

高温裂解/离子色谱法间接检测金属催化剂中的噻吩

刘鹏宇¹, 倪力军¹, 张芳芳², Solange Muhayimana³, 栾绍嵘^{1*}

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海 201203; 3. 华东理工大学 药学院, 上海 200237)

摘要: 建立了高温裂解/离子色谱法间接测定金属催化剂中噻吩含量的分析方法。金属催化剂样品经高温燃烧裂解, 使其表面吸附的噻吩转化为 SO₂ 和 SO₃, 用含 H₂O₂ 的碱性吸收液吸收并氧化为 SO₄²⁻, 再采用离子色谱法检测吸收液中的 SO₄²⁻ 浓度, 间接计算出金属催化剂中噻吩含量。离子色谱条件为 IonPac AS18(4.0 mm × 250 mm) 阴离子分析柱和 IonPac AG18(4.0 mm × 50 mm) 阴离子保护柱, 15 mmol/L 氢氧化钾淋洗液, 电导检测器检测。结果显示, SO₄²⁻ 在 2.0~60 mg/L 质量浓度范围内线性良好, 相关系数为 0.999 8, SO₄²⁻ 的仪器检出限(S/N=3)为 1.42 μg/L, 间接计算得噻吩的检出限和定量下限分别为 0.25、1.82 μg/g, 噻吩的加标回收率为 94.7%~97.8%, 相对标准偏差(RSD)为 1.5%~2.0%。该方法稳定性好、灵敏度高、准确度高, 为化工生产过程中噻吩杂质的准确快速检测以及固体样品中有机杂质的检测提供了新思路及新方法。

关键词: 高温裂解; 离子色谱; 金属催化剂; 噻吩; 硫酸根

中图分类号: O657.75 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2020)07-0912-05

Indirect Determination of Thiophene in Metal Catalysts by Ion Chromatography Coupled with Pyrolysis

LIU Peng-yu¹, NI Li-jun¹, ZHANG Fang-fang², MUHAYIMANA Solange³, LUAN Shao-rong^{1*}

(1. School of Chemistry & Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. Thermo Fisher Scientific(China) Co. Ltd., Shanghai 201203, China; 3. School of Medicine, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A novel method was developed for the indirect determination of thiophene in metal catalysts by ion chromatography(IC) with pyrolysis. After combusted in the high temperature oven, the sulfur of thiophene in catalyst was transformed into SO₂ and SO₃, and then absorbed and oxidized to SO₄²⁻ by absorbing solution containing H₂O₂. The content of thiophene could be calculated indirectly from the content of SO₄²⁻ in the absorbing solution, which was detected by ion chromatography with suppressed conductivity detector. IonPac AS18(4.0 mm × 250 mm) and IonPac AG18(4.0 mm × 50 mm) columns were used for elution of the analyte with 15 mmol/L KOH as eluent. In the IC detection, the linear relationship for SO₄²⁻ was excellent in the range of 2.0–60 mg/L with a correlation coefficient of 0.999 8. The limit of detection(LOD, S/N=3) for SO₄²⁻ was 1.42 μg/L, and the LOD and the limit of quantitation(LOQ) for thiophene in metal catalysts were 0.25 μg/g and 1.82 μg/g, respectively. The recovery for thiophene ranged from 94.7% to 97.8%, with the relative standard deviation(RSD) of 1.5%–2.0%. The novel method is stable, rapid and sensitive, and it provides a new idea for the analysis of thiophene in the chemical production and some organic impurities in solid samples.

Key words: pyrolysis; ion chromatography; metal catalysts; thiophene; sulfate

噻吩是含有一个硫杂原子的五元杂环化合物, 是炼焦粗苯馏分中的一种焦油杂质, 广泛存在于石油苯、焦化苯等工业原料中。苯是燃料、塑料以及一些合成物的重要化工原料, 而苯中少量噻吩的存在可能造成工艺过程中所使用的金属催化剂中毒, 失去活性, 这是由于噻吩中的硫与金属催化剂中的配位体或中心金属发生作用, 使金属催化剂活性降低甚至完全失活^[1-2], 从而影响正常生产。监测金

