

文章编号: 0254-5357(2009)02-0131-03

离子色谱法检测二次精盐水中的痕量铵

郑洪国^{1,2}, 朱邻峰³, 肖 云³, 刘 肖¹, 梁立娜¹, 蔡亚岐^{2*}

(1. 戴安中国有限公司应用技术研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 重庆天原化工有限公司, 重庆 408017;)

摘要: 建立了利用分离-抑制型电导检测离子色谱法测定 30% 二次精盐水中痕量铵的方法。以高容量 IonPac CS16 阳离子交换分离柱分离, 甲烷磺酸淋洗液一步梯度洗脱, 抑制型电导检测。对铵离子检测方法的线性范围为 5 ~ 100 $\mu\text{g/L}$, 相关系数为 0.9995, 铵的检出限 ($S/N=3$) 为 1.9 $\mu\text{g/L}$ 。方法成功用于二次精盐水中痕量铵的检测。对样品进行加标回收试验, 回收率为 88% ~ 107%。样品只需简单稀释、过滤后即可直接进样分析。方法操作简单、选择性好、灵敏度高。

关键词: 离子色谱法; 痕量铵; 二次精盐水; 氯碱工业

中图分类号: O657.75; O613.61 **文献标识码:** A

Determination of Trace Ammonium in Secondary Refined Brine by Ion Chromatography

ZHENG Hong-guo^{1,2}, ZHU Lin-feng³, XIAO Yun³, LIU Xiao¹, LIANG Li-na¹, CAI Ya-qi^{2*}

(1. Dionex Corporation China, Application and Research Center, Beijing 100085, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3. Chongqing Tianyuan Chemical Co., Ltd, Chongqing 408017, China)

Abstract: A new method was developed for determination of ammonium in secondary refined brine by ion-chromatography separation and suppressed conductivity detection. The ammonium had a good resolution with sodium in the brine on IonPac CS16 column using MSA as gradient eluent. The detection limit of amine was 1.9 $\mu\text{g/L}$ with linear correlation coefficient of 0.9995 in the range of 5 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ of ammonium. The spiked recoveries were 88% ~ 107%. The secondary refined brine samples were pretreated through dilution and filtration before injection. The method provides good sensitivity and selectivity, easy operation and has been successfully used in measuring the ammonium in secondary refined brine in chlor-alkali industry.

Key words: ion chromatography; trace ammonium; secondary refined brine; chlor-alkali industry

氯碱工业是电解饱和食盐水溶液生产烧碱、氯气、氢气以及由此产生的一系列氯产品(如盐酸、高氯酸钾、氯化橡胶等)的生产过程,该过程常以

海盐、矿盐和湖盐为固体原盐^[1]。为保障安全生产,提高生产质量,在直接电解之前需要对原盐进行精制;但是在精制过程中不能将其中一种潜在危

收稿日期: 2008-09-04; 修订日期: 2008-11-14

基金项目: 国家 863 重大课题项目资助(2007AA06A407); 国家自然科学基金项目资助(20621703, 20877079)

作者简介: 郑洪国(1985-),男,四川凉山人,工程师,主要从事离子色谱应用方面的研究。

E-mail: zhengzhuai2008@163.com。

通讯作者: 蔡亚岐(1964-),男,研究员,博士研究生导师,研究方向为纳米材料及环境前处理技术。

E-mail: caiyaqi@cees.ac.cn。

险物——铵彻底去除。二次精盐水中高浓度的铵会与电解生产液氯过程中产生的氯气反应生成极易爆炸的物质——三氯化氮^[2],给氯碱生产造成重大事故隐患。国内几家氯碱厂曾发生过三氯化氮爆炸的事故,不仅给企业造成重大财产损失,同时也引起氯气泄漏,造成严重的环境污染。

盐水是氯碱工业生产过程中铵的一个主要来源,所以降低氯碱工业生产中盐水的含铵量,切断三氯化氮生成的原料供应,对避免或减少三氯化氮的生成是必要的^[3-8]。从大多数厂家的生产工艺^[9-10]不难看出,只要注意盐水的二次精制工作即可避免安全事故的发生。目前各氯碱生产厂家已经对盐水精制工艺进行了较大程度的改进^[11-14],对30%二次精盐水的质量提出了更高的要求——无机铵的浓度必须小于1 mg/L(即 Na^+ 和 NH_4^+ 的浓度比大于120000:1)^[15-16]。氯碱工业中 NH_4^+ 的测定均采用文献[17-18]的方法,即在碱性条件下将无机铵蒸馏出来,再与钠氏试剂进行络合反应,最后进行比色法检测。该方法较为繁琐、费时,且检测结果容易受操作过程的影响。寻求一种更准确、更快速且更简单地检测二次精盐水中铵含量的方法成为各氯碱生产厂家的迫切需求。

