

离子色谱法测定烟气脱硫海水中的亚硫酸根离子

尹丽倩, 袁东星*, 郭娟, 刘锡尧

(厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立了燃煤电厂烟气脱硫海水中亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 的离子色谱-脉冲安培检测方法。色谱柱为 IonPac AS14A 阴离子交换柱, 流动相为 14 mmol/L NaOH-12 mmol/L Na_2CO_3 溶液 (pH 11.7), 流速 1.2 mL/min 脉冲安培法检测。因 SO_3^{2-} 易被氧化, 故在采样时加入甲醛作为保护剂, 使之稳定存在。在测定海水样品前, 用 NaOH 溶液 (pH 12.0) 沉淀海水中的 Mg^{2+} , 以避免其在 pH 较高的流动相中生成沉淀堵塞色谱柱。采用该方法检测 SO_3^{2-} 的线性范围为 0~100 mg/L 平均回收率为 116.8%, 检出限为 0.05 mg/L 对 7.5、25.0 和 75.0 mg/L 的海水基底加标溶液分别进行 9 次平行测定, 其相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.1%、3.1% 和 4.0%。该方法具有快速、灵敏、选择性好等特点, 用于烟气脱硫的海水中 SO_3^{2-} 的检测, 可得到令人满意的结果。

关键词: 离子色谱法; 亚硫酸根离子; 烟气脱硫; 海水

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2009)06-0825-04 栏目类别: 研究论文

Detem ination of sulfite in flue gas desulfurization with seawater by ion chromatography

YIN L iqian, YUAN Dongxing*, GUO Juan, LIU X iyao

(En vironm en ta l Science Research Center, Xiam en University, Xiam en 361005, China)

Abstract The technology for flue gas desulfurization (FGD) with seawater is widely adopted by coal-fired power plants in coastal areas. SO_2 in the flue gas is absorbed by alkaline seawater and transferred in aqueous phase as sulfite (SO_3^{2-}), and most SO_3^{2-} is transformed to sulfate (SO_4^{2-}) after an aeration process. The remaining SO_3^{2-} in the seawater discharged to sea area may be harmful to marine organism because of its biological toxicity, thus it is necessary to determine the concentration of SO_3^{2-} in the seawater for desulfurization. In this study, the method of determination of SO_3^{2-} in the seawater by ion chromatography was investigated. The separation was achieved on an IonPac AS14A column with 14 mmol/L NaOH-12 mmol/L Na_2CO_3 solution as the mobile phase at a flow rate of 1.2 mL/min, and the detection was performed by a pulsed amperometric detector. Formaldehyde was added as a protective agent when sampling because the SO_3^{2-} is easy to be oxidized. To avoid the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in the mobile phase with high pH value which might block the column, the Mg^{2+} in seawater was precipitated by NaOH solution (pH 12.0) before sample determination. The method showed good linearity within the range of 0-100 mg/L with an average recovery of 116.8%. The method detection limit (MDL) reached as low as 0.05 mg/L. The relative standard deviations (RSD) for seawater matrix samples spiked at levels of 7.5, 25.0 and 75.0 mg/L were 2.1%, 3.1% and 4.0% ($n = 9$), respectively. The method has been applied for the determination of SO_3^{2-} in flue gas desulfurization seawater with the advantages of being fast, sensitive and selective.

Key words ion chromatography (IC); sulfite; flue gas desulfurization; seawater

烟气海水脱硫工艺是利用天然海水作为吸收剂脱除烟气中 SO_2 的一种湿式脱硫方法, 也是沿海地

区燃煤电厂烟气脱硫的首选方法。它直接利用海水的天然碱度中和烟气中的 SO_2 ^[1]。经脱硫生成的含

* 通讯联系人: 袁东星, 教授, 研究方向为环境化学. Tel: (0592)2184820, E-mail: yuandx@xmu.edu.cn

收稿日期: 2009-06-01

SO₃²⁻ 的酸性海水经曝气处理后,理论上可完全转化为 SO₄²⁻,但实际上转化效率低于 100%。曝气处理后的海水(称脱硫海水)中残余的 SO₃²⁻ 进入海域后,因其具有生物累积性及生物毒性效应,可能对海洋生物产生毒害。因此,有必要对脱硫海水中 SO₃²⁻ 含量实行监测,以评价 SO₃²⁻ 对海洋环境可能造成的影响。

