

元素分析仪与氧瓶燃烧滴定法对硫元素定量分析的对比

► 李巧连

(分析测试中心元素分析组 Tel: 010-62554625 Email: liqiaolian@iccas.ac.cn)

氧瓶燃烧高氯酸钡滴定法是经典的硫元素定量方法，该方法最大的优点是无需高端仪器，耗材成本低。但是样品的前处理过程费时费力，滴定过程对测试人员的操作要求很高，而且部分元素（金属、氟、磷等）对滴定终点的判定有干扰，所以该方法有很大的局限性。元素分析仪（Elemental Analyzer, EA）也可以对硫元素进行精确定量，本文从测试原理、流程、测试误差等多方面对两种测试方法进行了对比。

一、方法介绍

1. 氧瓶燃烧高氯酸钡滴定法

1.1 测试原理

精确称量的含硫有机样品在密闭充氧的锥形瓶中，在Pt的催化下燃烧分解，以H₂O₂的碱溶液吸收并氧化生成的SO₂与SO₃，使之转化为SO₄²⁻。以二甲砷偶氮III为指示剂，用高氯酸钡标准液滴定SO₄²⁻，过量的Ba²⁺与指示剂生成蓝色的络合物，以此指示滴定的终点。

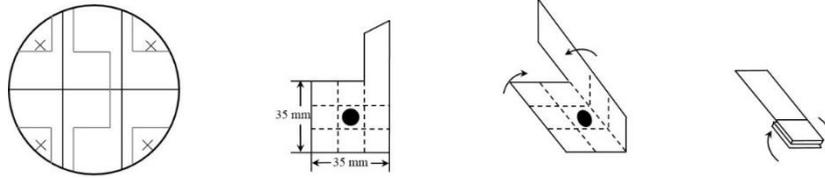


1.2 实验步骤

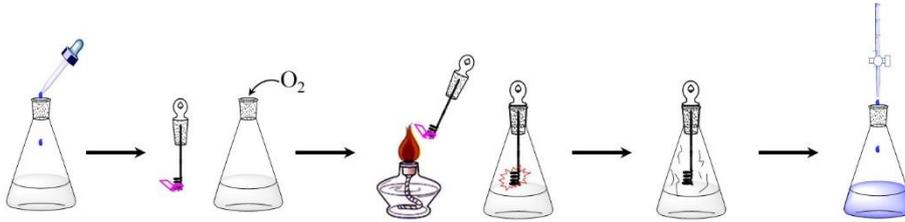
氧瓶燃烧高氯酸钡滴定法是最经典的硫测试方法，操作步骤多，具体实验步骤如下（图1，图2）：

（1）称量包样

用镊子夹取干燥的定量滤纸（ $\phi = 11 \text{ cm}$ ），按照图1所示用干净剪刀剪为8块大小均一的小滤纸条（×号标记部分丢弃），每张小条均按照图中所示压出折痕，用锡杯称量样品2-3 mg（天平精度为1 μg ），将样品小心倒在滤纸中心黑色圆心位置，将滤纸按照图示方法折叠。将倒空的锡杯再次称重后，差重法计算重量即为样品的绝对质量（图1）。



● 图1、滤纸剪裁及折叠法



● 图2、氧瓶燃烧滴定法流程图

(2) 配吸收溶液

在锥形瓶中加入4 ml H_2O_2 溶液及1滴KOH溶液。

(3) 充氧，燃烧，吸收氧化

将折叠包好样品的滤纸夹在玻璃塞铂丝的末端，将滤纸条长尾端引燃后迅速插入充满氧气的锥形瓶中，使劲按压并用少量水密封瓶口以防漏气，样品完全燃烧后，用手轻轻震荡锥形瓶至白烟消失，静止1小时。

(4) 淋洗，调酸碱，加指示剂滴定

用30 ml乙醇少量多次淋洗瓶塞、铂丝及瓶壁，在瓶中加入磁子放磁力搅拌器上匀速搅拌，加入2滴溴酚蓝指示剂，先加入KOH溶液使溶液呈淡蓝色，再加入 HNO_3 溶液至溶液刚呈现黄色，加入1滴二甲基亚砷偶氮III溶液，用高氯酸钡标准溶液开始缓慢匀速滴定，溶液出现蓝色为滴定终点。

