

# 单柱离子色谱法测定过热器管垢和锅炉垢中铁、镁和钙的含量\*

李 萍 于 泓\* 崔凌飞 关良智 刘双全

(哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150080)

**提 要** 首先用碱熔融法分解试样,然后加抗坏血酸将试液中的  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,再用离子色谱法测定试液中的  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。采用 Shim-pack IC-C1 阳离子交换柱分离样品离子,以 0.25 mmol/L 乙二胺-0.50 mmol/L 柠檬酸(pH 4.50)为流动相,以 CDD-6A 电导检测器检测,使被测组分得到满意的分离和检测。 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$  和  $\text{Ca}$  的加标回收率均在 90% 以上。测定结果与原子吸收光谱法测定结果相近。

**关键词** 离子色谱法,过热器管垢,锅炉垢,铁,镁,钙

**分类号** O658/O61

## 1 前言

离子色谱法是 70 年代中期发展起来的一种新的液相色谱方法。它具有快速、灵敏、选择性好和可同时测定多组分的优点,目前已用于环境<sup>[1,2]</sup>、食品<sup>[3]</sup>、石油化工<sup>[4]</sup>等领域的众多样品的分析,但离子色谱法用于过热器管垢和锅炉垢样品中的成分分析尚未见报道。本文研究用单柱离子色谱法测定过热器管垢和锅炉垢样品中  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$  和  $\text{Ca}$ 。我们采用碱熔融法分解试样,然后用抗坏血酸将试液中的  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,再用单柱离子色谱法测定试液中的  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

日本岛津公司 HIC-6A 离子色谱仪,其组成为: CDD-6A 电导检测器、SIL-6B 自动进样器、C-R5A 数据处理机、SCL-6B 自动控制器、CTO-6A 色谱柱箱和 LP-6A 输液泵。

所用试剂均为分析纯,所用水为去离子水(电导率小于  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ )。

### 2.2 色谱条件

色谱柱:  $15\text{cm} \times 50\text{mm i.d.}$  Shim-pack IC-C1 阳离子交换柱,流动相为 0.25 mmol/L 乙二胺-0.50 mmol/L 柠檬酸(pH 4.50),流速 1.0 mL/min,进样体积 20  $\mu\text{L}$ ,柱箱温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ,检测器增益和量程分别为  $1\mu\text{S}/\text{cm}$  和 4。

## 3 结果与讨论

### 3.1 流动相组成优化

以不同浓度组成的乙二胺-柠檬酸为流动相测得  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  等 8 种离子的保留时间(见表 1)。由表 1 可知,流动相中乙二胺的浓度、柠檬酸的浓度和流动相的 pH 值三项对金属离子保留时间均有影响。在所考察的流动相组成变化的范围内,固定三项中的任意两相,当另一项数值增大时,金属离子的保留时间就会缩短。综合考虑这 3 种影响因素,为使 8 种离子获得较好的分离,流动相的最佳组成为: 0.25 mmol/L 乙二胺-0.50 mmol/L 柠檬酸(pH 4.50)。分离结果见图 1。

### 3.2 样品分析

(1) 试液制备 用硝酸或王水均无法使过热器管垢和锅炉垢两种样品完全溶解,而用高温碱熔融法分解样品效果良好。适宜的样品处理方法如下:将过热器管垢和锅炉垢样品用研钵研细,在 120 $^{\circ}\text{C}$  的恒温箱内干燥 30 min,冷却至室温。准确称取试样 0.250 0g 置于铂坩埚中,加数滴无水乙醇润湿试样,加氢氧化钠 2.5g,盖好坩埚盖并将坩埚置于高温炉中,逐渐升温至 650 $^{\circ}\text{C}$ 。在此温度下保持 15 min,取出冷却。将坩埚擦净,连盖一同放入 250 mL 烧杯中,用沸水浸取熔块,用热水洗净坩埚及坩埚盖,在不断搅拌下一次加入 12 mL 浓盐酸,使沉淀物全部溶解,冷至室温。将溶液移入 250 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度并摇匀。

