

氧弹燃烧-离子色谱法测定机油中的氯、硫、磷含量

李 蕾

(武汉工程大学分析测试中心,湖北 武汉 430074)

摘 要:提出了氧弹燃烧-离子色谱法测定机油样品中 Cl、S、P 的方法。机油经氧弹燃烧分解,用 NaOH-H₂O₂ 吸收,离子色谱法以 28 mmol/L 的 KOH 为淋洗液, IonPac AS23 型阴离子分析柱,抑制电导检测,可同时测定机油中 Cl、S、P,各被测离子线性关系良好,相关系数为 0.999 5~0.999 9,测定结果标准偏差小于 3.75%,加标回收率为 97.1%~101.20%,此法样品前处理操作简便,准确度高,重现性好。

关键词:氧弹;离子色谱;机油;氯;硫;磷

中图分类号:O657.7 文献标识码:A

0 引 言

随着全球环境问题日益严峻,世界各国都制定了严格标准以控制机油的化学成分,特别限定了各类机油中硫、磷的含量^[1]。测定机油中的氯、硫、磷等阴离子含量,可检测机油的品质,监测机油的使用周期及使用过程中添加剂的变化、受外界污染情况。根据石油化工产品分析标准,机油中氯含量的测定采用氧瓶燃烧 电位滴定或容量法;硫含量的测定采用管式炉高温法或微库仑滴定法,磷含量的测定方法有分光光度法,电感耦合等离子体原子发射光谱法等。这些方法分析步骤繁琐,且不能同时测定。离子色谱可同时测定机油中多种元素的含量,其分析的准确度在很大程度上取决于样品的处理方法。酸消解法和碱熔法容易引入干扰离子都不适宜于机油中的 Cl、P 和 S 的测定。氧瓶燃烧-离子色谱法测定高分子材料、生物样品等有机物中的一些非金属元素已有报道^[2-4],本实验进一步研究了氧弹燃烧-离子色谱同时测定机油中 Cl、P 和 S 的方法。机油在高压氧弹中燃烧去除有机物更完全,且不引入干扰离子;离子色谱法采用淋洗液发生器在线产生 KOH 淋洗液,测定 Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ 时基体干扰小,线性范围宽,提高了检测灵敏度。此法样品前处理操作方便,分解时间短;不仅消除了元素间的干扰,而且可以同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

离子色谱仪, ISC-1500 型, 美国 DIONEX 公

司生产(配 RFC30 在线淋洗液发生器,电导检测器);电子天平, AB104 S 型 Mettler Toledo 公司生产;卤素测定仪(氧弹燃烧装置),南京桑力电子设备厂生产。

KH₂PO₄、NaCl、无水 Na₂SO₄ 为光谱级;NaOH、H₂O₂ 为优级纯;对氯苯磺酸、三苯基膦为分析纯;所用水为 18.2 MΩ·cm 的超纯水。

机油样品:由武钢某公司提供。

1.2 样品处理

称取样品 0.5 g(称准至 0.000 1 g)置于氧弹燃烧装置的石英坩埚中,在弹筒中加入 10 mL 的 28 mmol/L NaOH 和 1 mL 质量分数为 30% H₂O₂ 做吸收液,旋紧氧弹盖,向氧弹中充氧到 2.0 MPa,用专用减压阀放气,重复 3 次。再次充氧到 2.0 MPa 后把氧弹置于水浴中,然后接通电源点火,点燃后在水浴中冷却 20 min。用微量卸气阀放气,放出的气体在三角瓶中用相同的吸收液吸收。打开氧弹,观察石英坩埚中是否有残渣,如无黑色残渣表明样品中有机物已完全燃烧除去。清洗弹筒,合并吸收液,微沸 10 min,用超纯水定容于 100 mL 容量瓶中。处理好的样品用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤,再用 OnGuard II Na 柱去除重金属离子,供离子色谱分析使用。同法做空白试验。

1.3 分析方法

色谱条件为:阴离子分析柱 IonPac AS23(4 mm×250 mm),抑制器类型 ASRS-4MM,抑制器电流:70 mA。电导池温度 30 ℃。载气 N₂,压力为 0.3 MPa;淋洗液:KOH 淋洗液由 RFC30 在线淋洗液发生器自动产生的 28 mmol/L KOH;流速:

1.00 mL/min;进样量 25 μ L。

根据被测元素浓度稀释样品,吸取 1 mL 样品溶液进行离子色谱分析,用 chromeleon6.8 色谱工作站,根据保留时间定性,外标法定量分析样品。

2 结果与讨论

2.1 吸收液的选择

机油样品经氧弹燃烧后,直接将有机 Cl 全部转化为 Cl^- ,用去离子水吸收即可;样品中硫、磷燃烧生成各自的含氧化合物,硫燃烧后生成 SO_3 ;磷燃烧后生成的产物复杂,有 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 等多种情况^[5]。因为碱性吸收液对酸性气体吸收转化性更好,同时考虑到实验淋洗液为 28 mmol/L KOH,综合考虑选用 28 mmol/L NaOH 加 H_2O_2 做吸收液。处理样品时吸收液中加入 H_2O_2 可使样品中硫、磷其定量转化为 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 。在不同的吸收液条件下做标准样品回收率实验,试验表明用 28 mmol/L NaOH 做吸收液, H_2O_2 在吸收液中的质量分数为 3% 时回收率最佳,Cl、P 和 S 的回收率都大于 97%,可满足三种元素的同时测定。将吸收液加热微沸 10 min,使 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 水解成 PO_4^{3-} ,对样品煮沸不仅有利于被测离子的转化完全,而且可除去过量 H_2O_2 和溶解的二氧化碳。

2.2 淋洗液浓度的选择

实验中的淋洗液 KOH 由 RFC30 在线淋洗液发生器自动产生,避免了配制过程中 KOH 吸收空气中的 CO_2 带来的淋洗液组成的变化。改变淋洗液浓度,在不同的淋洗液浓度下所测阴离子的保留时间不同,试验表明 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 随淋洗液 KOH 浓度的增大保留时间而降低,Cl 保留时间基本无变化。增加 KOH 浓度可以缩短分析时间,由于样品中除待测离子外还有 CO_3^{2-} 和 NO_3^- ,过高的 KOH 浓度会使待测离子和 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 的分离度降低。经研究当 KOH 溶液的浓度在 16~28 mmol/L 时,样品溶液中 5 种无机阴离子都分离良好,为缩短分析时间,选择 28 mmol/L KOH 做淋洗液。

2.3 色谱分离情况

图 1 是 0.5 mg/L Cl^- 、1.2 mg/L SO_4^{2-} 、0.5 mg/L PO_4^{3-} 标准的离子色谱图,图 2 是机油样品的离子色谱图,样品溶液出现 5 个阴离子峰,除待测元素外有 CO_3^{2-} (峰 2) 和 NO_3^- (峰 4)。机油燃烧生成的 CO_2 部分溶解在吸收液中产生 CO_3^{2-} ;样品中的氮燃烧后,在吸收液中产生 NO_3^- 。图中 CO_3^{2-} 与 SO_4^{2-} 完全分离不影响测定, NO_3^- 与

SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 保留时间分别相差约 1.8 min 和 4.2 min,即使在大量 NO_3^- 存在下,也不会干扰 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的测定。

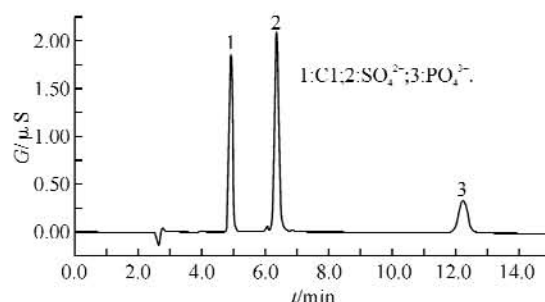


图 1 样品阴离子标准色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard anions

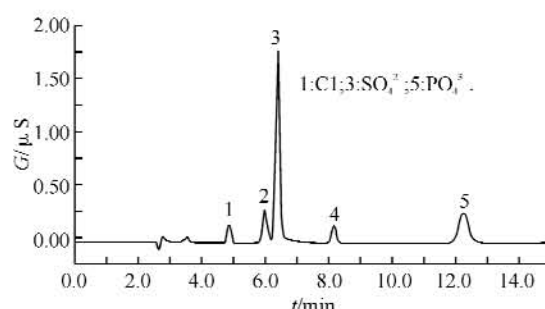


图 2 样品的离子色谱图

Fig. 2 Chromatogram of sample

2.4 标准曲线

将光谱纯的试剂配制成 1 mg/mL 的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 标准储备液,逐级稀释得到测定所需 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度的系列标准工作溶液。在 1.3 的色谱条件下测定不同浓度阴离子对应的峰面积,以信噪比 $S/N=3$ 倍为标准计算检出限,工作曲线方程及相关系数结果如表 1 所示。

