

第二章 自动快速燃烧炉-离子色谱联用技术的条件优化

自动快速燃烧炉-离子色谱联用技术作为一种全新的技术，需要在现有的基础上进行条件的优化选择。下面分离子色谱和 AQF 两部分进行条件优化选择。

2.1 离子色谱的条件优化

2.1.1 仪器与试剂：

Dionex ICS-90 型离子色谱仪，Chromeleon 6.7 色谱工作站。所用 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 淋洗液由Dionex公司淋洗液储备液稀释制得。所有用水均为电阻率 $18.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 的去离子水。

2.2.2 条件的优化

离子色谱仪选择的是戴安公司的 ICS-90，这款离子色谱仪被称为睿智型的色谱仪，它具有小巧方便，维护简单，操作成本相对较低。

比较戴安公司的一系列离子色谱柱，对 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子分离较好的应属Dionex IonPac AS 14A分离柱，它对应的保护柱是IonPac AG14A保护柱。

色谱系统使用的是碳酸盐淋洗液，经参考Dionex的应用手册和多次试验，得出淋洗液的组成为 $8.0 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3/1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ ，淋洗方式定为等度淋洗，流速为 1.0 mL/min 。

关于系统所用的抑制器可有两种选择：ATLAS 电化学抑制器和 AMMS 化学抑制器。ATLAS 电化学抑制器使用时调节电压、电流大小使谱图的基线平整即可，需要严格避免在没有淋洗液通过的情况下工作，否则会影响抑制器的使用寿命。AMMS 化学抑制器使用时需要使用 5mL 的浓硫酸稀释至 2L 配制成再生液。利用气压调节控制再生液流速，可使谱图的基线趋于平整。流速过小，基线不平，起不到抑制的作用；流速过大，虽然抑制作用很好，但是需要硫酸再生液的量增大。根据经验，在确定好的流速下，使用 8 个小时，需要配置 4L 的硫酸再生液。同样需要注意不能让抑制器在没有再生液的时候工作。

2.1.2 实验结果及条件的确定

在此色谱分析条件下，离子色谱分析时间为 16.5 分钟，各离子峰性很好，分离度也很好。如下图所示：

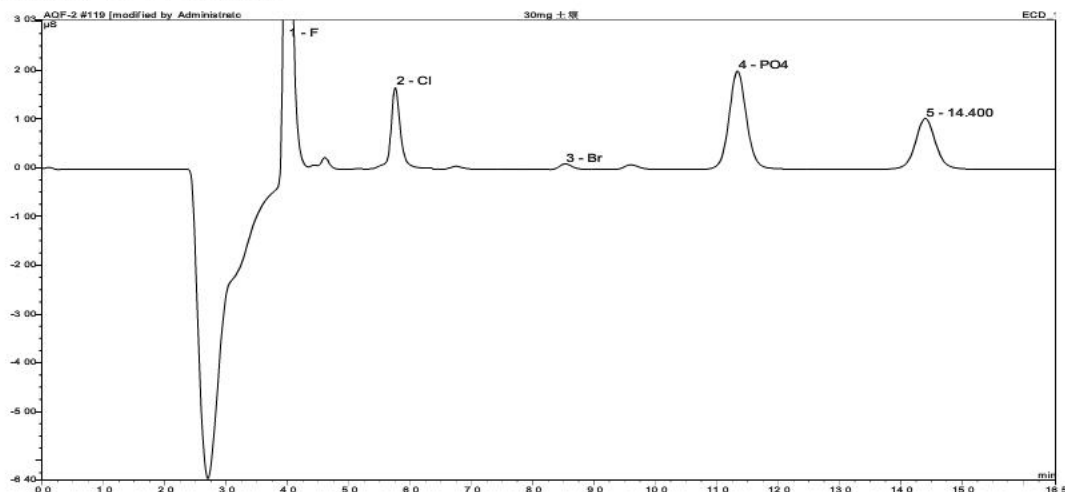


图 2.1 阴离子分离色谱图

离子色谱系统的基本应用条件：

分离柱：Dionex IonPac AS 14A 分离柱和 IonPac AG14A 保护柱，8.0 mmol/L Na_2CO_3 /1.0 mmol/L NaHCO_3 等度淋洗，ATLAS 抑制器，流速为 1.0 mL/min。离子色谱分析时间为 16.5 分钟。

2.2 AQF 条件的优化选择

2.2.1 仪器与试剂：

Mitsubishi AQF-100 型自动快速燃烧炉，由自动进样器装置 ABC、自动燃烧装置 AQF 和吸收装置 GA-100 组成，采用 AQF-100 System Program 1.04 版工作站进行控制。硫、氯离子标准购自石油化工科学研究院分析仪器开发中心。磷酸盐标准储备液购自国家标准物质研究中心，所用双氧水为国产分析纯。

2.2.1 条件的优化

AQF 系统工作时，需要提供氧气和氩气，分别起氧化和做载气的作用。系统设定氧气流速为 400 mL/min，氩气流速为 200 mL/min，WS-100 部分 Ar: 150ml/min。

