

# 离子色谱法测定乙烯中微量氨

朱亚民 姚卫华 杨玲洁

(上海赛科石油化工有限责任公司, 上海 201507)

**摘要** 用稀硫酸吸收, 离子色谱法测定乙烯中微量的氨, 对吸收瓶、吸收溶液的浓度进行选择, 同时对方法的吸收效率、加标回收率、检出限、精密度进行测试。该方法快速、简便, 不需要复杂的样品前处理, 完成一次测定只需 16 min。该方法检出限为 0.003 mg/L, 当采样体积为 100 L 时, 最低检出浓度为 0.003 mg/m<sup>3</sup>。样品测定结果的相对标准偏差为 2.8% ( $n=4$ ), 加标回收率为 93.8% ~ 109%。

**关键词** 氨 阳离子检测 离子色谱法 乙烯

作为苯乙烯生产原料的乙烯, 在加工生产过程中往往会产生微量的碱性氮, 而乙烯中的碱性氮其主要成分是氨。碱性氮会使苯乙烯加工过程中使用的酸性催化剂中毒, 所以必须将乙烯中微量的碱性氮脱除, 并严格控制进入装置的乙烯中碱性氮的浓度。离子色谱法自 20 世纪 70 年代问世以来, 因具有前处理简单、操作方便、可同时测定、分析时间短等优点, 而广泛地应用于医药、食品、环境科学和水质分析等领域中<sup>[1~3]</sup>。ASTM 方法<sup>[4]</sup>采用硫酸 - 丙酮溶液低温冷凝吸收气体中的碱性氮, 用凯氏定氮仪定量测定, 该方法的灵敏度低(检测下限为 0.1 μg/g), 操作繁琐, 需要特殊的设备。通常用测定乙烯中的总氮含量来代表其中碱性氮的含量, 针对性不强, 同时测试方法的差异可能导致不同的结果。笔者测定乙烯中的氨含量用来代表其中的碱性氮含量, 这种方法更具有代表性。相对于测定气体中氨的传统方法——纳氏试剂分光光度法<sup>[5]</sup>, 离子色谱法具有快速、灵敏、准确、无毒的优点, 用离子色谱法测定气体中的氨已有报道<sup>[6,7]</sup>, 但用于乙烯中微量氨的测定尚未见文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪: Dionex ICS90 型离子色谱仪, 配 DS5 电导池、AS40 自动进样器和 Chromeleon 色谱工作站, 美国戴安公司;

气体采样器: LG - 5 型液态烃闪蒸气化取样器(大庆日上仪器制造有限公司)或 TH - 110B 型大气采样器(武汉天虹智能仪表厂);

吸收液: 20 mmol/L 硫酸(优级纯)溶液;

6 种阳离子混合标准储备液: Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 阳离子混合标准溶液, 美国戴安公司;

实验用水为经过 Milli - Q 超纯净水系统净化的二次去离子水, 电阻率为 18.2 MΩ · cm。

### 1.2 色谱条件

阳离子分离柱: IonPac CS12A 型, 250 mm × 4 mm; 阳离子保护柱: IonPac CG12A, 50 mm × 4 mm; CMMS III 4 mm 抑制剂; 淋洗液: 20 mmol/L 甲烷磺酸溶液; 淋洗液流速: 1.0 mL/min; 进样体积: 200 μL;

### 1.3 实验方法

将带有流量计的气体采样泵和装有 50 mL 吸收液的两个鼓泡式大气吸收瓶串接在乙烯气体管路中, 以 0.5 L/min 的流量采集样品 3 ~ 4 h。气体连接管采用聚四氟乙烯材料或不锈钢材料。在吸收瓶上贴好标签, 同时记录采样编号、采样地点、日期、时间、气体温度及采集样品的流量、时间。吸收结束后, 迅速将样品送至实验室进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淋洗条件

本实验采用 IonPac CS12A 阳离子交换分离柱, 该柱的离子交换功能基是弱酸性的羧基和膦酸基, 用甲烷磺酸溶液作淋洗液即可实现一次进样同时分离一价和二价阳离子<sup>[3]</sup>。Na<sup>+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在 IonPac CS12A 阳离子交换分离柱上的保留时间比较接近, 当样品中的 Na<sup>+</sup> 含量较高时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 色谱峰就会被 Na<sup>+</sup> 色谱峰的严重拖尾所掩盖, 从而无法准确定量, 故而 IonPac CS12A 阳离子交换分离柱不宜用于分析高钠低铵的样品。因为样品中的 Na<sup>+</sup> 会干扰 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的测定, 所以需要考虑排除钠离子的干扰。改变淋洗液的组成对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 的分离效果及洗脱时间影响很大。在淋洗液流速固定的情况下, 持续