\* 黑龙江省教委基金资助课题  
\* \* 通讯联系人  
本文收稿日期: 1996-09-02, 修回日期: 1997-01-13

表 1 金属离子的保留时间

Table 1 Retention time of metal ions

流动相 Mobile phase(mmol/L)			pH	$t_R$ /min							
乙二胺	柠檬酸	$Ni^{2+}$		$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	
ethylenediamine	citric acid										
0.25	0.50	4.00	6.73	9.98	15.08	15.15	18.14	21.19	25.71	33.07	
0.25	0.50	4.25	4.92	8.23	13.22	14.66	17.55	20.49	25.07	32.66	
0.25	0.50	4.50	3.28	5.10	9.22	13.57	15.05	18.23	23.37	31.83	
0.25	0.50	4.75	2.01	3.15	6.05	12.13	12.13	15.24	20.58	30.12	
0.25	0.10	4.50	6.75	10.42	14.89	15.09	18.25	21.97	26.07	33.51	
0.25	0.25	4.50	4.96	8.01	12.81	14.61	17.28	20.80	25.26	32.94	
0.25	0.50	4.50	3.28	5.10	9.22	13.57	15.05	18.23	23.37	31.83	
0.25	0.75	4.50	2.29	4.17	7.69	12.74	13.68	16.71	21.95	30.82	
0.10	0.50	4.50	4.21	9.33	19.55	30.84	34.12	41.63	54.54	75.50	
0.25	0.50	4.50	3.28	5.10	9.22	13.57	15.05	18.23	23.37	31.83	
0.50	0.50	4.50	2.11	3.42	5.45	7.55	8.37	9.95	12.54	16.81	
0.75	0.50	4.50	1.93	2.93	4.31	5.56	6.18	7.16	8.93	11.74	

(2)  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$  在上述色谱条件下测定  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  时,  $Fe^{3+}$  不出峰, 而  $Fe^{2+}$  峰形很好, 且能与其它离子分开。因此, 测定样品中铁时, 需将  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$ , 再进行测定。本文选用抗坏血酸为还原剂将  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$ 。实验发现在含  $Fe^{3+}$  标样中加入与  $Fe^{3+}$  等物质的量的抗坏血酸, 反应 5min 后用  $NH_4SCN$  试剂检验已无  $Fe^{3+}$ 。过量的抗坏血酸对分析无影响。取 3.2(1) 项制备的试液 10mL 置于 100mL 容量瓶中, 加入 5mmol/L 抗坏血酸 8mL, 保持 5min(此时用  $NH_4SCN$  试剂检验已无  $Fe^{3+}$ ), 然后定容, 充分摇匀, 经过 0.45 $\mu$ m 滤膜过滤后待测。

2.2%。配制  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  系列标准溶液, 按实际色谱条件测定, 以二倍信噪比计算检出限, 以峰面积(积分值)对含量(mg/L)计算线性回归方程, 结果见表 2。

表 2 定量分析参数

Table 2 Parameters of quantitative analysis

离子 Ion	线性范围 Linear range (mg/L)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit (mg/L)
$Fe^{2+}$	0.10~20	$Y = 703X - 356$	0.9993	0.10
$Mg^{2+}$	0.12~30	$Y = 652X + 459$	0.9994	0.12
$Ca^{2+}$	0.31~50	$Y = 577X - 546$	0.9996	0.31

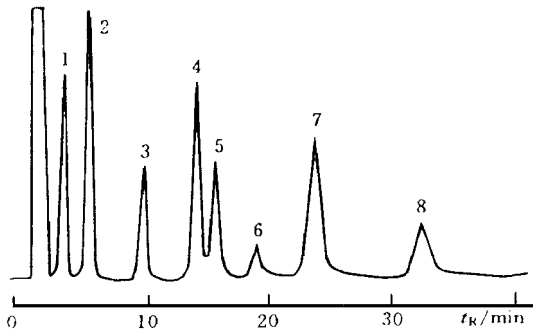


图 1 标样色谱图

Fig. 1 Chromatogram of a standard sample

1.  $Ni^{2+}$  (5mg/L), 2.  $Zn^{2+}$  (5mg/L), 3.  $Fe^{2+}$  (5mg/L), 4.  $Mg^{2+}$  (10mg/L), 5.  $Mn^{2+}$  (10mg/L), 6.  $Cd^{2+}$  (10mg/L), 7.  $Ca^{2+}$  (10mg/L), 8.  $Sr^{2+}$  (20mg/L).

