

离子色谱法定量分析工业用甲醇中铵离子

LC-273

摘要: 本文采用岛津离子色谱仪 IC-16 建立了工业用甲醇中铵离子的定量方法。实验结果表明: 铵离子在 0.01~2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内, 采用二次曲线拟合建立校准曲线, 线性相关系数为 0.9999, 准确度为 97.7%~102.2%。将 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 对照品溶液重复进样 6 次, 色谱峰保留时间 RSD 为 0.023%, 峰面积 RSD 为 1.418%, 仪器精密密度良好。对工业甲醇进行铵离子加标实验, 加标量为 0.5、8、18 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 回收率为 99.3%~105.2%, 准确度高。此方法快速、准确、灵敏度高, 适合于工业用甲醇中铵离子的定量分析。

关键词: 离子色谱仪 工业用甲醇 铵离子

甲醇作为重要的化工原料应用于各种化工生产当中, 如甲醇制烯烃, 低温甲醇净化等。甲醇制烯烃工艺中, 如果甲醇中含有铵离子, 其会附着于催化剂表面, 引起催化剂中毒, 从而降低反应效率。煤制合成气工艺中, 采用低温甲醇净化工艺原料气中的酸性气体, 循环低温甲醇中的铵离子与硫化氢等酸性气反应形成结晶的硫铵颗粒, 其在吸收塔的顶部分解, 释放出的硫化氢又留存在工艺气中, 此外甲醇含有铵离子或铵离子含量超过工艺指标, 会影响甲醇对硫化氢吸收量,

都严重影响甲醇的脱硫效率, 进而造成后续合成工段的工艺气硫化氢超标。所以非常有必要检测并控制甲醇中铵离子的含量。

2021 年 8 月 20 日国家市场监督管理总局发布了 GB/T 40395-2021 《工业用甲醇中铵离子的测定 离子色谱法》, 并将于 2022 年 3 月 1 日实施。本文根据此标准, 采用岛津离子色谱仪 IC-16 建立了工业用甲醇中铵离子的定量方法, 此方法灵敏度高、分析时间短, 能快速准确完成工业用甲醇中铵离子的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

本文使用岛津 IC-16 离子色谱仪, 配置信息如下:

系统控制器: CBM-20Alite

自动进样器: SIL-16i

柱温箱: CTO-20A

输液泵: LC-16i

脱气机: DGU-20A

抑制器: SHY-C-5

电导检测器: CDD-10A vp

色谱工作站: LabSolutions LC Version 5.99

1.2 分析条件

色谱柱: Shim-pack IC-C4 色谱柱, 150 mm \times 4.6 mm I.D. 7 μm

P/N: 228-41616-91, 岛津 (上海) 实验器材有限公司

流动相: 2 mmol/L 甲烷磺酸水溶液

流速: 1 mL/min

柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$

进样体积: 50 μL

洗脱方式: 等度洗脱

抑制器电流: 6 mA

■ 对照品配制与样品前处理

对照品溶液的制备: 取适量铵离子储备液 (1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 用超纯水稀释成 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 系列浓度的标准曲线溶液。

供试品溶液的制备: 参考标准 GB/T 40395-2021, 取适量工业用甲醇, 用超纯水稀释 10 倍, 经 C18 预处理小柱净化后上机。

■ 结果与讨论

3.1 色谱图

按照 1.2 中分析条件对铵离子进行测定，校准曲线最低点 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 对照品溶液色谱图如图 1 所示，信噪比为 27。

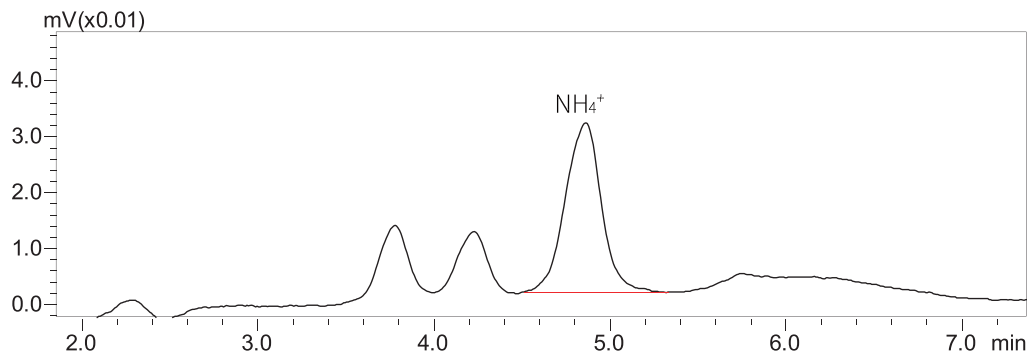


图 1 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铵离子溶液色谱图

3.2 线性实验

按照 1.2 分析条件测定系列对照品溶液，参照标准 GB/T 40395-2021 《工业用甲醇中铵离子的测定 离子色谱法》，以浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，进行二次曲线拟合，得到校准曲线及相关信息如图 2 所示。