属催化剂中噻吩的含量可在一定程度上反映产品的质量, 国标也对化工生产过程中一些原料的噻吩含量作出了相关规定, 如 GB/T 3405 - 2011^[3] 规定石油苯 - 545 中噻吩含量不大于 0.6 mg/kg, GB/T 2283 - 2008^[4] 规定焦化苯合格品中噻吩含量不大于 0.06 g/100 mL。目前, 噻吩的检测方法主要有分光光度法^[5]、气相色谱法^[6-8]、电位滴定法^[9]和高效液相色谱法^[10]。如 GB/T 14327 - 2009^[5] 利用苯中噻吩与吡啶酮发生反应, 生成可溶于硫酸的蓝色噻吩吡啶对噻吩进行分光光度法测定; 美国材料与试验协会 (ASTM) 标准^[6] 采用气相色谱法检测精苯中的噻吩; 赖先熔等^[9] 采用氧化微库仑法、四乙酸铅电位滴定法等方法检测催化裂解汽油中总硫、硫醚硫、硫化氢和硫醇硫等含量后, 通过差减法计算得到噻吩含量; 任姿容等^[10] 采用高效液相色谱法测定了焦化苯中的噻吩。但以上方法均为检测液体样品中的噻吩含量, 鲜见固体金属催化剂中噻吩的检测报道。由于金属催化剂中噻吩的含量可直观反应催化剂的质量, 同时也可以指导化工生产过程中噻吩来源的控制, 降低噻吩杂质含量, 延长催化剂的使用寿命, 因此亟待建立金属催化剂中噻吩含量的高效准确检测方法。

噻吩中含有硫元素, 在确认生产过程中无其他含硫试剂存在的情况下, 可通过检测硫元素间接测定噻吩含量。目前, 硫元素的常见检测方法有比浊法^[11]、微库伦法^[12]和硫分析仪法^[13], 但这些方法存在检测灵敏度低、重复性差的问题。离子色谱是高效液相色谱法的一个分支, 由 Small 等^[14] 最先提出, 具有检测快速, 可同时测定多种离子组分, 灵敏度高、选择性好等优点, 其样品前处理方法经不断发展, 主要有干法灰化^[15]、湿法消解^[16]、氧瓶氧弹燃烧^[17-18]、高温裂解^[19-20]、微波氧燃烧^[21-22]等, 其中高温裂解法因自动化程度高、快速、温度可控等特点^[23-25] 近年来应用范围不断扩大。鉴于此, 本文建立了一种高温裂解/离子色谱联用间接检测金属催化剂中噻吩含量的分析方法。金属催化剂所含噻吩中的硫在高温富氧燃烧炉中发生热裂解反应, 转化为 SO₂ 和 SO₃ 气体, 被碱性吸收液吸收后转化为 SO₃²⁻ 和 SO₄²⁻, SO₃²⁻ 再被吸收液中 H₂O₂ 氧化为 SO₄²⁻, 采用离子色谱抑制电导方法检测吸收液中 SO₄²⁻ 的含量, 由此回推样品中硫含量, 从而间接计算噻吩含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICS - 1100 离子色谱仪、RFC30 淋洗液发生器、AS - AP 自动进样器、AERS 500 阴离子抑制器、IonPac AG18 保护柱(4.0 mm × 50 mm)、IonPac AS18 阴离子分析柱(4.0 mm × 250 mm) (赛默飞世尔科技(中国)有限公司); QYL - 1200 型高温裂解取样设备(北京杰雅利电子科技有限公司); AL 204 电子天平(万分之一, 上海梅特勒 - 托利多仪器有限公司); KQ - 200KDE 型高功率数控超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q 超纯水机(美国密理博公司); 0.22 μm 一次性尼龙过滤头(上海安谱实验科技股份有限公司); 移液枪(德国普兰德公司)。

50% 氢氧化钠(优级纯, 德国默克公司); 50% H₂O₂ (分析纯, 艺康化工有限公司); 1 000 mg/L SO₄²⁻ 标准溶液(美国 O2Si 公司); 噻吩(纯度 > 98%, 德国 CNW 科技公司); 高纯氩气、高纯氧气、高纯氮气(纯度 > 99.999%, 上海加杰特种气体有限公司)。金属催化剂(C1、C2、C3、C4)均为工业产品。

