

GCMS 法结合顶空进样测定工业用甲醇中痕量三甲胺含量

GCMS-312

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 HS-20 顶空自动进样器建立了分析工业用甲醇中痕量三甲胺含量的方法。样品中的三甲胺经盐酸固定生成三甲胺盐，置于密封顶空瓶中，在氢氧化钠溶液的作用下转换成三甲胺，经顶空平衡后进瓶内气体到 GCMS 进行分析，以 SIM 方式进行采集，外标法进行定量。三甲胺在 40~200 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内相关系数 R 在 0.999 以上。利用高、中、低点不同浓度对重复性以及加标回收进行考察，其 RSD% 均小于 5.54%，加标回收率均在为 99.3%~105.2% 之间。该方法具有样品前处理操作简单、准确高效的特点，是工业用甲醇中痕量三甲胺含量的理想分析方法。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 甲醇 三甲胺

甲醇是一种重要的有机化工原料，生产原料以煤炭、天然气以及石油等原料为主，通过这些原料生成有效气体一氧化碳和氢气，并且将这些有效气体导入反应器之中，利用催化剂对其进行合成，使其生产粗甲醇，然后在利用精馏装置对其进行提纯，从而得到合格的甲醇；其广泛用于制造甲醛、乙二醇（MTO 路线）、硫酸二甲酯等，目前，甲醇制乙烯、丙烯的 MTO 工艺及甲醇制丙烯的 MTP 工艺是新型的重要化工技术，也是甲醇需求量的增长点。

以煤为原料生产甲醇时，由于在高温高压下进行，会发生一定的副反应，生成三甲胺等副产物，虽经过精馏，但在精甲醇中仍存在一定量的三甲胺。三甲胺

是造成甲醇制丙烯（MTP）催化剂使用寿命短和失活的毒物，因此，工艺设计要求原料甲醇、蒸汽等物料中的三甲胺（英文简称 TMA）浓度应低于 50 $\mu\text{g/L}$ 。

目前，国内现有的其它三甲胺分析标准适用于恶臭污染源排气及厂界环境空气中三甲胺的测定和食品行业，检测下限无法满足工业生产中对甲醇中三甲胺检测的要求。

本文利用 GCMS 结合顶空进样分析工业用甲醇中痕量的三甲胺含量，方法操作简单、灵敏度高，完全满足工业生产对甲醇中三甲胺检测要求，有利用工业甲醇的质量控制。

■ 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件：

平衡温度：70°C

平衡时间：30 min

GCMS 条件：

色谱柱：Stabliwax-DB (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：40°C (3 min) _30°C /min _180°C (1 min)

流速控制方式：恒压方式

压力：49.5 kPa

进样方式：分流进样

分流比：50:1

离子化方式：EI

定量环温度：160°C

传输线温度：170°C

进样时间：0.5 min

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：210°C

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

采集模式：SIM (58、59、42)

■ 样品前处理

待测样品与 0.1 mol/L 的盐酸溶液 1+1 (V/V) 混合后，吸取 5 mL 到 20 mL 顶空瓶中，加入 5 mL 饱和氢氧化钠溶液后迅速封盖，在上述分析条件下进 GCMS 进行分析。

■ 结果与讨论

3.1 标样色谱图

标准溶液色谱图见图 1，各物质出峰时间详见表 1。

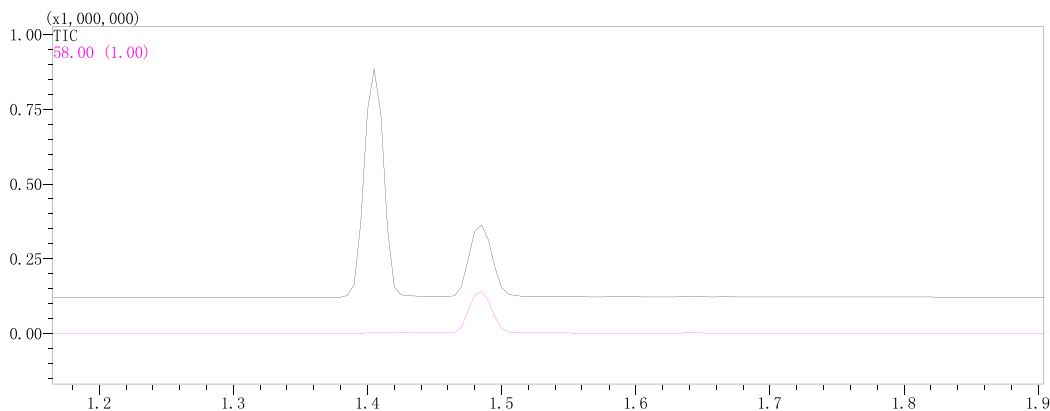


图 1 三甲胺标准溶液色谱图 (80 µg/L)