文献报道的 SO₃²⁻ 的检测方法有碘量滴定法、分光光度法、化学发光法、氧化酶光度法、流动注射气相分子吸收光度法、高效液相色谱法和离子色谱法(IC)等。其中离子色谱法具有高分离效能、高灵敏度及快速检测的特点,是 SO₃²⁻ 分析的有效方法^[2-3],已在食品分析^[4-7]等领域中得到应用;但由于海水的高盐基底,离子色谱法难以直接应用于海水分析。脱硫海水中的 SO₃²⁻ 含量普遍较低,而碘量滴定法仅适用于常量分析。Vidal等^[8]曾使用四氯汞钾溶液吸收 SO₃²⁻-副品红显色分光光度法测定脱硫海水中的 SO₃²⁻,但此法操作较繁琐、显色体系不稳定,受基底干扰较严重,且使用的汞盐有剧毒。有的方法是将 SO₃²⁻ 氧化为 SO₄²⁻ 后测定^[4],但这一方法不适用于本身含有大量 SO₄²⁻ 的海水样品。

如何去除海水样品中大量的盐干扰已成为离子色谱法应用于脱硫海水中 SO₃²⁻ 测定的关键。本研究在离子色谱分析前先用 NaOH 溶液将水样的 pH 值调至 12.0 使海水中的 Mg²⁺ 离子生成 Mg(OH)₂ 沉淀,排除其在碱性流动相条件下生成沉淀进而堵塞色谱柱的可能。海水中的其他常量阴离子如 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等,在采用电导检测法时将 SO₃²⁻ 的测定产生较大干扰,因此本研究采用选择性高、对易氧化还原物质有较高灵敏度与选择性的脉冲安培检测器,以排除 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的干扰。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

戴安 ICS-2500 型离子色谱仪配 ED50 脉冲安培检测器(美国 Dionex 公司); Chromeleon 6.5 色谱工作站。

NaOH(优级纯,上海山海工学团实验二厂); Na₂CO₃(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); Na₂SO₃(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); Na₂S₂O₃·5H₂O(分析纯,上海荧光材料厂); K₂C₂O₇(分析纯,西安化学试剂厂); I₂(分析纯,上海试剂总厂第四分厂); NaCl(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); MgSO₄·7H₂O(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 甲醛(分析纯,上海溶剂厂);

M illi-Q 超纯水(美国 Millipore 公司超纯水仪制备, 18.2 M Ω·cm)。

SO₃²⁻ 标准溶液: SO₃²⁻ 标准溶液不稳定,但 Na₂SO₃ 固体较稳定,其纯度在标定后密封于试剂瓶中,一般可以稳定保存 12 个月。本实验先用碘量法测定 Na₂SO₃ 固体的纯度,再根据已知的 Na₂SO₃ 固体中 SO₂ 的含量,配成 SO₃²⁻ 标准溶液。

NaOH 溶液:浓度为 5 mol/L。用于沉淀海水中的 Mg²⁺。

人工海水:根据《海洋监测规范》的相关规定^[9],将 25 g NaCl+8 g MgSO₄·7H₂O 溶解于 1 L 超纯水中配制而成,盐度为 28 与实验中研究的某电厂脱硫海水(河口水)的盐度相同。

1.2 仪器参数

分析柱: IonPac AS14A (250 mm × 4 mm, 美国 Dionex 公司); 保护柱: IonPac AG14A (50 mm × 4 mm, 美国 Dionex 公司); 流动相: 14 mmol/L NaOH-12 mmol/L Na₂CO₃ 溶液(pH 11.7), 流速: 1.2 mL/min; 进样体积: 25 μL; 工作电极为铂电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,对电极为钛电极; 脉冲安培检测器中施加的三电位波形参数^[5]见表 1。

表 1 脉冲安培法检测 SO₃²⁻ 的三电位波形参数^[5]

Table 1 Parameters of triple-potential waveform for SO₃²⁻ determination with pulsed amperometric detector [5]

Time/s	Voltage/V	Integral
0.00	0.80	
0.40	0.80	begin
0.60	0.80	end
0.61	1.20	
0.70	1.20	
0.71	0.10	
1.00	0.10	