表 1 工作曲线的回归分析

Table 1 Regression analysis of the calibration curve

阴离子	线性方程*	相关系数/ %	线性范围/ (mg/L)	检出限/ (mg/L)
Cl ⁻	$y=0.420x-0.026$	99.997	0.05~3	0.001
SO_4^{2-}	$y=0.393x-0.046$	99.991	0.2~12	0.003
PO_4^{3-}	$y=0.205x-0.002$	99.952	0.3~10	0.010

注: x , 阴离子浓度; y , 峰面积。

2.5 样品的测定

测定机油样品氧弹燃烧后溶液中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的含量,换算成机油中被测元素的含量。同一样品平行测定 5 次,计算测定结果的相对标准偏差,三种被测元素的 RSD 小于 3.75% 结果如表 2 所示。

2.6 回收率实验

以三苯基膦(纯度 99.5%,磷质量分数为 11.81%)和对氯苯磺酸(纯度 99.5%,氯质量分数为 18.40%,硫质量分数为 16.64%)为标准样品,

做方法的回收率实验.在已测定含量的机油样品中准确加入一定量的标准品,按 1.2 方法处理样品,1.3 色谱条件平行测定 5 次,测定样品加标回收率结果如表 3 所示.

表 2 机油样品的测试结果

Table 2 Analytical results of sample and precision test

被测元素	测定值/%	平均值/%	RSD/%
Cl	0.011 8, 0.013 0, 0.012 4, 0.012 3, 0.012 8	0.012 5	3.74
S	0.348 2, 0.354 1, 0.336 8, 0.351 6, 0.341 8	0.346 5	2.06
P	0.065 7, 0.064 5, 0.062 3, 0.066 3, 0.067 0	0.065 2	2.83

注: $n=5$.

表 3 回收率测定结果

Table 3 Recovery test

被测元素	本底值/%	加入量/%	测定值/%	测定值的 RSD/%	回收率/%
Cl	0.012 5	0.063 0	0.074 4	3.20	98.5
	0.012 5	0.081 5	0.094 6	2.65	100.6
	0.012 5	0.106 5	0.115 7	2.83	97.2
S	0.346 5	0.057 0	0.397 9	2.90	98.6
	0.346 5	0.073 7	0.416 4	1.95	99.1
	0.346 5	0.096 3	0.448 1	2.32	101.2
P	0.065 2	0.066 0	0.127 4	2.36	97.1
	0.065 2	0.085 8	0.149 9	3.08	99.3
	0.065 2	0.115 4	0.177 8	2.75	98.4

3 结 语

以氧弹燃烧法处理样品,用 NaOH—H₂O₂ 吸

收,采用 28 mmol/L 的 KOH 等度淋洗, IonPac AS23 型阴离子分析柱,抑制电导检测,离子色谱法可同时测定机油中 Cl、S、P 的含量.本方法前处理简单,引入干扰离子少,测定结果的相对标准偏差小于 3.75%,样品加标回收率在 97.10%~101.20%之间,有良好的线性和重现性.此方法还可应用于机油中卤素等其他阴离子的测定.

参考文献:

- [1] 姚俊兵, Mazzamaro G A, Aguilar G, 等. 发动机油非磷抗氧、抗磨、减摩添加剂协同研究[J]. 润滑油, 2008, 23(2): 21-26.
- [2] 江锦花. 氧瓶燃烧-离子色谱法测定鱼样中的氯硫氮元素[J]. 色谱, 2006, 24(4): 423.
- [3] 王茜, 只秉文, 夏炎, 等. 氧瓶-离子色谱法测定树脂中的卤素和硫元素[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(5): 468-472.
- [4] Fung Y S, Dao K L. Elemental analysis of chemical wastes by oxygen bomb combustion-ion chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 334: 51-56.
- [5] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 161.

Determination of chlorine, sulfur and phosphorus in engine oil by oxygen bomb combustion-ion chromatography

LI Lei

(Center of Analysis and Testing, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A method was proposed for the determination of chlorine, sulfur and phosphorus in engine oil by oxygen bomb combustion-Ion Chromatography. Engine oil was first burnt in oxygen bomb, then the combustion products were absorbed in NaOH—H₂O₂ solution, which was analyzed by Ion Chromatography using 28 mmol/L KOH as mobile phase, IonPac AS23 separation column and suppressed conductivity detection. The relative standard deviation of chlorine, sulfur and phosphorus are lower than 3.75%, and the correlation coefficient range for the target ions and the recovery of this method are 0.999 5—0.999 9 and 97.1%—101.2%, respectively. The method is simple, accurate and good reproducibility for determining of chlorine, sulfur and phosphorus in engine oil.

Key words: oxygen bomb; ion Chromatography; engine oil; chlorine; sulfur; phosphorus

本文编辑: 张 瑞