为 3.85%,表明精密度良好。取生物质固体燃料样品,制备 6 份供试液,按色谱条件分析,测定峰面积考察重复性,结果硫酸根离子的峰面积 RSD 为 4.77%,方法的重复性良好。

2.7 加标回收试验

取 1 号生物质固体燃料样品,加入适量硫含量测定用标准物质(100、200、500 mg/kg),依法制备供试液,每个水平制备 3 份供试液,进行离子色谱分析,与标示量对比,计算回收率,结果见表 2。从表 2 可以看出,样品在 100、200、500 mg/kg 3 个水平的回收率在 95.56%~99.89%,平均回收率为 98.17% (RSD 为 1.33%)。

表 2 加标回收率试验结果

样品编号	加标值/(mg·kg ⁻¹)	测定值/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%
1	100	98.62	98.62
2	100	97.33	97.33
3	100	95.56	95.56
4	200	198.31	99.16
5	200	196.17	98.09
6	200	194.28	97.14
7	500	499.44	99.89
8	500	491.67	98.33
9	500	496.94	99.39

2.8 比对试验

将自制的 8 份生物质固体燃料样品,采用本方法测定其中的总硫含量,并与艾士卡法进行对比,结果见表 3。从表 3 可以看出,氧弹燃烧-离子色谱法与艾士卡法测定结果基本一致。

表 3 氧弹燃烧-离子色谱法和艾士卡法测定结果的对比

样品 序号	总硫质量分数/%		相对偏差/ %
	艾士卡法	氧弹燃烧-离子色谱法	
1	0.013	0.014	5.0
2	0.068	0.064	-5.8
3	0.133	0.129	-3.0
4	0.041	0.044	6.9
5	0.022	0.022	-0.1
6	0.033	0.031	-6.3
7	0.032	0.034	6.1
8	0.053	0.055	3.5

3 结语

建立了氧弹燃烧-离子色谱法测定生物质固体燃料中的总硫含量,将生物质固体燃料中的多种硫化物通过氧弹燃烧转化成硫酸根离子,再经离子色谱分析定量。本法操作简单、快速,标准工作曲线线性良好,检出限低,准确度和精密度较高,可避免试样中其他元素的干扰,适用于生物质固体燃料中总硫含量的测定。

(下转第 240 页)

样品进行分析,检测结果表明,中等极性固定相色谱柱对分离含有苯与甲苯的农药溶剂气体有很好的效果。

使用色谱柱 2 对混合气体样品 3 进行分析时,针对低沸点物质乙醇与丙酮的分离效果不佳,使用色谱柱 2 进行分离可以判断物质种类,但在定量分析中由于分离效果欠佳,会影响定量分析的精度。这时需要使用色谱柱 1 对混合气体样品 3 进行分离检测,分离温度为 40~160℃,分离效果如图 7 所示。

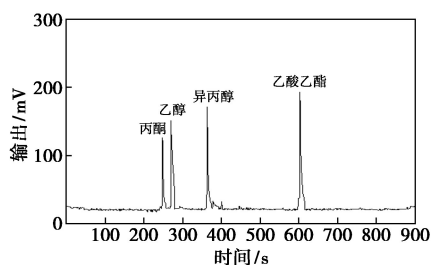


图 7 混合气体样品 3 分离混合气体效果

图 7 中,色谱柱 1 对 4 种农药溶剂混合气体进行了分离,结果表明,色谱柱 1 更加适合针对低沸点农药溶剂进行分离检测。但针对沸点高的溶剂气体进行分离时则需要更长的分析时间,特别对含有苯和甲苯的溶剂,由于固定相的吸附加强会导致含有苯类的物质经过很长时间才能分离,并且拖尾严重。根据 2 款色谱柱的分析结果,中等极性固定相的色谱柱适合于分离含有苯类溶剂,或者沸点较高的混合物气体,plot 色谱柱适用于分离低沸点物质的农药溶剂混合气体。