1.3 样品制备

采样时在水样中加入甲醛以防 SO₃²⁻ 被氧化,水样中甲醛含量为 1% (体积分数),在 4 ℃ 条件下保存。样品测定前用 NaOH 溶液将水样的 pH 值调至 12.0 待沉淀完全后取上清液,用 0.45 μm 混合纤维膜过滤,供离子色谱分析。计算样品浓度时考虑所使用的 NaOH 溶液的体积并进行校正。

2 结果与讨论

2.1 SO₃²⁻ 保护剂的选择

SO₃²⁻ 易被氧化成 SO₄²⁻, 因此需在采样时加入保护剂以保护 SO₃²⁻ 不被氧化。根据文献 [10] 报道,三乙醇胺、甘露醇、乙二胺四乙酸(EDTA)、异丙醇和甲醛等均可作为保护剂,其中以甲醛最为常用

和有效。丁明玉等^[11]使用阴离子交换色谱-电导检测法对煤燃烧脱硫过程中产生的含硫阴离子进行测定时发现, 加入甲醛的溶液中 SO_3^{2-} 的响应明显增加, 说明甲醛和 SO_3^{2-} 形成了配合物。本实验选择甲醛作为保护剂。

2.2 检测器及其参数的选择

SO_3^{2-} 易发生氧化还原反应, 与电导检测器相比, 安培检测器对 SO_3^{2-} 具有较高的灵敏度和选择性。在一定的电位下, SO_3^{2-} 可在铂等贵金属电极表面发生氧化反应而被测定。若采用直流安培检测器, 样品基底中其他组分易沉积在电极表面导致其钝化, 从而降低反应信号。而脉冲安培检测器在电极表面交替施加氧化电位与还原电位, 使电极表面得到及时的清洗, 输出信号较稳定, 方法的灵敏度也得到提高^[5]。

考虑到海水的基底复杂, 为了避免干扰, 本实验采用三电位波形法进行检测, 在电化学反应完成后, 于工作电极上施加一脉冲电位, 以清除电极表面沉积物质。

2.3 色谱条件的优化

根据文献[6-7]报道, NaOH 、 Na_2CO_3 、 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 混合液以及 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 混合液均可作为测定 SO_3^{2-} 的流动相。本研究的实验表明, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 混合液的洗脱效果较弱, SO_3^{2-} 保留时间相对较长; Na_2CO_3 作流动相时, SO_3^{2-} 的峰较宽且拖尾, 加入 NaOH 之后, 峰形有所改善, SO_3^{2-} 的峰面积也有所增加, 因此选用 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 混合液作为流动相。

实验发现, 无论是自配的人工海水样品还是实际海水样品, 均在 SO_3^{2-} 峰前出现一干扰峰, 因此需要优化流动相参数以分离 SO_3^{2-} 和此干扰峰。利用正交设计表安排实验, 研究 NaOH 和 Na_2CO_3 的浓度、组成比例和流动相流速对实验结果的影响。实验发现 14 mmol/L NaOH -12 mmol/L Na_2CO_3 (pH 为 11.7) 作为流动相、流速为 1.2 mL/min 时, 有较好的分离效果和峰形。

2.4 样品的预处理

考虑到海水样品中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等在上述流动相的较高 pH 值条件下会产生沉淀, 对色谱柱的使用寿命产生不良影响, 因此需对样品作预处理。盐度为 35 的海水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的平均含量分别为 0.40 g/kg 和 1.28 g/kg 根据此含量及 Ca 、 Mg 氢氧化物的溶度积常数 (K_{sp}), 得 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 开始沉淀的 pH 值分别为 12.6 和 9.3 即在所采用的流动相条件下 Mg^{2+} 沉淀完全, 但 Ca^{2+} 尚未沉淀。因此

本实验在离子色谱分析前先用 NaOH 溶液将水样的 pH 值调至 12.0, 使 Mg^{2+} 形成沉淀, 待沉淀沉降后, 取上清液进行分析, 从而避免了 Mg^{2+} 在 pH 较高的流动相中生成沉淀而堵塞色谱柱。