1.2 样品前处理

金属催化剂用高温裂解取样设备处理, 设置裂解温度 1 100 °C, O₂ 和 Ar 流速分别为 350 mL/min 和 250 mL/min。金属催化剂称样量为 50 mg, 吸收液为 60 mmol/L NaOH 溶液(5 mL)和 1% H₂O₂ (3 滴)的混合溶液, 裂解完成后, 将吸收液定容至 10 mL 并进入离子色谱仪分析。

1.3 色谱条件

ICS - 1100 离子色谱仪, IonPac AS18 阴离子分析柱(4.0 mm × 250 mm)和 IonPac AG18 阴离子保护柱(4.0 mm × 50 mm); AERS 500 阴离子再生抑制器; 温控电导检测器, 进样量 25 μL; 流速 1.0 mL/min; 采用 15 mmol/L 氢氧化钾溶液等度淋洗, 运行时间为 20 min。

2 结果与讨论

2.1 裂解温度的选择

将高温裂解取样设备温度分别设置为 800、900、1 000、1 100、1 200 °C, O₂ 和 Ar 流速分别为 350、250 mL/min。准确称量 50 mg 金属催化剂 C4 于干净瓷样品舟中, 按“固体模式”运行。裂解气体被 60 mmol/L 的 NaOH 溶液(5 mL)和 1% H₂O₂(3 滴)混合溶液吸收, 用离子色谱分析其中 SO₄²⁻ 含量。通过对生产过程中所用原材料进行分析, 确认金属催化剂接触的含硫物质仅来源于噻吩, 由于噻吩含量与吸收液中 SO₄²⁻ 含量的转换系数为 0.875, 根据公式 $C_{\text{thiophene}} = 0.875 \times (C - C_0) \times V/m$ 计算出样品中噻吩的含量; 式中, C_{thiophene} 为样品中噻吩含量(μg/g), *m* 为样品的称样量(g), *C* 为测得样品溶液中 SO₄²⁻ 的质量浓度(mg/L), *C*₀ 为测得空白溶液中 SO₄²⁻ 的质量浓度(mg/L), *V* 为吸收液的体积(mL)。

称样 0.05 g, 对金属催化剂裂解吸收液中 SO₄²⁻ 含量进行检测, 考察噻吩随裂解温度(800~1 200 °C)的转化情况。结果显示, 随着裂解温度的增加, SO₄²⁻ 含量逐渐增加, 在裂解温度为 800、900、1 000 °C 时, 吸收液中硫酸根含量分别为 2 535、5 735、7 653 μg/g, 当温度到达 1 100 °C 和 1 200 °C 时, SO₄²⁻ 含量趋于稳定, 分别为 8 027、8 032 μg/g。同时, 高温裂解后瓷舟内残渣的颜色也能反映噻吩的转化程度, 裂解温度为 800~1 100 °C 时, 瓷舟内样品残渣为黑色, 说明金属催化剂的裂解不完全; 1 100、1 200 °C 时, 瓷舟内的残渣为红色, 表明金属催化剂已裂解完全。综合考虑, 选择 1 100 °C 为金属催化剂的裂解温度。

2.2 称样量的选择

在裂解温度 1 100 °C, 气体流速比 O₂ : Ar 为 350 : 250 (mL/min), 吸收液为 60 mmol/L NaOH 溶液(5 mL)和 1% H₂O₂(3 滴)混合溶液的条件下, 考察了不同称样量(31.2、50.1、70.8、91.6 mg)的金属催化剂 C4 对分析结果的影响。结果显示, 当称样量为 31.2 mg 时, 吸收液中 SO₄²⁻ 含量为 7 928 μg/g, 该值偏低, 这可能是由于称样量过少, 称量误差偏大, 且吸收液中 SO₄²⁻ 在检测时受空白影响较大, 导致检测结果偏低; 当称样量为 50.1、70.8 mg 时, SO₄²⁻ 含量分别为 8 310、8 317 μg/g, 两者相差不大, 而当称样量为 91.6 mg 时, SO₄²⁻ 含量(8 193 μg/g)反而减少, 说明称样量增多时存在裂解不充分的问题, 综合考虑, 选择称样量为 50 mg。