(3) 定量参数 按实验中的色谱条件, 将  $Fe^{2+}$  (5mg/L),  $Mg^{2+}$  (10mg/L) 和  $Ca^{2+}$  (10mg/L) 的混合标样连续进样 5 次, 测得相对标准偏差均小于

(4) 分析结果及回收率 样品分析色谱图见图 2。采用标准加入法检验了方法的回收率, 样品测定结果及回收率见表 3。表 3 中数据均为 3 次测定平均值, 其相对平均偏差均小于 5.0%。表 3 括号中数据为原子吸收光谱法测定的结果, 由此可知, 离子色谱法测定结果与原子吸收光谱法测定结果相近。

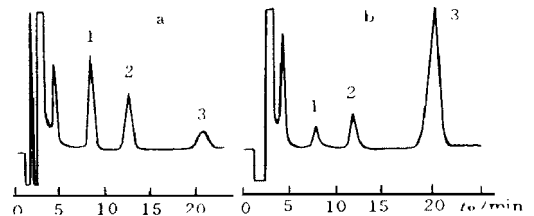


图 2 过热器管垢(a)和锅炉垢(b)样品溶液 IC 图

Fig. 2 Ion chromatograms of superheater tube scale (a) and boiler scale (b) samples

1.  $Fe^{2+}$ , 2.  $Mg^{2+}$ , 3.  $Ca^{2+}$ .

表 3 样品测定结果及回收率

Table 3 The results and recoveries of Fe, Mg and Ca found in superheater tube scale and boiler scale

分析物 Analyte	样品测定结果 Content in sample (mg/g)		加标量 Standard added (mg/g)	加标样后测定结果 Found (mg/g)		回收率 Recovery (%)	
	过热器管垢 superheater tube scale	锅炉垢 boiler scale		过热器管垢 superheater tube scale	锅炉垢 boiler scale	过热器管垢 superheater tube scale	锅炉垢 boiler scale
	Fe	1097.7 (105.1)		32.9 (31.2)	50	155.3	79.0
Mg	31.1 (30.5)	17.4 (16.9)	30	59.4	46.1	94.3	95.7
Ca	45.0 (44.6)	374.8 (370.6)	50	93.1	421.1	96.2	92.6

注: 括号内数据得自原子吸收光谱。

Note: Data in parenthesis were obtained from atomic absorption spectroscopy.

## 参 考 文 献

- 1 于 泓, 李萍萍. 色谱, 1994, 12(3): 219~ 220
- 2 于 泓, 王玉琴, 刘清林等. 哈尔滨师范大学自然科学学

报, 1993, 9(2): 69~ 72

- 3 朱 岩, 朱利中, 庄向平. 分析化学, 1990, 18(3): 263~ 265
- 4 俞鹏程, 祝元春. 石油化工, 1994, 23(2): 105~ 109

# Determination of Fe, Mg and Ca in Superheater Tube Scale and Boiler Scale by Single-Column Ion Chromatography

Li Ping, Yu Hong, Cui Lingfei, Guan Liangzhi and Liu Shuangquan

(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin, 150080)

**Abstract** Determination of Fe, Mg and Ca in superheater tube scale and boiler scale by single-column ion chromatography is described. The sample was dissolved after fusion at 650°C.  $Fe^{3+}$  in the solution of sample was then reduced to  $Fe^{2+}$  by ascorbic acid. Finally,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  in the solution of sample were determined by ion chromatography. Chromatographic analysis was performed on an HIC-6A ion chromatograph (Shimadzu) with a CDD-6A conductivity detector. The separation column was Shim-pack IC-C1 cation-exchange column (15cm × 5.0mm i.d.). The solution containing 0.25mmol/L ethylenediamine-0.50mmol/L citric acid, pH 4.50, was used as the eluent with a flow rate of 1.0mL/min. The column oven temperature was controlled at 40°C. The injection volume was 20μL. The optimum concentration of eluent for the separation of  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  was investigated. Satisfactory separation and detection of  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  is presented with the proposed method. The detection limits (signal-to-noise ratio= 2) for  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  were 0.10, 0.12 and 0.31mg/L, respectively. The relative standard deviations were lower than 2.2% ( $n = 5$ ) for all the three ions. The linear ranges for  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  were 0.10-20, 0.12-30 and 0.31-50mg/L ( $r = 0.999$ ), respectively. The recoveries of the added standard were over 90%. There was little difference between the results from ion chromatography and those from atomic absorption spectrometry.

**Key words** ion chromatography, superheater tube scale, boiler scale, iron, magnesium, calcium