2.5 超纯水基底的工作曲线

在上述优化的预处理及色谱条件下, 对超纯水基底中 SO_3^{2-} 质量浓度分别为 0.0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5 和 12.5、25.0、50.0、75.0、100.0 mg/L 的系列标准溶液进行测定, 其线性回归方程分别为 $A = 0.1205C + 0.0374$ (线性范围为 0~12.5 mg/L, $r^2 = 0.9977$) 和 $A = 0.0318C + 0.1639$ (线性范围为 12.5~100.0 mg/L, $r^2 = 0.9979$), 式中 A 为峰面积, 单位为 $\text{nC} \cdot \text{min}$; C 为 SO_3^{2-} 的质量浓度, 单位为 mg/L。质量浓度范围为 0~12.5 mg/L 和 12.5~100.0 mg/L 的纯水基底加标工作曲线的斜率有所不同, 主要是由于两次测定时色谱柱状态有所差异, 以及浓度范围不同造成的。结果表明, 在一定范围内, SO_3^{2-} 的质量浓度 C 与峰面积 A 呈良好的线性关系。在超纯水基底中质量浓度为 12.5 mg/L 的 SO_3^{2-} 标准溶液的离子色谱图如图 1 所示。

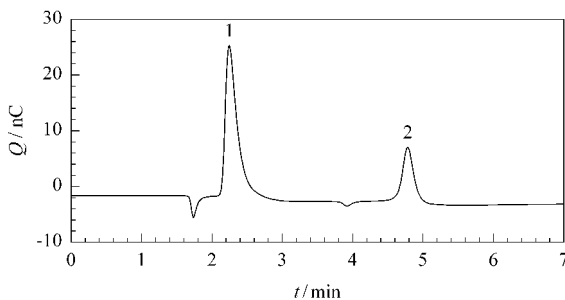


图 1 超纯水基底中 SO_3^{2-} (12.5 mg/L) 的离子色谱图

Fig 1 Chromatogram of Milli-Q water spiked with SO_3^{2-} (12.5 mg/L)
1 formaldehyde 2 SO_3^{2-} .

2.6 实际海水基底的工作曲线、检出限、精密度和加标回收率

在相同色谱条件下, 对不含 SO_3^{2-} 的实际海水进行基底加标, 加标浓度分别为 0.0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5 和 12.5、25.0、50.0、75.0、100.0 mg/L, 其回归方程有两个, 分别为 $A = 0.1404C + 0.0399$ (线性范围为 0~12.5 mg/L, $r^2 = 0.9983$) 和 $A = 0.0366C + 0.1783$ (线性范围为 12.5~100.0 mg/L, $r^2 = 0.9961$)。其中 12.5 mg/L 加标样品的离子色谱图如图 2 所示, 图 2 中保留时间为 4.767 min 的色谱峰为 SO_3^{2-} 的色谱峰。与图 1 相比, 图 2 的 SO_3^{2-} 色谱峰略宽, 峰形不如图 1 的 SO_3^{2-} 色谱峰对称, 其原因应是含有大量盐分的海水基底和超纯水基底的差别造成的。

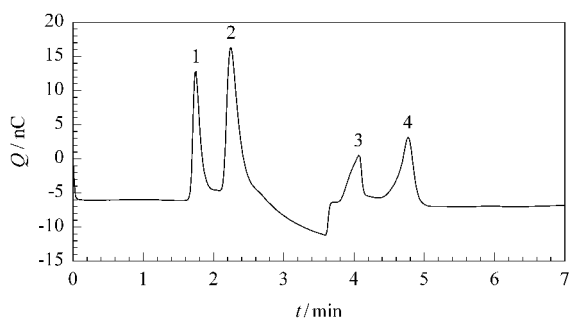


图 2 SO₃²⁻ (12.5 mg/L) 在加标海水中的离子色谱图

Fig 2 Chromatogram of SO₃²⁻ (12.5 mg/L) in spiked seawater

1. solvent; 2. formaldehyde; 3. unknown; 4. SO₃²⁻.