测试未知样品之前必须先用标准样品对高氯酸钡标准溶液进行标定计算滴定度（标定三次取平均值），每次滴定至少做两个空白对照样品，每个未知样品至少做两个平行实验。

(5) 根据如下公式进行计算

$$S\% = \frac{TITER \times c(V - V_0) \times M}{m} \times 100$$

TITER —— 滴定度

c —— 高氯酸钡标准溶液浓度 mol/L

V —— 样品消耗高氯酸钡标准溶液体积 ml

V_0 —— 空白消耗高氯酸钡标准溶液体积 ml

M —— 硫元素摩尔质量 32.066 g/mol

m —— 样品绝对质量 g

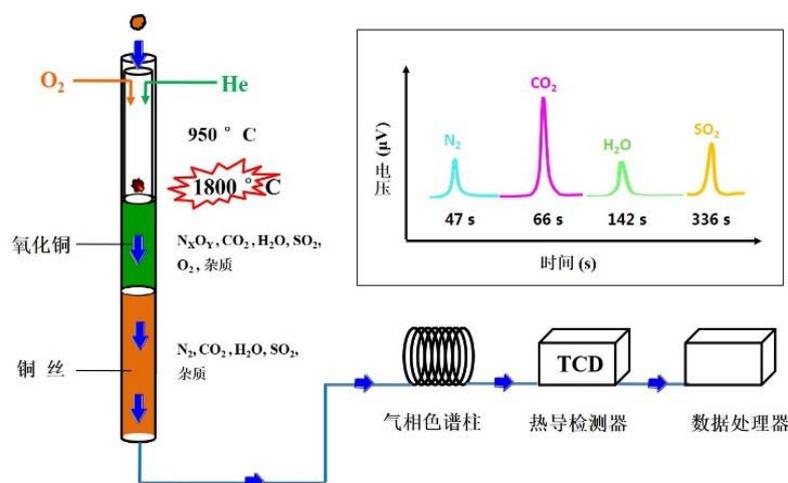
1.3 样品要求及测试影响因素

氧瓶燃烧高氯酸钡滴定法要求样品称样量2-3 mg，测试误差小于5‰。样品中含有某些金属元素及氟元素和磷元素时，可能对测试结果产生一定的干扰^[1,2]。

2. 元素分析仪测试方法

2.1 测试原理

精确称量的含硫有机物用锡杯包裹后，在反应管中高温充氧条件下发生瞬时燃烧，温度达1800℃，在氧化铜的催化氧化作用下，样品中的碳、氢、氮、硫元素分别被转化为 CO_2 、 H_2O 、 N_xO_y 、 SO_2 ，混合气体进一步与反应管中的还原铜发生作用，将 N_xO_y 完全转化为 N_2 ，并除去过量 O_2 。随后混合气体随载气进入色谱柱进行分离，依据保留时间不同依次分离出 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 色谱峰，不同组分的气体进入热导检测器进行检测，最后由计算机进行数据处理（见图3）。



● 图3、元素分析仪测试原理示意图

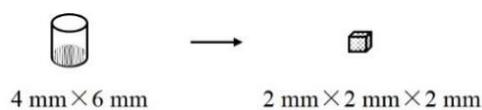
2.2 实验步骤

具体实验步骤分为三步，其中称量包样为人工操作，其余步骤都为计算机软件操作。

(1) 称量包样

用镊子夹取干燥的锡杯（4 mm×6 mm），用精度为1 μg的电子天平称重，去皮后称量5 mg V_2O_5 ，再取一个空锡杯去皮后称量约1 mg样品，将称好的 V_2O_5 倒

