快速测定有机胺中氯离子含量*

薛建萍，都业俭，孙二凤，胡丽霞，周丽霞，吴 娜

（包头华美稀土高科有限公司，内蒙古 包头 014010）

摘 要： 实验以硫氰酸汞乙醇溶液为显色液，采用分光光度法于460 nm波长处测定有机胺中氯离子含量。通过实验对显色剂用量、显色时间、加酸量等条件进行了优化，并进行了干扰离子消除试验。本方法的检出限为0.034 2 μg/mL，方法回收率93.10%～104.60%，*RSD*≤1.75%，检测快速、准确、灵敏度高、精密度好，适用于有机胺中氯离子含量的测定。

关键词： 有机胺；氯离子；共存离子；分光光度法

中图分类号： O657.32 **文献标识码：** B **文章编号：** 1009－5438(2021)01－0091－04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2021.01.027

Rapid Determination of Chloride Ion Content in Organic Amine

Xue Jian－ping, Du Ye－jian, Sun Er－feng, Hu Li－xia, Zhou Li－xia, Wu Na

(*Baotou Huamei Rare Earth High－tech Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In this experiment, the mercuric thiocyanate ethanol solution is as color－substrate solution and the chlorine ion content in organic amine is determined with spectrophotometry at the wave length of 460 nm. Such conditions as the amount of chromogenic agent, chromogenic time and amount of acid added are optimized by the experiment as well as the elimination test of interfering ion is carried out. The detection limit of this method is 0.034 2 μg/mL, adding standard recovery is 93.10%～104.60% and *RSD* ≤1.75%. The method is fast, accurate as well as with high sensitivity and precision, which is suitable for determining the chloride ion content in organic amine.

Key words: organic amine; chloride ion; accompanying ion; spectrophotometry

近年来，大量工业烟气排放，严重污染了大气环境，特别是二氧化硫的排放得到人们的重视。为了保证经济和环境的可持续发展，一方面我们要尽可能地减少二氧化硫的排放，另一方面开发经济合理且有效的烟气脱硫新技术。

有机胺是专门针对烟气中的SO_2气体所设计的一种新型高效吸收剂[1]，主要成分是有机胺类化合物，轻度腐蚀、不燃不爆、无挥发，对烟气中的SO_2气体吸收效率高，可到达99.5%以上[2]。对烟气含硫量不敏感，适用各类烟气SO_2的处理，并且运行成本低，经济效益明显，不存在二次污染，可回收再生循环使用[3]。

目前，化学分析法中没有有机胺中氯离子含量的分析方法。本文对有机胺中氯离子含量分析方法进行了研究，提出快速测定有机胺中氯离子含量的新方法。

* 收稿日期：2020－09－11

作者简介：薛建萍(1981－)，女，内蒙古包头市人，技师，主要从事稀土分析研究工作。

中国知网 https://www.cnki.net

1 实验部分

1.1 仪器

可见分光光度计(722型,上海欣茂仪器有限公司);

电子分析天平(AL104,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司)。

1.2 试剂及材料

H_2O_2(30%);

硝酸铁(150 g/L);

硝酸银(5 g/L);

硝酸(1+1)、(1+3):先将浓硝酸煮沸驱赶出氮氧化物,用煮沸的去离子交换水配制。

硫氰酸汞乙醇溶液(3.5 g/L):称0.7 g硫氰酸汞加入200 mL乙醇中溶解。放置一周后将上清液吸到另一个棕色瓶中备用[国]。

氯标准贮存溶液(1 g/L):称取1.648 5 g经400~450 ℃灼烧过的氯化钠(GR)于500 mL烧杯中,加200 mL水溶解,移入1 000 mL容量瓶中用水稀释至刻度,混匀。

氯标准溶液(10 μg/mL):移取5.00 mL氯标准贮存溶液于500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

去离子交换水[国]:使用前需进行氯离子检验,方法是:量取20 mL水于比色管中,加入2 mL硝酸银(5 g/L),轻轻摇动,在60 ℃水浴中保温10 min,目视看不出有浑浊方可使用。

1.3 实验样品

实验样品由包头华美稀土高科有限公司提供。

1.4 检测方法

取5 mL试样于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取2 mL定容后的溶液于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀待用。

1.4.1 氯离子检测方法

移取一定量的待测试液(依据氯离子含量),于25 mL容量瓶中,加入2 mL硝酸(1+3),2.5 mL硫氰酸汞乙醇溶液(3.5 g/L),2.5 mL的硝酸铁(150 g/L),用水稀至刻度,定容。15 min后在波长460 nm、3 cm比色皿,以试剂空白为参比,比色测定。

