

气相色谱法测定甲醇中微量水含量

GC-300

摘要： 本文利用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪，配置了热导检测器（TCD），建立了一种分析甲醇中微量水（小于 50 mg/kg）的方法。该方法分析时间短，一次分析仅需 1.5 min，方法稳定且灵敏度高，连续三次测定的峰面积重复性 RSD 为 0.72%，检测限可达 0.65 mg/kg，方法简单易操作，可用于甲醇等化工产品的分析。

关键词： 气相色谱仪 甲醇 水 热导检测器

技术特点：

- ❖ 气相色谱法分析甲醇中微量水，速度快，1.5 min 完成一次样品分析。
- ❖ 岛津 GC-2010 Pro 搭配 TCD 检测器，灵敏度高，微量水检测限 0.65 mg/kg。

甲醇为无色澄清液体，不仅是一种性能优良的溶剂和燃料，更是重要的有机化工原料，可用于生产甲醛、甲胺、二甲醚、乙醇、醋酸、氯甲烷、甲基叔丁基醚、硫酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、丙烯酸甲酯、烯烃等多种其他化工产品。

国家标准《工业用甲醇》(GB 338-2011)对用煤、天然气、石油等为原料合成的甲醇中各项指标进行了规定，其中对水含量要求为优等品 $\leq 0.10\text{w}\%$ ，一等品 $\leq 0.15\text{w}\%$ ，合格品 $\leq 0.20\text{w}\%$ 。当甲醇作为下游有机合成的原材料时，为降低工艺能耗和延长催化剂寿命，其生产原料水含量控制指标要求更高，甚至不超过 10~50 mg/kg，因此，甲醇中微量水含量

的准确分析非常重要。

国家标准《化工产品中水含量的测定 气相色谱法》(GB/T 2366-2008)中使用填充柱进行分析，适用于含水量范围 0.003%-1.0% 的多种化工产品；宁夏化学测试协会发布的团体标准《甲醇中水含量的测定 气相色谱法》(T/NAIA 014-2020)使用了毛细管柱，适用于甲醇中含水量 0.002%-10.0% 的样品测定。

本文采用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪，搭配 TCD 检测器，建立了甲醇产品中微量水（小于 50 mg/kg）的快速分析测定方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Pro 气相色谱仪（TCD 检测器）

1.2 测定原理

甲醇液体样品经液体自动进样器注入气相色谱分流进样口瞬间气化，气化后的样品被载气带入 Rt-U-BOND 毛细色谱柱进行分离，样品中的空气、水、甲醇、乙醇等组分先后流出色谱柱并由 TCD 检测，使用外标法进行定量。

1.3 分析条件

色 谱 柱	: Rt-U-BOND PLOT 30 m×0.32 mm×10 μm	进 样 量	: 1 μL
柱 箱 温 度	: 恒温 100 $^{\circ}\text{C}$	TCD 温 度	: 105 $^{\circ}\text{C}$
SPL 温 度	: 250 $^{\circ}\text{C}$	电 流	: 100 mA
分 流 比	: 10	TCD 尾 吹	: He, 8 mL/min
载 气	: He (纯度 $\geq 99.999\%$)		
载气控制方式	: 恒压, 200 kPa		

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

自配标准溶液时要求无水甲醇需要经过蒸馏、分子筛吸附等复杂脱水手段才能使用，且在配置标准溶液过程中须尽量避免环境空气中水分干扰，包括与甲醇接触的器具充分干燥处理。常规实验条件下人工配置对本实验测定的 50 mg/kg 以下的微量及痕量水分无法确保结果正确性。市售水标准溶液基质不同，且水含量较高，不利于考察方法。

因此，本实验采用 3 个成品甲醇，使用卡尔费休库仑法进行多次测量获得的平均值，作为三个微量水含量工作标准溶液的定值参考，其浓度分别是 44.3 mg/kg, 31.1 mg/kg, 28.7 mg/kg。

2.2 样品制备

将测试样品快速转移入干燥过的色谱样品瓶中，注意转移前需要充分干燥移液器和样品瓶并用标样多次润洗。

■ 结果与讨论

3.1 标准物质的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析 2.1 的标准样品，标准物质组分的色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 1 中。