增大甲烷磺酸溶液的浓度,会使  $\text{NH}_4^+$  的分离度降低。一般情况下,分离度大于 1.5 时即可认为两色谱峰已完全分开,实现更大的分离度会延长分析时间。本实验中  $\text{NH}_4^+$  的响应信号小于  $\text{Na}^+$  的响应信号,因而需要较大的分离度。当样品中同时含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子时,综合考虑分析时间和分离度,选择 0.020 mol/L 甲烷磺酸溶液作淋洗液,完成一次测定需要 16 min, 分析时间、 $\text{Na}^+$  与  $\text{NH}_4^+$  的分离效果都比较合适,故实验选择 0.020 mol/L 甲烷磺酸溶液作淋洗液。

## 2.2 阳离子混合标准溶液的色谱图

在选定的色谱条件下,6 种阳离子混合标准溶液的色谱图如图 1 所示。由图 1 可知,样品分析时间为 16 min,  $\text{NH}_4^+$  的保留时间为 5.07 min。

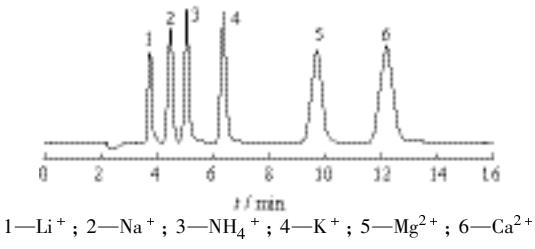


图 1 阳离子混合标准溶液的色谱图

## 2.3 吸收瓶的选择

采集乙烯中的氨,可以采用玻璃筛板气体吸收瓶、单孔鼓泡式气体吸收瓶或多孔鼓泡式气体吸收瓶。有文献报道采用滤膜捕集气体中的氨<sup>[7]</sup>或低温冷凝法吸收气体中的氨<sup>[4]</sup>。滤膜采集气体和低温冷凝吸收气体操作较为繁琐,笔者采用液体吸收法进行气体的采集。固定气体采集流速为 0.5 L/min, 在气路中串接两个吸收瓶采集乙烯中的氨。玻璃筛板气体吸收瓶的吸收效率较高,但由于气体样品中氨的含量较低,经过长时间的采样吸收,玻璃筛板中的钠会较多溶出到酸性吸收液中,造成样品中  $\text{Na}^+$  的含量较高,导致对  $\text{NH}_4^+$  测定的干扰。单孔鼓泡式气体吸收瓶的吸收效率较低,只有 50% 左右。多孔鼓泡式气体吸收瓶兼具上述两种吸收瓶的优点,吸收效率可以达到 75% 以上,并且可以避免  $\text{Na}^+$  色谱峰对  $\text{NH}_4^+$  色谱峰的干扰。图 2 为多孔鼓泡式吸收瓶采集样品的色谱图。

## 2.4 酸浓度对吸收效率的影响

IonPac CS12A 柱的离子交换功能基是弱酸性的,因此不适于强酸性样品的测试,但由于柱容量较高,因此可以将浓度高达 50 mmol/L 的氢离子样品直接进样<sup>[3]</sup>。分别配制 10、20、30、40、50 mmol/L 硫

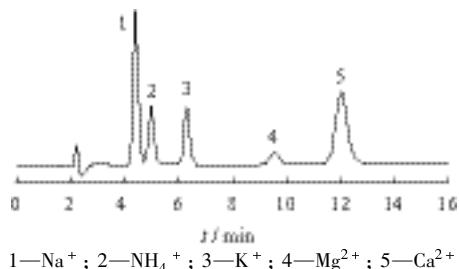


图 2 多孔鼓泡式吸收瓶采集样品的色谱图

酸溶液作吸收液,在采样气路中串接两个吸收瓶,用以吸收乙烯中的氨。吸收结束后,将两个吸收瓶中的吸收液分别定容后测定  $\text{NH}_4^+$  的浓度,计算吸收效率。测定结果表明,吸收液硫酸的浓度在 10 mmol/L 以上时,随着吸收液中硫酸浓度的增加,吸收效率逐渐增大。但由于乙烯中氨的含量很低,通常在 ng/g 数量级,吸收液的浓度增加到一定程度后吸收效率提高不明显,另外,随着酸浓度的增大,样品的色谱峰形变差,测量准确度降低,因此宜选择 20 mmol/L 的硫酸溶液作为吸收液。