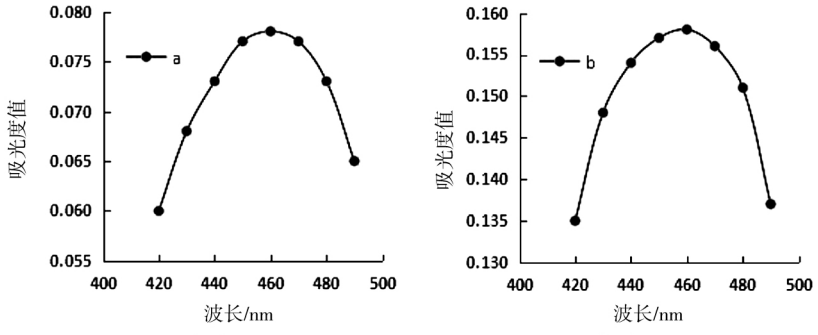
1.4.2 标准工作曲线的绘制

分别吸取0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL氯离子标准溶液(10 μg/mL)于25 mL容量瓶中,按1.4.1的操作步骤进行,绘制标准曲线,计算回归方程。

2 实验结果与讨论

2.1 最大吸收波长的选择

取10 μg、20 μg氯标准溶液,置于25 mL容量瓶中,按1.4.1实验方法,于波长420~490 nm范围内测定吸光度,绘制吸收曲线,如图1所示。



(a) 10 μg (b) 20 μg

图1 汞标准溶液吸收曲线

为了保证灵敏度,通常选择被测物质的最大吸收波长作为测定波长。由图1可见,试验溶液在460 nm波长处有最大吸收峰,因此,本实验选择分析波长为460 nm。

2.2 加酸量的选择

取20 μg氯标准溶液于25 mL容量瓶中,分别加入(1+3)硝酸溶液0、0.5、1.0、1.5、2.5、3.0、3.5、4.0 mL,按1.4.1实验方法操作,测得试样的吸光度值,结果见图2。

加酸量不同对待测组分的吸收光谱、显色剂的

中国知网 https://www.cnki.net

形态、待测组分的化合状态及显色化合物的组成有影响，直接影响显色剂的解离程度和离子的稳定性[6-7]。由图 2 可知，硝酸溶液(1 +3) 加入量在 1.5 ~3.0 mL 时吸光度最大，测定结果稳定。因此，本实验选择硝酸溶液(1 +3) 加入量为 2.0 mL。

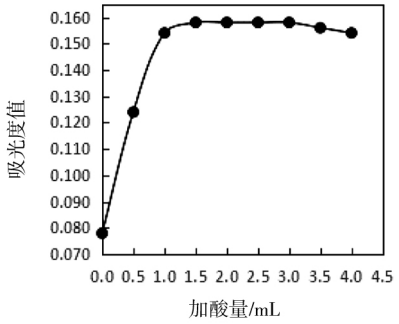


图 2　不同加酸量吸光度值

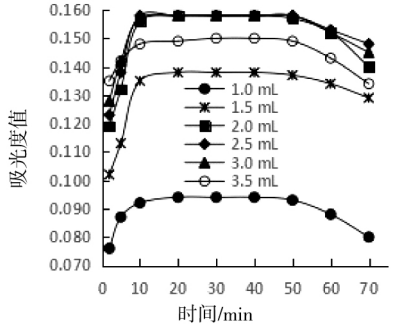


图 3　不同显色时间吸光度值

2.3　显色剂用量及显色时间的选择

取 20 μg 氯标准溶液于 25 mL 容量瓶中，分别加入硫氰酸汞乙醇溶液(3.5 g/L) 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mL，按 1.4.1 实验方法进行操作，分别在 2、5、10、20、30、40、50、60、70 min 后，在波长 460 nm、3 cm 比色皿，以试剂空白为参比，比色测定。不同显色时间测定的吸光度结果见图 3。

加入过量的显色剂是必要的，但显色剂过量太多，有时会引起副反应或改变有色配合物的配位比，使测定的吸光度值偏低。当显色剂用量不足时，则被测物不能完全转化为硫氰酸铁络合物，使测定的吸光度值偏低[8]。由图 3 可知，在相同的时间内，随着显色剂用量的增大，吸光度值趋于平稳，当显色剂在 2.0 ~3.0 mL 时，吸光度值达到最大值。另外在相同的显色剂加入量时，随着时间的增大，吸光度趋于平稳，当时间在 10 ~50 min 内，吸光度值达到最大值。综合考虑，本实验选择显色剂用量为 2.5 mL，显色时间为 15 min，并要求在 50 min 之内完成测定。

2.4　共存离子的干扰

有机胺样品中含有的主要共存离子有：Fe^{3+}、Ca^{2+}、Al^{3+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}、F^-、SO_4^{2-}，各共存离子最高质量浓度见表 1，按最高浓度配制 9 个单一共存离子的待测溶液，分别加入 10 μg 氯标准溶液，进行共存离子干扰试验，测定结果见表 1。