本文采用高容量阳离子交换分离柱 IonPac CS16 及其保护柱分离高浓度的 Na^+ 和痕量的 NH_4^+ ,抑制型电导进行检测,只需将样品进行简单稀释、过滤后即可直接进样分析,在35 min之内即可完成二次精盐水中痕量铵的检测工作,最大程度地减小了实验操作误差,可满足检测需要。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

ICS-2000 离子色谱仪(带淋洗液自动发生装置,美国 Dionex 公司),IonPac CS16 分析柱,IonPac CG16 保护柱,CSRS ULTRA II(4 mm)阳离子抑制器,Chromeleon 6.8 色谱工作站。0.22 μm 尼龙膜(购自 Agela Technologies 公司)。

NH_4^+ 标准储备溶液 100 mg/L(购自国家标准物质中心)。实验均使用电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水(Millipore 纯水机纯化)。

1.2 色谱条件

甲烷磺酸(MSA)淋洗液:10 mmol/L MSA,0~25 min;10~40 mmol/L,25~25.1 min;40 mmol/L,25.1~35 min;10~40 mmol/L,35~35.1 min。柱温40℃。CSRS ULTRA II(4 mm)外接水模式抑

制。淋洗液流速为 1.0 mL/min。100 μL 定量环。

1.3 样品前处理

将二次精盐水样稀释 100 倍,经 0.22 μm 尼龙膜过滤后即可进样检测。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

IonPac CS12A 色谱柱是离子色谱法分析阳离子常用的阳离子交换分离柱。实验采用该色谱柱分离检测盐水样品,发现 Na^+ 的色谱峰几乎将 NH_4^+ 的色谱峰完全掩盖,将盐水样品进一步稀释,导致痕量 NH_4^+ 的检出更加困难。IonPac CS16 阳离子交换柱是大容量色谱柱,其容量高达 8.4 meq/柱,是 IonPac CS12A 柱容量(2.8 meq/柱)的 3 倍,所以 CS16 能承受更高离子浓度的样品直接进样。实验证明,选择高容量的 CS16 色谱柱,既能保证高浓度 Na^+ 和痕量 NH_4^+ 的分离,又避免了将样品稀释较大倍数后产生误差,完全满足检测需要。

考虑到温度对阳离子交换的影响较为明显,实验选择不同温度下在 CS16 色谱柱上分离 Na^+ 和 NH_4^+ 。30℃时,CS16 色谱柱上各离子峰普遍存在拖尾现象, Na^+ 和 NH_4^+ 的峰形较差,分离度也较差,对定量工作造成一定程度的干扰;40℃时, Na^+ 和 NH_4^+ 的保留时间与 30℃时基本一致,但拖尾现象基本得到消除,峰形和分离度改善较大;50℃时, Na^+ 和 NH_4^+ 的保留时间较 40℃提前,分离度小幅降低,勉强完成 Na^+ 和 NH_4^+ 的分离;当温度升高至 60℃时, Na^+ 和 NH_4^+ 的保留时间提前约 3 min,高浓度的 Na^+ 严重干扰痕量 NH_4^+ 的检出。因此,本文选择 40℃为 Na^+ 和 NH_4^+ 分离的实验温度。

通过调整梯度程序优化分离度,在保证 Na^+ 和 NH_4^+ 分离的基础上尽可能缩短样品分析时间,最终确定以 10 mmol/L MSA 为淋洗液,21 min 即可将 NH_4^+ 洗脱。实际盐水样品的离子色谱图见图 1。

2.2 重现性和线性

在工作车间取盐水样品,平行处理 10 份,在选定的色谱条件下进行分析, Na^+ 和 NH_4^+ 分离较好, NH_4^+ 的峰面积、保留时间、峰高的相对标准偏差(RSD)依次为 4.27%、0.28%、3.91%,均低于 5%。选择一个样品重复 7 次进样, NH_4^+ 的峰面积、保留时间和峰高的相对标准偏差(RSD)分别为 3.52%、0.17%、4.05%。

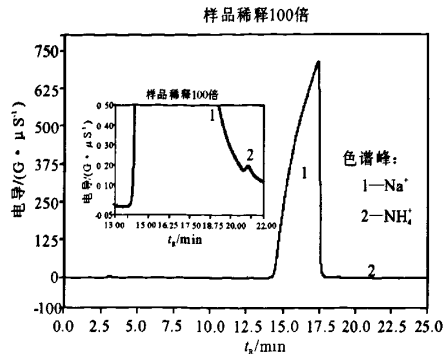


图1 30%二次精盐水样品稀释100倍后的分离色谱图
Fig.1 Chromatogram of ammonium in secondary refined brine treated with 100 multiple dilution

