

不同前处理-离子色谱法测定 植物沥青中钾含量

胡士奇, 于凤文*, 周小瑞, 计建炳

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要:分别采用干法消解和微波消解处理植物沥青样品,干法消解在可操作性上优于湿法消解。利用离子色谱法对前处理后的钾离子溶液进行测定。色谱条件包括以 Metrosep C4-100/4.0 为分析柱,1.7 mmol 硝酸为淋洗液,流速为 0.9 mL/min。结果表明,钾的质量浓度在 1~50 mg/L 范围内有良好的线性关系,检出限为 0.002 mg/L。在此检测条件下,干法消解和微波消解的相对标准偏差分别为 0.64% 和 0.84%,回收率在 97%~101% 之间。该方法能准确地测出植物沥青中的钾的质量浓度,为生产优质燃料提供有效的检测方法。

关键词:干法消解;微波消解;离子色谱法;植物沥青

中图分类号:TQ519

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0210-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.051

Determination of potassium in vegetable pitch by ion chromatography with different pretreatment methods

HU Shi-qi, YU Feng-wen*, ZHOU Xiao-rui, JI Jian-bing

(Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Dry digestion and microwave digestion are used for decomposition of the vegetable pitch. Dry digestion is better than microwave digestion in actual operation. The content of K in the pretreated vegetable pitch is determined by ion chromatography. The ion chromatographic separation is carried out on an Metrosep C4-100/4.0 using 1.7 mmol HNO₃ as mobile phase at flow rate of 0.9 mL/min. The result shows that the content of K has a good linear relationship in the range of 1~50 mg/L. The detection limit of the method is 0.002 mg/L. Under such detection conditions, the relative standard deviations of dry digestion and microwave digestion are 0.64% and 0.84%, respectively. The recovery rate is ranged from 97%~101%. This method can accurately detect the mass concentration of K from vegetable pitch and provides an effective detection method for the production of high quality fuel.

Key words: dry digestion; microwave digestion; ion chromatography; vegetable pitch

地沟油制备生物柴油后产生大量黑色黏稠液体,称为植物沥青。由于甘三酯和甲醇制备生物柴油进行酯交换反应需使用固体碱催化剂 KOH^[1],因此,在后续精馏操作中 KOH 等钾离子会留在植物沥青中。植物沥青具有较高的 C、H 质量分数,因此能被用来生产优质的锅炉燃料^[2],但是高温时过多钾离子会生成 K₂O 腐蚀锅炉管壁^[3]。因此在除去钾离子之前需要寻找测定植物沥青中钾离子质量浓度的方法。

植物沥青中含有脂肪醇醚等大分子,其特性决定了钾离子测定的前处理过程的复杂性。目前对有机物的消解方法有干法消解^[4]、湿法消解^[5]和微波消解^[6]。干法消解的灰化温度高,能够很好地分解

大分子有机物;微波消解所采用的加热方式是体加热的方式,相比湿法消解中的电炉或加热板加热更加快速均匀,有利于样品的消解。目前有关钾的检测方法主要有原子吸收光谱法(AAS)^[7]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[8]和离子色谱法^[9]。火焰原子吸收光谱法的工作曲线的线性范围窄,电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)的钾检出限较高。相比之下,离子色谱法具有线性范围广,灵敏度高,检出限低等优点。笔者分别以干法和微波消解作为样品前处理,再用离子色谱法进行检测。通过对比消解方法,优化色谱条件,建立快速、方便测定植物沥青中的钾离子质量浓度的方法。

收稿日期:2016-06-23

作者简介:胡士奇(1992-),男,硕士生,研究方向为生物质能源萃取与分离利用,1243438791@qq.com;于凤文(1967-),女,博士,教授,硕士生导师,主要从事生物质能源和超声场强化传质过程、萃取分离技术研究,通讯联系人,0571-88320598,yufw@zjut.edu.cn。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Metrohm 881 离子色谱仪,瑞士万通中国有限公司生产;Metrosep C4-100/4.0(100 mm×4.0 mm)分析柱;Metrosep C4 Guard/4.0(5 mm×4 mm)保护柱;Nabertherm L5/11/P330 马弗炉,德国纳博热公司生产;MDS-6G 微波消解/萃取仪,上海新仪微波化学科技有限公司生产;UPWS-100L/H 超纯水机,杭州永洁达净化科技有限公司生产。