表 1　共存离子浓度及氯离子测定结果

指标	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	F^-	SO_4^{2-}
共存离子最高质量浓度/(μg·mL^{-1})	25.0	15.0	15.0	12.5	5.0	5.0	5.0	25.0	100.0
氯离子测定值/μg	10.14	10.02	10.02	9.91	9.91	10.02	9.91	9.91	9.91

在分光光度法中，共存离子的存在，对待测离子会有干扰，并且随共存离子质量浓度的升高，干扰随着增大，从表 1 可知：有机胺中含有的共存离子在最高质量浓度时，其对氯离子测定结果影响很小，说明 9 种共存离子对氯离子的干扰很小，可以忽略。

2.5　线性方程

分别吸取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 氯离子标准溶液(10 μg/mL) 于 25 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硝酸(1 +3)，2.5 mL 硫氰酸汞乙醇溶液(3.5 g/L)，2.5 mL 的硝酸铁(150 g/L)，用水稀释至刻度，定容。15 min 后在波长 460 nm、3 cm 比色皿，以试剂空白为参比，比色测定吸光度，以氯离子质量浓度(μg/mL) 为横坐标、吸光度 A 为纵坐标进行线性回归。

结果表明，氯离子质量浓度在 0 ~2.0 μg/mL 范围内与吸光度呈良好的线性关系，符合朗伯比尔定律，线性方程为 $A = 0.214\,0\rho + 0.001\,2$($A$ 为吸光度，ρ 为质量浓度)，其相关系数 $r = 0.999\,9$。

2.6　检出限

对空白溶液进行 11 次测定，计算其标准偏差为

中国知网　https://www.cnki.net

0.011 4 μg/mL，以3倍的标准偏差确定本方法的检出限为0.034 2 μg/mL。

2.7 精密度试验

选取有机胺1#、2#、3#样品按1.4检测方法分别进行11次测定，结果见表2。

表2 精密度测定结果（n = 11）

样品编号	平均值 /(mg·mL^{-1})	SD /(mg·mL^{-1})	RSD /%
有机胺1#	4.65	0.042	0.91
有机胺2#	15.43	0.270	1.75
有机胺3#	35.52	0.560	1.58

由表2可看出，测定样品的相对标准偏差较小，$RSD \leqslant 1.75\%$，表明本方法具有较高的精密度。

2.8 方法回收实验

按1.4检测方法将有机胺1#、2#、3#样品分别制成待测溶液并向其中分别加入10 μg、20 μg的氯标准溶液，进行回收率实验，测定结果见表3。

表3 回收率测定结果

样品编号	本底值 /μg	加标量 /μg	测定值 /μg	回收率 /%
有机胺1#	4.65	10	13.96	93.10
	4.65	20	24.66	100.05
有机胺2#	15.43	10	25.29	98.60
	15.43	20	34.31	94.40
有机胺3#	35.43	10	45.77	103.40
	35.43	20	56.35	104.60

由表3可知，加标回收率在93.10%～104.60%之间，表明本方法测定结果准确。

3 结论

（1）用硫氰酸汞间接分光光度法测定有机胺中氯离子含量的分析方法，其最佳分析条件为：硝酸溶液（1+3）加入量为2.0 mL、显色剂用量为2.5 mL、显色时间为15 min，并要求在50 min之内完成测定。

（2）共存离子对测定的影响可以忽略，氯离子质量浓度在0～2.0 μg/mL范围内符合朗伯比尔定律，测定结果$RSD \leqslant 1.75\%$，精密度好，稳定性高，方法回收率93.10%～104.60%。

（3）检测方法准确度高，完全能够满足有机胺中氯离子含量的分析检验要求。

参 考 文 献

[1] 翁淑容. 有机胺湿法烟气脱硫实验研究[D]. 南京：南京理工大学，2007.

[2] 童晨. 有机胺在填料塔内吸收烟气中SO_2的研究[D]. 合肥：合肥工业大学，2011.

[3] 王智友，陈雯，耿家锐. 有机胺烟气脱硫现状[J]. 云南冶金，2009，38(1)：39－42.

[4] 杨璐. 硫氰酸汞分光光度法测定氯化氢中的影响因素及解决方法[J]. 环境科学与管理，2013，38(5)：139－142.

[5] 夏玉宇. 化验员实用手册. 第3版[M]. 北京：化学工业出版社，2012.

[6] 张辰. 硫氰酸汞间接分光光度法测定三乙基铝中氯的含量[J]. 化学分析计量，2017，26(2)：95－97.

[7] 李月生，夏祥翔，李新怀，等. 饱和硫酸铁氨－硫氰酸汞分光光度法测定氯气吸附剂中的氯离子含量[J]. 分析试验室，2007，26(1)：140－143.

[8] 刘珍. 化验员读本(仪器分析)[M]. 北京：化学工业出版社，2005.

中国知网 https://www.cnki.net