3 结论

选用了 2 种不同固定相的定制毛细管色谱柱,针对农药溶剂残留物中典型的 6 种物质进行快速检

测。利用 VOC 传感器检测方法与气相色谱检测方法相结合,针对农药溶剂的残留气体进行快速分析检测。实验中使用了预处理浓缩采样方式,对低浓度气体进行浓缩处理,提高了检测精度。其中苯的检测浓度可以达到 1×10^{-6} ,乙醇的检测浓度可以达到 2×10^{-6} 。实验证明,此种检测方法可以针对不同种类的农药溶剂进行检测分析,在应用中可以通过更换不同的检测器与色谱柱,对更多种类的农药溶剂进行分析。

参考文献

- [1] 姚宗路,吴同杰,赵立欣,等.生物质成型燃料燃烧挥发性有机物排放特性试验[J].农业机械学报,2015,46(10):178-185.
- [2] 卜元卿,王咎畅,智勇,等.农药制剂中助剂使用状况调研及风险分析[J].农药,2014,53(12):932-936.
- [3] 刘占山,柏连阳,王义成,等.农药制剂中助剂安全性探讨及管理建议[J].农药可持续与管理,2009,30(8):21-25.
- [4] 孙霞,王相友,王小瑜.用于农药残留快速检测的生物传感器灵敏度筛选试验[J].农业工程学报,2009,25(3):295-297.
- [5] 刘方杰,苗家轩,刘圣华,等.醇类燃料发动机排放管保温降低醇醛排放研究[J].农业机械学报,2014,45(11):42-46.
- [6] 李帅,江翠芸,邵绪卿.有机磷类农药残留的检测技术[J].分析检测,2019,(18):163-165.
- [7] 吕丽兰.鲜果蔬农药残留检测技术研究新进展[J].农业研究与应用,2015,(4):54-56.
- [8] 陈静,张宇帆,刘艳荣.电子鼻在农药残留检测中的应用研究进展[J].现代农药,2015,14(1):8-11.
- [9] 程浩,高晓光,贾建,等.用于水中有机磷农药检测的离子迁移率谱仪预富集进样方法[J].分析化学,2018,46(11):1683-1686.
- [10] 郭亚伟,李海燕,宋晓娟,等.预浓缩系统-全二维气相色谱-飞行时间质谱分析环境空气中挥发性有机物[J].环境监控与预警,2013,(1):1674-6732.
- [11] 赵翔澜,杜晓松,高超,等.毛细管气相色谱法测定含硫恶臭气体混合物[J].分析实验室,2015,(11):1000-0720. ■

(上接第 236 页)

参考文献

- [1] 程振华,刘纪斌.怎样防治我国的酸雨[J].环境保护,1983,(2):8-9.
- [2] 中华人民共和国石油化工有限公司标准.GB/T 28730—2012. 固体生物质燃料样品制备方法[S].
- [3] 王硕,段卫宇,曹聪,等.管式炉燃烧-离子色谱法测定车用柴油中的硫[J].化学分析计量,2018,27(4):28-31.
- [4] 涂建国,司亚春.氧弹燃烧-离子色谱法测定电子电气产品中卤素[J].化学分析计量,2014,23(S1):29-31.
- [5] 叶佳宇,田发亮,姜涛,等.采用氧弹燃烧-离子色谱法测定煤中硫及氯含量的研究[J].煤质技术,2019,34(1):16-18,25.
- [6] 赵霞,孙会敏.氧弹燃烧-离子色谱法测定药用卤化丁基橡胶塞中的卤素含量[J].药物分析杂志,2018,38(10):1794-1797.
- [7] 吴志刚,曹璨.氧弹燃烧-离子色谱法测定油基切削液中的卤素[J].分析仪器,2018,(4):42-46.
- [8] Zhang Shuai, Zhao Tianbo, Wang Jia, et al. Determination of fluorine, chlorine and bromine in household products by means of oxygen bomb combustion and ion chromatography[J]. J Chromatogr Sci, 2013, 50(1): 65-69.
- [9] Cortes-Pena M A, Perez-Arribas L V, Leon-Gonzalez M E, et al. Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography[J]. Waste Management & Research, 2002, 20(3): 302-307.
- [10] 中华人民共和国石油化工有限公司标准.GB/T 28732—2012. 固体生物质燃料全硫测定方法[S]. ■