2.3 吸收液的优化

高温燃烧炉裂解法常用的吸收液有水、氨水、碳酸铵、碳酸钠/碳酸氢钠和氢氧化钠(NaOH), 样品经高温裂解后, 产生的裂解气体如碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物等均会被吸收液吸收, 因此吸收液的碱性越强, 对气体的吸收效率越高。在相同浓度下, 以上 5 种吸收液对 SO₄²⁻ 的吸收效率优先级顺序为氢氧化钠 > 氨水 > 碳酸铵 ≈ 碳酸钠/碳酸氢钠 > 水, 因此选择 NaOH 溶液进行吸收。实验考察了不同浓度(10、40、60、80、100 mmol/L) NaOH 溶液对测定结果的影响。结果显示, 当 NaOH 浓度为 10、40 mmol/L 时, SO₄²⁻ 含量分别为 1 729、7 322 μg/g, 结果偏低, 这可能是由于 NaOH 浓度过低导致不能完全吸收硫裂解气; 选用 60 mmol/L NaOH 吸收液时, 测得的 SO₄²⁻ 含量为 8 326 μg/g; 而当 NaOH 浓度为 80、100 mmol/L 时, SO₄²⁻ 含量分别为 7 420、7 104 μg/g, 表明 NaOH 浓度过高又会导致基体 pH 值增加, 影响基线噪音, 且会增加对 CO₂ 的吸收, 影响 SO₄²⁻ 的检测, 导致检测结果偏低。综合考虑, 选择 60 mmol/L NaOH 溶液为吸收液。

噻吩中的硫元素经高温裂解产生硫的氧化气体 SO₂ 和 SO₃, 经 NaOH 吸收液吸收后转化为 SO₃²⁻ 和 SO₄²⁻, 由于 SO₃²⁻ 不稳定, 易被氧化为 SO₄²⁻。为了加速 SO₃²⁻ 的氧化过程, 保证溶液的稳定性 and 检测结果的准确性, 需在吸收液中添加 H₂O₂, 从而将 SO₃²⁻ 全部转化为 SO₄²⁻。同时, H₂O₂ 的加入量不宜过多, 否则会对色谱柱造成伤害; 根据加入 H₂O₂ 的浓度及噻吩含量, 结合离子色谱图中 SO₃²⁻ 的出峰情况, 确定加入 3 滴 1% 的 H₂O₂。

2.4 三氧化钨催化剂的影响

在国标 GB/T 214-2007 煤中全硫的测定方法中, 三氧化钨是库仑法测定煤中全硫的金属催化剂,

三氧化钨的加入使煤样充分燃烧、防止爆燃^[26], 同时可以降低硫酸盐的分解温度。鉴于本方法中金属催化剂样品和煤样具有相同的形态, 采用的前处理方法相似, 因此直接考察了三氧化钨对金属催化剂裂解的影响。在裂解温度 1 100 °C, O₂ 和 Ar 流速分别为 350、250 mL/min, 吸收液为 60 mmol/L 的 NaOH 溶液(5 mL)和 1% H₂O₂(3 滴)混合溶液条件下, 分别精密称取 3 份金属催化剂 C4 各 50 mg, 考察三氧化钨添加量(0、24.2、50.4 mg)对测定结果的影响。结果显示, 未添加三氧化钨的情况下, 金属催化剂中检出噻吩含量为 7 328 μg/g, 加入 24.2、50.4 mg 三氧化钨后, 检出噻吩含量分别为 7 271、7 187 μg/g。随着三氧化钨添加量的增加, 噻吩含量反而减少, 原因可能是金属催化剂中噻吩含量本身较少, 三氧化钨的催化作用不明显, 加入后反而会引入空白干扰。综上所述, 金属催化剂高温裂解时不添加三氧化钨。

2.5 线性关系、检出限、精密度及重复性

分别配制 2.0、10、20、40、60 mg/L SO₄²⁻ 标准溶液, 在优化条件下测定, 以 SO₄²⁻ 的峰面积(Y , μS·min)对其质量浓度(X , mg/L)绘制标准曲线。结果显示, 在 2.0~60 mg/L 线性范围内线性良好, 线性方程为 $Y=1.0047X+0.3486$, 相关系数(r^2)为 0.9998。