浓度为 1 000 mg/L 钾标准溶液;浓硝酸、浓硫酸和 30% 过氧化氢,均为优级纯;植物沥青,宁波杰森绿色能源技术有限公司生产;电阻率为 18.2 MΩ·cm 的超纯水。

1.2 样品的前处理

将植物沥青倒入 2 000 mL 烧杯中,用电动搅拌机进行机械搅拌 2 h 后取样。

1.2.1 干法消解

称取植物沥青 0.2 g 左右(精确至 0.000 01 g)至 25 mL 石英三角瓶,并记录总质量。滴加 0.5 mL 浓硫酸后放在可控温加热板上于 180℃ 炭化至无烟。再放入马弗炉中升温至 600℃ 灰化 6 h 冷却取出。向三角瓶中加入 2 mL 浓硝酸溶解残渣,并在加热板上于 180℃ 煮沸蒸干,再滴加 1 mL 过氧化氢于 160℃ 煮沸蒸干,用超纯水定容至 50 mL 容量瓶。

1.2.2 微波消解

称取 0.2 g(精确至 0.000 01 g)左右植物沥青样品于 100 mL 消解罐中,加入 8 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢,置于微波消解系统内,按设定程序消解,消解程序如表 1 所示。将消解后的内罐置于电热板上赶走残余的氮氧化物,再滴加 3 mL 过氧化氢加热蒸干,用超纯水定容至 50 mL 容量瓶。

表 1 微波消解程序

步骤	温度/℃	时间/min	功率/W
1	150	10	700
2	180	10	700
3	210	40	700

1.3 离子色谱条件

色谱柱: Metrosep C4-100/4.0 阳离子色谱柱,柱温为 30℃;淋洗液为 1.7 mmol/L HNO₃;淋洗液流量为 0.9 mL/min;进样量为 20 μL。

1.4 标准曲线的配制

用移液管移取 5 mL 钾标准溶液,用超纯水定容

于 100 mL 容量瓶中配成 50 mg/L 中间液。再通过移液管移取中间液 1、5、10 mL 和 25 mL 至 50 mL 容量瓶,得到的质量浓度分别为 1、5、10、25 mg/L。由低质量浓度至高质量浓度依次进样分析,绘制标准工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 2 种前处理方法可操作性比较

分别从所需时间、消耗试剂和单次所能测样品数来考察干法消解和微波消解的可操作性,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,微波消解相比干法消解更为快速,干法消解所耗时间大部分用于马弗炉灰化,所以两者实际操作时间差异不大。微波消解单个样品所消耗试剂用量更大。由于微波每批测试的样品数较少,所以在样品数量较多时干法消解更适用。在安全性方面,植物沥青属于油脂类,微波消解过程中会产生大量的气体,使消解罐内压力瞬时增大,存在一定的安全隐患。因此,在实际操作的方便和安全性比较中,干法消解优于微波消解。

表 2 前处理方法消耗时间、试剂和样品数比较

参数	干法消解	微波消解
时间/h	10~12	1~2
试剂用量/mL	3~4	10~15
样品个数	10~15	1~6

2.2 离子色谱条件优化

通过改变淋洗液的浓度和流速发现,当淋洗液的浓度过高或流速过快时,钾离子峰与杂峰难以分离,柱效降低;而淋洗液浓度过低或流速过慢时,出峰时间过长。由于无机酸是强电解质,增强浓度势必使流动相背景电导增加,使直接电导检测法的检测下限提高,难以灵敏地检测溶质离子^[10]。选择淋洗液浓度为 1.7 mmol/L HNO₃,流量为 0.9 mL/min 时,钾离子的出峰时间为 3.23 min,钾离子峰和其他峰能够有较好的分离,如图 1 所示。

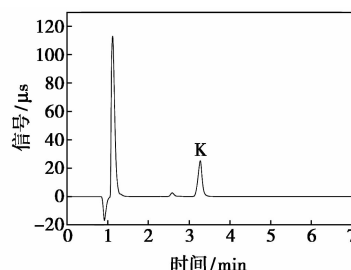


图 1 离子色谱图

2.3 方法的检出限、标准曲线与精密度

依据信噪比(S/N) > 3 计算得到该方法对钾离子的检出限为 0.002 mg/L。采用峰面积定量,以峰面积为 X 轴,质量浓度为 Y 轴,绘制 5 个点(1、5、10、25、50 mg/L),得到钾离子的标准曲线为 $Y = 0.13433X + 0.00847$,相关系数为 1.000 0,说明钾离子在 1 ~ 50 mg/L 具有非常好的线性关系。取植物沥青样品进行 6 次平行实验,得到的溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤。干法消解和微波消解得到钾的平均质量分数分别为 5.41 mg/g 和 5.50 mg/g,相对标准偏差分别为 0.64% 和 0.84%。