按照海水基底空白标准偏差的 3 倍计算方法的检出限, 得出检出限为 0.05 mg/L (n = 20)。

对质量浓度为 7.5、25.0 和 75.0 mg/L 的加标海水分别进行 9 次平行测定, 其相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.1%、3.1% 和 4.0%。

海水基底加标曲线的斜率与超纯水基底工作曲线的斜率之比即为基底加标回收率^[13, 14]。按此计算, 0~12.5 和 12.5~100.0 mg/L 加标海水的回收率分别为 114.8% 和 118.8%, 回收率的平均值为 116.8%。此回收率略高, 是受海水基底干扰所致, 但几次测定发现回收率比较稳定。在实际测定中取与待测水样性质相近的天然海水, 将其暴露在空气中放置一段时间除去可能存在的 SO₃²⁻ 后作为基底配制标准曲线溶液, 可以得到较为准确的结果。

2.7 样品分析

对某电厂烟气海水脱硫工艺各个阶段的水样进行测定, 其中脱硫塔出水的离子色谱图见图 3。根

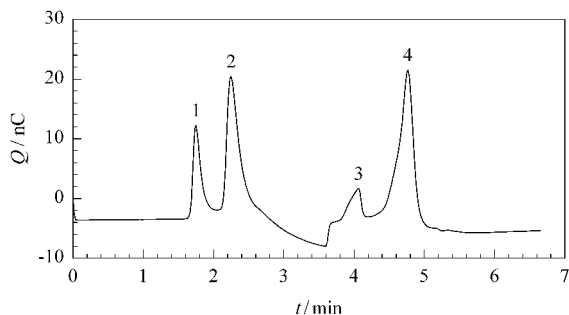


图 3 电厂脱硫塔出水的离子色谱图

Fig 3 Chromatogram of effluent water from a desulfurization tower

1. solvent; 2. formaldehyde; 3. unknown; 4. SO₃²⁻.

据海水基底加标工作曲线进行计算, 其 SO₃²⁻ 含量为 71.4 mg/L, 而曝气池水样和排海水样中的 SO₃²⁻ 均低于检出限, 说明该厂的曝气工艺对 SO₃²⁻ 具有良好的去除效果。

3 结语

本文建立了电厂烟气脱硫海水中 SO₃²⁻ 的离子色谱测定及其前处理方法。该方法能够有效地去除海水中的盐干扰, 快速、灵敏、选择性好。该方法已成功应用于成分复杂的实际海水样品中 SO₃²⁻ 的测定。

参考文献:

- [1] Chen JS. Ocean Technology (陈进生. 海洋技术), 2006, 25 (2): 112
- [2] Fu JH, Xie CX, Zhang LJ. Chinese Journal of Chromatography (符继红, 解成喜, 张丽静. 色谱), 2004, 22(1): 72
- [3] Shi YL, Liu JS, Cai YQ, et al. Chinese Journal of Chromatography (史亚利, 刘京生, 蔡亚岐, 等. 色谱), 2004, 22 (6): 646
- [4] Pan Y, Li P, Dong GB, et al. Chemical Analysis and Meterage (潘炜, 李鹏, 董广彬, 等. 化学分析计量), 2004, 13 (5): 28
- [5] Liu Z, Liu KN, Song Q, et al. Food and Fermentation Industries (刘喆, 刘克纳, 宋强, 等. 食品与发酵工业), 1997, 23(4): 19
- [6] Zou YL. Science and Technology of Food Industry (邹月利. 食品工业科技), 2006, 27(8): 172
- [7] Guo LP, Mo HT, Lu JJ, et al. Food Science and Technology (郭丽萍, 莫海涛, 卢家炯, 等. 食品科技), 2006(5): 108
- [8] Vidal BF, Ollerio P. Environ Sci Technol, 2001, 35(13): 2792
- [9] GB 17378-2007
- [10] Mou SF, Liu KN, Ding XJ. Ion chromatographic method and its application 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press (牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 2 版. 北京: 化学工业出版社), 2005
- [11] Ding MY, Zhao JP, Li Q. Chinese Journal of Analysis Laboratory (丁明玉, 赵纪萍, 李旗. 分析实验室), 2002, 21(2): 21
- [12] GB/T 5009.34-2003
- [13] Liang Y, Yuan DX, Lin QM. Chinese Journal of Analytical Chemistry (梁英, 袁东星, 林庆梅. 分析化学), 2005, 33 (8): 1053
- [14] Ma J, Yuan DX, Guan B, et al. Chinese Journal of Chromatography (马剑, 袁东星, 官斌, 等. 色谱), 2007, 25 (2): 245