AQF 工作时，其燃烧部位是内外两个石英管，内管的进口和出口的温度不同，分别称为进口温度和出口温度。温度的设定需要视处理对象而定：处理液体物质时温度

较低，可设为进口温度为 900 °C，出口温度为 1000°C；处理固体物质时温度较高，可设为进口温度为 1000 °C，出口温度为 1100°C。

AQF 燃烧处理物质时是分段燃烧燃烧的，燃烧位置和相应位置上的燃烧时间由自动进样装置 ABC 控制。不同处理对象的燃烧位置和燃烧时间是不一样的。处理液体物质与固体物质相比，燃烧位置靠外，燃烧时间少。如表 2.1 所示的是处理一些样品时的燃烧分析程序。自动进样装置控制燃烧舟按此程序由外向内运动，进行分解燃烧。

表 2.1. AQF 燃烧分析程序
Table2.1. Parameters of AQF

	1st		2nd		3rd		End	Cool	Boat	Ar	O ₂
	Pos mm	Time sec	Pos mm	Time sec	Pos mm	Time sec	Time sec	Speed mm/s	Time sec		
炭	0	0	0	0	0	0	360	30	10	0	300
有机物 30 μl	95	90	120	30	150	30	120	30	10	0	300
甲苯 30 μl	100	120	110	30	180	0	120	30	10	0	300
汽油 50 μl	95	120	110	30	180	0	60	30	10	0	300
重油 30 μl	110	30	130	120	150	60	60	30	10	0	300
凝胶 (固体 10mg)	130	180	160	90	180	30	180	30	10	0	300
炭油 50 μl	100	30	120	120	180	0	60	30	10	0	300
废油 30 μl	100	120	150	30	180	30	60	30	10	0	300

Common condition

Heater temperature : Inlet Temp : 800°C Outlet Temp : 1000°C

Argon /Oxygen flow : Ar/O₂ : 200ml/min O₂ : 450ml/min

WS-100 argon flow rate : Ar 150ml/min

AQF 处理一个样品大约需要 10 分钟左右，而离子色谱使用 Dionex IonPac AS 14A 分离柱的分析时间大约是 16 分钟左右。在检测第一个样品时，离子色谱需要等待 AQF 处理完样品才能进样分析。但是处理随后的样品时，AQF 可以在离子色谱进样分析时处理。这就是说除了第一个样品需要消耗 AQF 处理样品的时间，其他的只需花费离子色谱进样分析所用的时间。

WS-100 的设定：Ar 的流速为 150mL/min，对于 XS-100 系列通常设定 FLOW 为 4-6，对于 CIC-100 系列通常设定为 1。下图是 WS-100 部分的面板示意图。

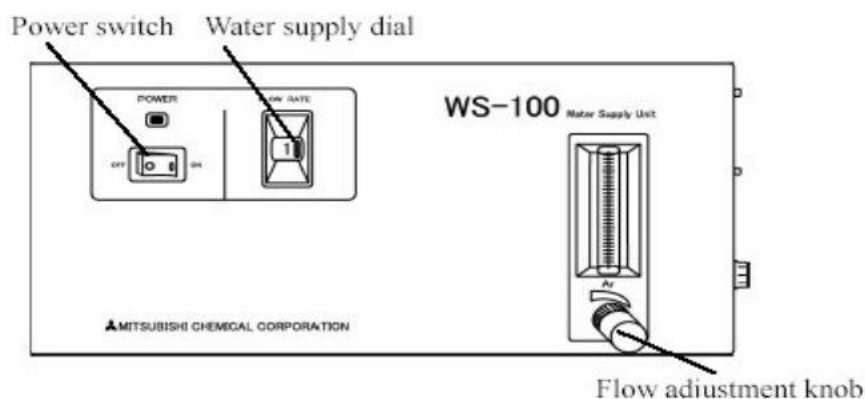


图 2.2 WS-100 的面板功能示意图

WS-100 的功能是提供分析所用的水。水的流量参考下表进行设定：

Switch	Water supply volume (ml/min)	Switch	Water supply volume (ml/min)
0	0	5	0.38
1	0.08	6	0.45
2	0.15	7	0.53
3	0.23	8	0.60
4	0.30	9	0.68

水量的大小影响回收率。

AQF 的进样量视处理对象而定，避免过量造成燃烧不完全：液体体积不超过 50 μ L，固体质量不超过 100mg。

2.2.3 AQF 的基本应用条件

在工作时，氧气流速为 400 mL/min，氩气流速为 200 mL/min；进口温度为 800–900 °C，出口温度为 900–1100 °C；分段燃烧位置和燃烧时间如表 2.1 所示，进行微调；对于 WS-100 部分可以设定 Switch 在 0 到 2 之间，本课题将它设为 0；吸收液体积为 5 mL；进样燃烧前需空烧两次载舟；连接离子色谱进样体积为 100 μ L，ABC 自动进样器进样量不超过 100mg 或 50mL。