入装有样品的锡杯，将二者混合均匀，用镊子包成约2 mm的规则小块（图4）。



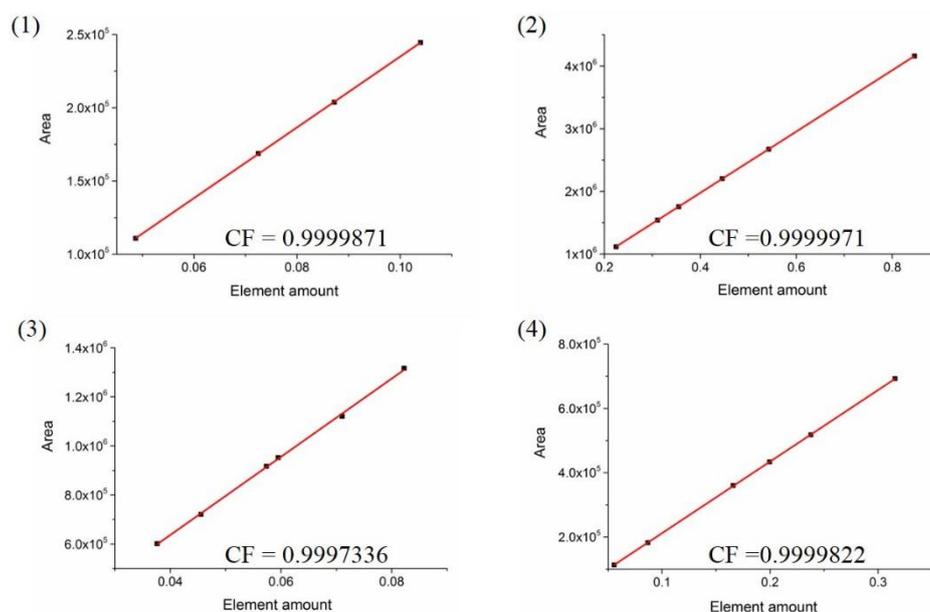
● 图4、锡杯包样示意图

(2) 绘制标准曲线

用同样的称量包样方法称取不同碳氢氮硫含量的标准样品（表1），仪器根据元素的绝对含量及其对应色谱峰的积分面积自动绘制C、H、N、S元素的标准曲线，C、N、S元素线性回归系数需大于0.9999，H元素线性回归系数需大于0.999（图5）。

表1 不同标准样品的称样量及元素含量

样品编号	称重(mg)	N含量(%)	C含量(%)	H含量(%)	S含量(%)
BBOT	0.748	6.51	72.53	6.09	7.44
BBOT	1.167	6.51	72.53	6.09	7.44
Meth	0.772	9.39	40.25	7.43	21.48
Meth	1.107	9.39	40.25	7.43	21.48
Cys	0.748	11.66	29.99	5.03	26.69
Cys	1.183	11.66	29.99	5.03	26.69



● 图5、根据标准样品绘制的不同元素的标准曲线 (1)N, (2)C, (3)H, (4)S

(3) 计算

称量测试未知样品时，仪器根据不同元素的标准曲线自动计算出样品中各种元素的准确含量（表2）。

表2 未知样品的碳氢氮硫元素含量测试结果

样品编号	称重(mg)	N含量(%)	C含量(%)	H含量(%)	S含量(%)
Cuiyt IIOH	0.852	0.00	16.29	0.17	42.94
Cuiyt IIOH	0.887	0.00	16.24	0.17	42.83
Chen II P2	0.729	6.13	70.69	8.26	6.36
Chen II P2	0.707	6.25	70.75	8.28	6.38
Liang yy 1	0.836	7.69	58.02	2.13	18.47
Liang yy 1	0.817	7.48	57.86	2.20	18.48

2.3 样品要求及测试影响因素

元素分析法要求样品称样量约1 mg，测试误差小于3%。元素分析仪测试硫的原理是燃烧分解，如果待测样品中含有金属元素，硫元素可能与部分金属元素，尤其是碱金属及碱土金属形成比较稳定的硫酸盐（硫酸钾，硫酸钠分解温度均大于1000 ℃），从而影响测试结果的准确性^[3]。我们用该方法对硫酸钾，硫酸钠中的硫元素进行了定量，其测试结果均在误差允许范围内，测试结果非常准确，说明该方法同样适用于含金属样品中硫元素的定量。

3. 方法对比

表3 氧瓶燃烧滴定法与元素分析仪测试方法对比

	氧瓶燃烧滴定法	元素分析法
样品前处理	复杂	无
称样量	约2-3 mg	约1 mg
测试流程及时间	5步，2.5小时/样品	3步，<1小时/样品
检测方法	手工滴定，难掌握	自动检测
误差	≤5%	≤3%
干扰元素	金属、F、P	无

二、结论

与经典的氧瓶燃烧高氯酸钡滴定法相比，元素分析仪测试硫元素有很大的优越性：样品进样量更少；分析过程无需对样品进行复杂的前处理，自动化程度高，测试人员无需进行长时间的培训即可掌握；分析结果精确度更高，而且该方法几乎不受其他元素的干扰，其适用性非常广，是一种非常便捷的硫元素精确定量方

法。此外,该方法还可以实现对碳、氢、氮、硫四种元素同时进行精确定量分析。

参考文献

- 1、兰州大学化学系,中国科学院上海药物研究所. 有机微量定量分析. 北京: 科学出版社, **1978**, 8.
- 2、王约伯, 高敏. 有机元素微量定量分析. 北京: 化学工业出版社, **2013**, 9.
- 3、邓广勇. 分析仪器, **2000**, 4, 50.

致谢

感谢朱道本老师课题组和张德清老师课题组提供测试样品!感谢丁丽萍老师审核编辑!