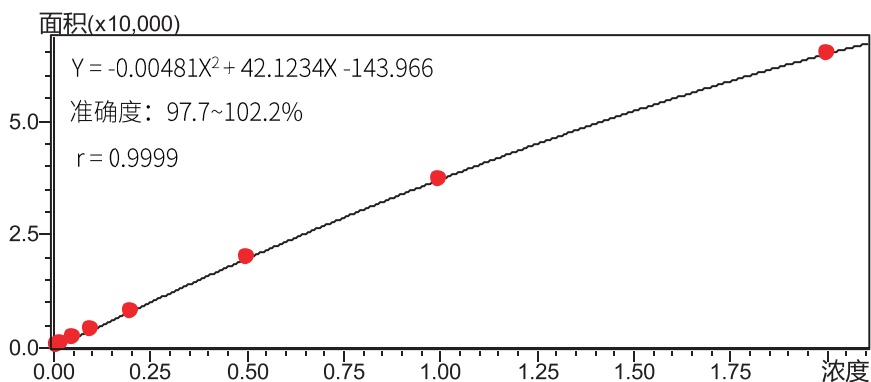


图 2 铵离子校准曲线及相关信息

3.3 精密度实验

按照 1.2 分析条件，取 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 对照品溶液重复分析 6 次，计算保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD)，以评价系统的重复性。结果表明：铵离子保留时间 RSD 为 0.023%，峰面积 RSD 为 1.418%，系统精密度良好，色谱图如图 3 所示。

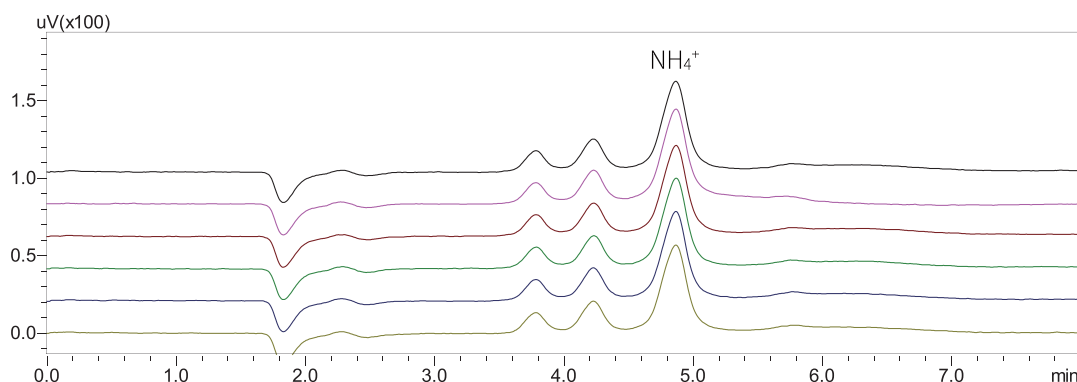


图3 对照品溶液 (0.02 µg/mL) 重复进样色谱图 (n=6)

3.4 样品测定及加标回收率实验

按照 2 中样品处理方法, 对某品牌工业用甲醇进行分析, 样品中未检出铵根离子。对样品进行加标实验, 加标量为 0.5、8、18 µg/mL, 按照 2 中方法进行样品处理, 重复实验 3 次, 回收率结果见表 1。

表 3 精密度实验结果 (n=6)

No.	添加浓度 (µg/mL)	平均测试浓度 (µg/mL)	平均回收率 (%)	RSD(%) (n=3)
1	0.5	0.526	105.2	0.701
2	8	7.949	99.3	0.840
3	18	18.102	100.5	0.551

■ 结论

本文采用岛津离子色谱仪 IC-16 建立了工业用甲醇中铵离子的定量方法。此方法快速、准确、灵敏度高, 适合于工业用甲醇中铵离子的定量分析。

岛津应用云