3.2 标准曲线及检出限

采用空白甲醇（不含三甲胺）与 0.1 mol/L 的盐酸溶液 1+1 (V/V) 混合后的溶液做为溶剂，分别配制浓度为 40、80、120、160、200 µg/L 的三甲胺标准溶液，吸取 5 mL 到 20 mL 顶空瓶，加入 5 mL 饱和氢氧化钠溶液后迅速封盖，上述分析条件下进行 GCMS 分析后，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，建立标准曲线，标准曲线见图 2，曲线的相关系数 R 为 0.9991，

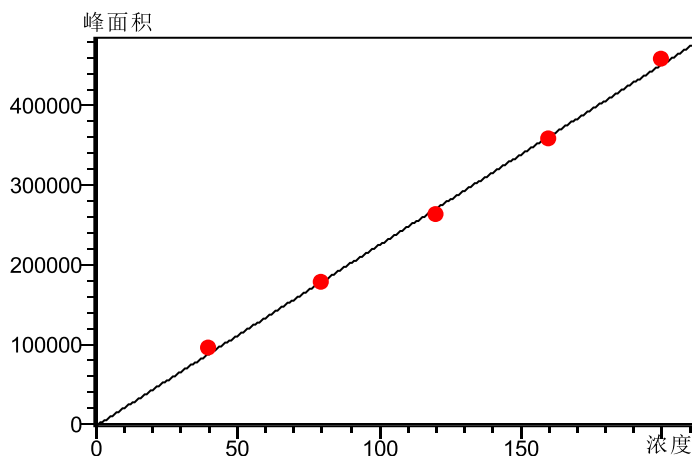


图 2 三甲胺的标准曲线

3.3 方法检出限、测定下限

按照《HJ168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》检出限及测定下限（4 倍检出限）的计算方法，对 40 和 80 µg/L 的标准样品重复进行 11 次，其方法检出限和测定下限结果见表 1 所示。

表 1 三甲胺的检出限及最低测定下限计算

平行次数	40 µg//L	80 µg//L
1	44.82	76.29
2	41.25	76.61
3	42.26	79.28
4	40.64	74.44
5	39.59	78.00
6	40.84	78.66
7	41.34	79.23
8	42.71	72.60
9	43.41	79.19
10	38.63	72.45
11	42.06	78.72
average	41.60	76.86
MD (µg//L)		6.14
测定下限 (mg/L)		24.57

从表 1 可以得出：三甲胺的最低检出限为 6.14 µg//L，其测定下限根据 4 倍检出限计算为 24.57 µg//L。

3.4 方法精密度、准确度测定

对三甲胺的精密度和准确度进行测定，精密度用相对标准偏差表示，准确度用相对误差表示，依次重复测定高、中、低三个含不同浓度的样品 12 次，结果见表 2 所示。

表 2 三甲胺测定精密度及准确度结果

No.	40 µg/L	120 µg/L	160 µg/L
1	44.82	112.53	159.31
2	41.25	118.31	164.77
3	42.26	118.40	154.20
4	40.64	122.13	155.61
5	39.59	118.84	160.95
6	40.84	116.36	160.32
7	41.34	114.41	158.42
8	42.71	119.92	153.94
9	43.41	125.59	159.86
10	38.63	122.53	152.98
11	42.06	117.27	163.84
12	47.30	123.52	165.75
平均值	42.07	119.15	159.16
相对误差 (%)	5.18	-0.71	-0.52
相对标准偏差 (%)	5.54	3.20	2.71

从表 1 可以看出，三甲胺的相对误差在各浓度内均小于 5.18%，相对标准偏差均小于 5.54%，表明方法有很好地精密度和准确度。

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合顶空进样分析工业用甲醇中痕量三甲胺含量的分析方法，在 40~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。在高、中、低不同浓度下，三甲胺的相对误差在各浓度内均小于 5.18%，相对标准偏差均小于 5.54%，表明该方法的精密度和准确度良好。该方法操作简单，定量数据准确可靠，分析周期短，是工业用甲醇中痕量三甲胺含量测定的理想方法。

岛津应用云