取 10 mg/L 的 SO₄²⁻ 标准溶液在优化色谱条件下重复进样 5 次, 得 SO₄²⁻ 峰面积相对标准偏差(RSD)为 2.6%, 表明离子色谱仪器精密度良好。以 3 倍信噪比($S/N=3$)计算得 SO₄²⁻ 的仪器检出限(LOD)为 1.42 μg/L, 再计算得噻吩的检出限为 0.25 μg/g; 空白连续进样 10 次, 根据空白样中分析物峰面积相对标准偏差的 3 倍所对应的浓度计算出噻吩的定量下限为 1.82 μg/g。

精密称取 50 mg 金属催化剂 C4 样品 5 份, 在优化条件下裂解并用本方法测定吸收液中 SO₄²⁻, 计算得 SO₄²⁻ 峰面积的 RSD($n=5$)为 2.4%, 表明方法重复性良好。

2.6 加标回收率及实际样品检测

称取一定量金属催化剂 C4 样品配成溶液, 采用本方法测得其中噻吩质量浓度分别为 18.2、15.3、17.9 mg/L。再向其中添加不同质量浓度(12.0、18.0、34.0 mg/L)的噻吩标准溶液, 在优化条件下裂解处理后, 用本方法检测 SO₄²⁻ 含量, 每个浓度平行测定 5 次, 回推噻吩的含量。结果显示, 在 3 个加标浓度下噻吩的平均回收率分别为 95.8%、97.8%、94.7%, RSD 分别为 2.0%、1.5%、1.5%, 表明方法的准确度较高, 精密度良好。

精确称取 50 mg 市售金属催化剂(C1、C2、C3、C4)样品, 在优化条件下处理和检测。结果在 C1、C2、C3、C4 样品中均检出噻吩, 含量分别为 304.0、250.8、5 248、7 007 μg/g。其中 C3 和 C4 样品污染严重, 催化剂已中毒, 催化性能大大降低。其中 C4 样品的离子色谱图见图 1。

3 结论

本文建立了高温裂解/离子色谱法间接测定金属催化剂中噻吩含量的分析方法, 金属催化剂样品在富氧的高温炉中被燃烧和裂解, 与噻吩中的硫元素反应并将其转化为硫酸根; 采用离子色谱检测其中的 SO₄²⁻, 回推计算间接得到噻吩含量。该方法操作简单、稳定可靠、检测快速、灵敏度高, 能够根据实际样品中噻吩的含量来推测金属催化剂是否失活, 为保证金属催化剂的正常工作提供了新的检测思路。

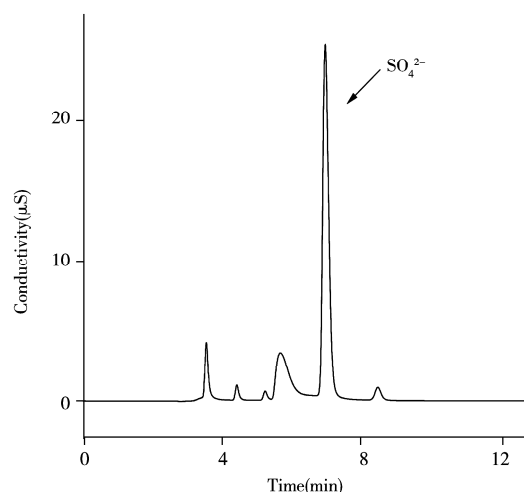


图1 C4样品的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of C4 sample

参考文献:

- [1] Liu J Y, Xia Y J, Yuan W, Liu D Q. *J. Mol. Catal.* (刘金尧, 夏云菊, 袁伟, 刘殿求. 分子催化), **1987**, 1(2): 101 - 107.
- [2] Ji D H. *The Study of Copper - Based Catalysts in Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone*. Changchun: Jilin University(吉定豪. 环己醇脱氢制环己酮铜基催化剂的研究. 长春: 吉林大学), **2007**.
- [3] GB/T 3405 - 2011. Petroleum Benzene. National Standards of the People's Republic of China(GB/T 3405 - 2011. 石油苯. 中华人民共和国国家标准).
- [4] GB/T 2283 - 2008. Coking Benzene. National Standards of the People's Republic of China(GB/T 2283 - 2008. 焦化苯. 中华人民共和国国家标准).
- [5] GB/T 14327 - 2009. Determination of Thiophene Content in Benzene. National Standards of the People's Republic of China(GB/T 14327 - 2009. 苯中噻吩含量的测定方法. 中华人民共和国国家标准).
- [6] ASTM 4735 - 15. Standard Test Method for Determination of Trace Thiophene in Refined Benzene by Gas Chromatography. Standards of American Society for Testing and Materials.
- [7] Li Z P, Ma W M. *Hebei Chem. Ind.* (李志平, 马伟棉. 河北化工), **2006**, 29(4): 48 - 49.
- [8] Stumpf A, Tolraj K, Juhasz M. *J. Chromatogr. A*, **1998**, 819: 67 - 74.
- [9] Lai X R, Jiang T, Jia Y Q, Qiao W L, Tang X D. *Petrochem. Technol. Appl.* (赖先熔, 江涛, 贾艳秋, 乔卫领, 唐晓东. 石化技术与应用), **2010**, 28(6): 524 - 526.
- [10] Ren Z R, Chi H J, Zhao G L. *J. Anshan Univ. Sci. Technol.* (任姿蓉, 迟海军, 赵桂利. 鞍山科技大学学报), **2003**, 26(1): 44 - 47.
- [11] Feng J X, Zhang B. *Chlor - Alkali Ind.* (冯进祥, 张兵. 氯碱工业), **2003**, (6): 37 - 38.
- [12] Li Q M, Liu Q. *Chem. Anal. Meterage*(李秋梅, 刘群. 化学分析计量), **2017**, 26(2): 92 - 94.
- [13] Cheng Z F. *Anal. Instrum.* (程正芳. 分析仪器), **2019**, (4): 20 - 22.
- [14] Small H, Stevens T S, Bauman W C. *Anal. Chem.*, **1975**, 47(11): 1801 - 1809.
- [15] Van Paemel R M, Rycke D H, Millet S, Hesta M, Janssens J P G. *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53: 1873 - 1877.
- [16] Yang Q, Zou J, Liu Y X, Luo W, Yang S M, Xie C. *Fine Chem. Intermed.* (杨清, 邹娟, 刘雨星, 罗稳, 杨三妹, 谢超. 精细化工中间体), **2017**, 47(1): 70 - 72.
- [17] Fung Y S, Dao K L. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 334: 51 - 56.
- [18] Wang D W, Liu Z J, Xu F, Liu F, Hou Q Q, An D H. *J. Instrum. Anal.* (王东武, 刘志娟, 许峰, 刘斐, 侯倩倩, 安冬华. 分析测试学报), **2015**, 34(10): 1185 - 1190.
- [19] Miyake Y, Kato M, Urano K. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1139: 63 - 69.
- [20] Wang W, Liu X, Qu F, Cai Y Q, Mou S F. *J. Instrum. Anal.* (王碗, 刘肖, 屈锋, 蔡亚岐, 牟世芬. 分析测试学报), **2007**, (6): 873 - 875, 879.
- [21] Pereira F S J, Diehl O L, Duarte A F, Santos P F M, Guimaraes L C R, Dressler L V, Flores M M E. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1213: 249 - 252.
- [22] Cauduro H V, Doneda M, Barin S J, Mello A P, Flores M M E, Picoloto S R. *Microchem. J.*, **2019**, 147: 239 - 244.
- [23] Ni L J, Zhang F F, Luan S R. *Chin. J. Chromatogr.* (倪力军, 张芳芳, 栾绍嵘. 色谱), **2018**, 36(3): 209 - 215.
- [24] Liu X, Liu J Y, Ni L J, Deng M J, Luan S R. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (刘霞, 刘建云, 倪力军, 邓铭君, 栾绍嵘. 理化检验 - 化学分册), **2018**, 54(1): 39 - 43.
- [25] Ni L J, Liu J Y, Chen Z, Tang B J, Wang F, Luan S R. *Chin. J. Chromatogr.* (倪力军, 刘建云, 陈筑, 唐冰静, 王芳, 栾绍嵘. 色谱), **2017**, 35(3): 314 - 317.
- [26] GB/T 214 - 2007. Determination of Total Sulfur in Coal. National Standards of the People's Republic of China(GB/T 214 - 2007. 煤中全硫的测定方法. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑: 周启动)