2.4 方法的回收率

取植物沥青为原料,在待测样品中加入已知量钾标准溶液,分别用干法和微波进行消解和检测,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,回收率在 97% ~ 101% 之间。

表 3 植物沥青钾离子质量浓度及加标回收率

消解方法	测定结果/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标质量 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标 测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收 率/%
干法	23.101	20	43.189	20.088	100.4
	21.458	20	41.358	19.900	99.5
	21.539	20	41.618	20.079	100.4
微波	20.381	20	39.883	19.502	97.5
	22.752	20	42.854	20.102	100.5
	20.530	20	40.372	19.842	99.2

3 结论

分别采用干法消解和微波消解对样品进行前处

理,干法消解在可操作性上优于微波消解。利用离子色谱法,以 Metrosep C4-100/4.0 为分析柱,通过优化离子色谱条件,得到的方法检出限低,工作曲线线性范围良好。干法消解和微波消解的 RSD 分别为 0.64% 和 0.84%,回收率在 97% ~ 101% 之间,说明 2 种前处理方法样品无挥发损失,测量结果准确,可作为植物沥青生产优质燃料的一项有效检测手段。

参考文献

- [1] 许金蓉,晁琛,吴家怀,等. 固体碱催化地沟油制备生物柴油工艺研究[J]. 轻工科技,2016,4:23-25.
- [2] 四川古杉油脂化学有限公司. 将植物沥青变为优质锅炉燃料的方法:中国,101381610A[P]. 2009-03-11.
- [3] 李捷. 燃煤锅炉受热面高温腐蚀探析[J]. 内蒙古电力技术,2009,27(5):26-29.
- [4] Ni Z L, Tang F B, LY H, et al. Multielemental analysis of camellia oil by microwave dry ashing and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Anal Lett, 2015, 48(11):1777-1786.
- [5] Enders A, Lehmann J. Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar[J]. Commun Soil Sci Plan, 2012, 43(7):1042-1052.
- [6] 冯广林,李力,朱立军,等. 微波消解样[JP9]品-[JP]离子色谱法测定卷烟纸中钠、钾、镁、钙的含量[J]. 理化检验(化学分册),2012,48(4):449-452.
- [7] 李文春,孙永慧,解黎雯,等. 原子吸收光谱法测定双黄连粉针剂中钠与钾的含量[J]. 中医药学报,2014,42(1):19-21.
- [8] 何文鉴,王慧,靳芳. IC[JP9]P-[JP]AES 测定钾混盐中的钾、钠、钙、镁和硫酸根[J]. 光谱实验室,2013,30(6):2824-2826.
- [9] 于泓,李萍. 非抑制型离子色谱法测定碱金属、铵离子和烷基胺[J]. 色谱,2001,19(2):182-183.
- [10] 丁明玉,田松柏. 离子色谱原理与应用[M]. 北京:清华大学出版社,2001:78. ■

赢创 TROGAMID®透明聚酰胺材料带来一场运动眼镜镜框的革新

在意大利米兰举行的 2017 年 MIDO 眼镜展上,赢创展出了一款全新运动眼镜镜框的应用方案。该方案在镜框中使用了 TROGAMID®,一种具有卓越透明度的高性能塑料。凭借较好的佩戴体验与耐久的品质,ROGAMID®被视作现有材料的理想替代物。TROGAMID®带来更为舒适的时尚体验本次创新应用的成功基于赢创与 JAAN LIH Optical 的合作。

以轻质构造为特色的 TROGAMID® CX9704 能够有

效减轻运动镜框的重量,从而显著改善佩戴体验。同时,TROGAMID®出众的透明度以及加工与着色特性提供了较大的设计自由度,有助于创造出时尚亮丽的外观。以 TROGAMID®材料为基础制成的运动眼镜能够有效抵挡防晒霜的侵蚀,从而延长产品的使用寿命。此外,TROGAMID®在极端条件下的卓越耐候性有助于改善镜框的延展性,同时保证眼镜在极端天气环境中也能经久耐用。(施嘉)