## 2.5 线性方程与检出限

IonPac CS12A 柱的柱容量很高,用于测定  $\text{NH}_4^+$  的线性范围很宽(0.05 ~ 40 mg/L)。有文献报道<sup>[8]</sup>,抑制电导检测条件下分析物的线性范围通常都较宽,然而对于在抑制器中可形成弱酸或弱碱的分析物,色谱峰面积或峰高对分析物含量的响应会偏离线性。 $\text{NH}_4^+$  在抑制器中形成弱碱,其离解变化会导致峰面积或峰高对  $\text{NH}_4^+$  含量的响应偏离线性。同时由于弱酸、弱碱的离解与温度相关,为保证良好的重现性,离子色谱仪应在恒温的环境中工作。利用阳离子混合标准溶液配制标准工作溶液,绘制标准曲线。 $\text{NH}_4^+$  的浓度  $c$  在 0.05 ~ 40 mg/L 内与峰面积  $A$  呈良好的线性关系,线性方程为:  $A = 1.0865c + 0.1558$ , 相关系数  $r = 0.993$ 。以信噪比 3 计算, $\text{NH}_4^+$  的检出限为 0.003 mg/L。

## 2.6 方法的精密度

对 0.67 mg/L  $\text{NH}_4^+$  标准样品溶液进行测试,将同一样品重复进样 4 次,测定结果列于表 1。对乙烯样品进行重复测定,测定结果列于表 2。由表 1、表 2 可知,本分析方法具有较高的测量精密度。

## 2.7 方法的准确度

按照实际样品含量的 0.5、1.0、2.0 倍进行样品加标回收试验,试验结果列于表 3。由表 3 可知,  $\text{NH}_4^+$  的加标回收率为 93.8% ~ 109%, 表明本方法的准确度较高。

表1 标准样品测定结果

样品	保留时间/min	色谱峰面积/ $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	色谱峰高/ $\mu\text{S}$	塔板数
1#	5.097	1.7449	8.1687	4313
2#	5.077	1.7459	8.1725	4279
3#	5.071	1.7438	8.1946	4307
4#	5.112	1.7588	8.1869	4326
平均值	5.089	1.7484	8.1807	4306
RSD/%	0.37	0.40	0.15	0.46

表2 样品精密度试验结果

样品	测定值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 标准样品	672	672	671	678	673	0.5%
乙烯样品	38.54	37.68	37.67	36.02	37.48	2.8%

表3 样品加标回收试验结果( $n=4$ )

样品测定值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	加标量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测定总量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%	RSD/%
0.080	0.040	0.1175	93.8	4.5
0.080	0.080	0.1630	104	2.2
0.080	0.160	0.2542	109	1.5

### 3 结论

利用离子色谱法测定乙烯中微量的氨,灵敏度

高,测定结果较准确,适用于干扰离子可以忽略的场合。

### 参考文献

- 朱岩. 离子色谱原理与应用. 杭州:浙江大学出版社,2002. 133
- 李玉珊,卢佩章. 离子色谱法及其应用. 第五次全国色谱学术报告会论文集. 成都:中国化学会, 1985. 5
- 牟世芬,刘克纳. 离子色谱方法及应用. 北京:化学工业出版社, 2000. 107
- UOP Method 315 - 59 Basic Nitrogen Gases by Low Temperature Acid Scrubbing.
- GB/T 14668 - 1993 空气质量 氨的测定——纳氏试剂比色法.
- 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气与废气监测分析方法. 第4版. 北京:中国环境科学出版社, 2003. 169
- 郑波. 离子色谱法测定大气中氨及低级脂肪胺. 石化技术, 1998, 5 (2):108
- Thomas D H, Rey M, Jackson P E. Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column. Journal of Chromatography A, 2002, 956:181

## DETERMINATION OF AMMONIA IN ETHYLENE BY ION CHROMATOGRAPHY

Zhu Yamin, Yao Weihua, Yang Lingjie

(Shanghai SECCO Petrochemical Limited Company, Shanghai 201507, China)

**ABSTRACT** Sulfuric acid used as the absorbing solution, ammonia in ethylene was determined by ion chromatography. Comparing with the other methods, such as photometric method, titration method and selective electrode method, this method could be operated simply without complicated pretreatment for samples. IonPac CS12A separation column and IonPac CG12A protection column were used in the test. The mobile phase composed of 20 mmol/L MSA solution was used at a flow rate of 1.0 mL/min. Linear relationship was found in the range of 0.05~40 mg/L with the correlation coefficient of 0.993. Detection limit was 0.003 mg/L for ammonia. When sampling volume was 100 L, the limit concentration for the determination was 0.003 mg/m<sup>3</sup>. The relative standard deviation was 2.8% ( $n=4$ ), and the recoveries of samples were 93.8%~109%.

**KEYWORDS** ion chromatographic, cation detection, ammonia, ethylene

## 欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

### 《化学分析计量》读者查询广告资料服务卡

No \_\_\_\_\_

读者姓名\_\_\_\_\_ 单位\_\_\_\_\_

通讯地址\_\_\_\_\_ 电话\_\_\_\_\_ 邮政编码\_\_\_\_\_

欲获得《化学分析计量》\_\_\_\_\_ 年第\_\_\_\_\_ 期第\_\_\_\_\_ 页\_\_\_\_\_

广告中有关\_\_\_\_\_ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市108信箱杂志社

邮政编码:250031