在某盐水样品中加入适宜浓度范围的 NH_4^+ 标准溶液制作标准曲线,线性良好,其中 NH_4^+ 的线性范围为 $5\sim100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。以 NH_4^+ 的峰面积对其浓度作图得到线性方程: $Y=0.9472X+0.0094$,相关系数为 0.9995 。

2.3 灵敏度

在本实验条件下,基线噪声约为 0.5 nS ,含有 1.0 mg/L NH_4^+ 的30%盐水稀释100倍后进样检测出 NH_4^+ 的峰高为 7.89 nS ,根据3倍基线噪声计算得到方法检出限为 $1.9\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

2.4 实际样品检测及加标回收试验

由于精盐水中 Na^+ 和 NH_4^+ 的浓度差非常大(Na^+ 与 NH_4^+ 浓度比 $>120000:1$), NH_4^+ 的含量一般小于 2 mg/L ,如果样品不经过稀释,则 NH_4^+ 的色谱峰会被 Na^+ 的色谱峰直接掩盖;如果稀释倍数过大,则 NH_4^+ 的检出会变得非常困难。综合考虑色谱柱容量、基体的影响以及样品中铵盐的含量等因素,最终确定将盐水样品稀释100倍,并以 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 尼龙膜过滤后即可进样检测。

随机采集盐水样品10余份,进行加标回收试验,所有样品中的 NH_4^+ 含量均未超标^[15-16];加标回收率为 $85\%\sim110\%$ 。部分实际盐水样品检测结果见表1。

3 结语

采用建立的离子色谱法检测二次精盐水中的痕量铵,操作简单,无需繁琐的前处理,约 0.5 h 即可完成一个样品分析。方法重现性好,结果可靠,可用于快速监测二次精盐水的质量。采用高容量阳离子交换色谱柱可避免色谱柱过载,还可降低样品基体干扰。

表1 实际盐水样品稀释100倍后检测及加标回收试验
Table 1 Analytical results of ammonium in secondary refined brines treated with 100 multiple dilution and standard addition recovery test

样品 编号	$\rho(\text{NH}_4^+)/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			回收率 R/%
	样品本底检测值	加标量	加标后测定值	
1 [#]	7.6	10	18.1	105
2 [#]	8.3	10	17.9	96
3 [#]	5.7	10	16.4	107
4 [#]	9.8	10	19.3	95
5 [#]	5.2	10	14.0	88

4 参考文献

[1] 张爱华.我国氯碱工业的现状和发展[J].石油化工技术经济,2004,20(2):40-49.
[2] 孙勤,曾少行.精盐水质对氯碱生产的影响及对策[J].氯碱工业,2000(12):7-10.
[3] 陈传金,邵文祖.氯碱生产中氯化钾盐水除氨的探讨[J].无机盐工业,2008,40(9):39-41.
[4] 王正新.三氯化氮危险性的探讨[J].中国氯碱,2006(7):35-36.
[5] 张林,缪勇.铵、三氯化氮在氯碱生产系统中分布的调查与分析[J].氯碱工业,2005(12):34-36.
[6] 李念国.我厂三氯化氮爆炸事故的原因及整改措施[J].氯碱工业,1994(12):37-38.
[7] 赵忠福,郭玉萍.氯系统发生爆炸事故分析[J].碱工业,1994(11):28-29.
[8] 李国斌.三氯化氮的性质、来源、检测及消除方法[J].氯碱工业,1986(2):46-51.
[9] 费红丽.国内氯碱行业盐水精制工艺状况(2000—2003年)调查报告[J].氯碱工业,2005(2):10-16.
[10] 费红丽.国内氯碱行业盐水精制工艺状况(2000—2003年)调查报告(续完)[J].氯碱工业,2005(3):4-14.
[11] 刘立初.氯碱一次盐水生产技术浅析[J].氯碱工业,2008,44(2):7-11.
[12] 王香爱,李忠军.氯碱盐水生产过程的技术改进及效果[J].氯碱工业,2007(12):11-12,35.
[13] 王恒忠.使用聚丙烯酸钠提高精盐水质试验总结[J].氯碱工业,1990(7):5-8.
[14] 李英,黄大利.提高精制盐水质量的措施及改进[J].贵州化工,2004,29(2):42-43,55.
[15] 刘旺,孙占瑞.三氯化氮的危害、监控及预防措施[J].氯碱工业,2007(增刊):43.
[16] 王鸿畴.氯碱生产中三氯化氮的生成及其防治措施[J].云南化工,2004,31(4):38-39,49.
[17] 邓蓉.氯碱原料盐水中无机铵含量的测定[J].齐鲁石油化工,2005,33(2):162-164.
[18] 姜新其.分光光度法测定盐水中的氨[J].当代化工,2004,33(1):60-62.