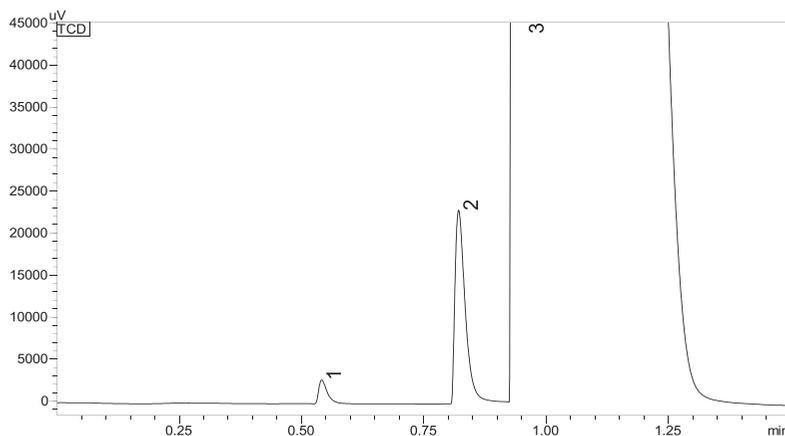


图 1 标准物质色谱图

表 1 标准物质各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	空气	Air	/	0.542
2	水	Water	7732-18-5	0.822
3	甲醇	Methanol	67-56-1	0.956

3.2 标准曲线、重复性和检出限

分别使用 2.1 中的甲醇中水含量为 44.3 mg/kg, 31.1 mg/kg, 28.7 mg/kg 的标准样品进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线如图 2 所示，线性相关系数列于表 2；以最低浓度 28.7 mg/kg 的标样连续进样 3 次，计算检出限 (S/N=3) 并测试重复性 RSD 值，数据如表 2 所示。

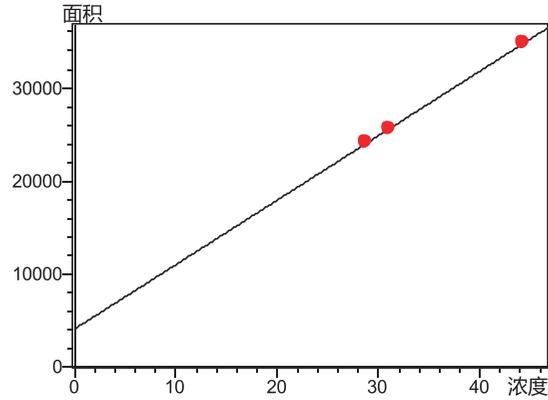


图 2 甲醇中水标准曲线

表 2 甲醇中水峰面积重复性 RSD% (n=3)、检出限与线性相关系数

组分名称	峰面积 RSD (%)	检出限 (mg/kg)	相关系数 (R)
水	0.72	0.65	0.9997

3.3 样品测试

使用上述条件建立的分析方法，测试 2.2 制备的一个样品，分离色谱图如图 3，3 次重复测定结果平均值及 RSD 列于表 3。

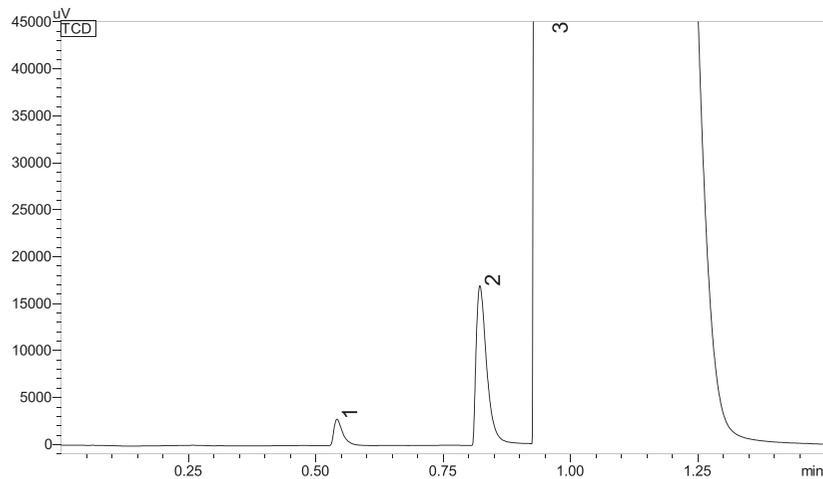


图 3 待测样品谱图

表 3 实际样品连续测定三次结果

No.	组分名称	峰面积 RSD %	平均浓度 (mg/kg)
2	水	0.12	30.54

此样品的分析结果，与卡尔费休法测定的水含量 30.46 mg/kg 标准值相比，其结果相对偏差为 0.26%，满足要求。

■ 结论

本文采用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪，建立了 TCD 分析甲醇中微量水（小于 50 mg/kg）的测定方法。该方法完成一次甲醇中水含量的分析时间 1.5 分钟，检测限可达 0.65 mg/kg；方法操作简单，灵敏度高，重复性好，适合于生产企业和用户对工业级甲醇和试剂级甲醇产品的水含量快速检测。