

直接进样测定车用尿素溶液中微量钾

陆克平

(中国石油化工股份有限公司安庆分公司检验中心, 安徽 安庆 246002)

摘要:采用离子色谱法直接进样分析了车用尿素溶液中微量钾离子, 常规色谱柱不能满足要求, 选用 Metrosep C3-250 色谱柱, 5 mmol/L 硝酸为淋洗液, 非抑制电导模式和选择 IonPac CS17 色谱柱, 甲烷磺酸为淋洗液, 梯度淋洗, 外接水抑制电导模式, 均可以直接进样分析车用尿素溶液中的 K^+ 。抑制测定方法和非抑制测定方法检出限分别为 0.0025 mg/L 和 0.0073 mg/L, 定量限分别为 0.004 2 mg/L 和 0.012 mg/L, 满足 ISO 22241 标准中 K^+ 分析要求, 具有无试剂干扰, 操作简便的特点。

关键词:车用尿素 钾离子 离子色谱 直接进样 Metrosep C3-250 色谱柱 IonPac CS17 色谱柱

中图分类号:TE967.163 **文献标识码:**A

车用尿素溶液是近年来兴起的一项车辆尾气减排技术——“选择性催化还原”(SCR)技术的还原剂。尿素溶液被热的发动机高温尾气, 气化成为氨气, 与发动机尾气的氮氧化物(NO_x)在 SCR 反应器中, 转化为无害的水蒸汽和氮气, 同时吸收了有害的烟气颗粒, 从而减少发动机尾气排放的 NO_x 和颗粒物(PM), 降低形成光化学有毒烟雾和悬浮于空气中具有诱变致癌作用的微尘, 保证车辆尾气达到国IV排放标准要求^[1,2]。

钙、铁等金属离子可以使 SCR 催化剂中毒失活, 降低 NO_x 的转化率, 特别是钾离子(K^+)对催化剂的失活作用最为突出^[2], 因此指标控制甚严, 要求不大于 0.5 mg/L。目前国内尚无车用尿素溶液行业标准, 地方标准及企业标准中金属离子分析也均是参照 ISO 22241, 以电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-OES)分析为主^[3]。为检验数据的准确性, 笔者对部分指标(钙、镁、钠、钾)用离子色谱(IC)进行了比对, 重点对车用尿素溶液中 K^+ 分析条件进行了探讨, 用两种试样处理方式进行了加标验证, 对两种不同的色谱柱与

相应的淋洗液进行了考察。

1 实验

1.1 主要试剂

甲烷磺酸(MSA)、硝酸、盐酸为优级纯, 国药集团; 10 种元素标准溶液(钙、铁、铜、锌、铬、镍、镁、钠、钾、铝), 质量浓度均为 1 g/L, 国家标准物质中心。所有用水均为超纯水(电阻 18.2 M Ω /cm)或无离子水。

1.2 仪器及工作条件

瑞士万通公司 811 Professional IC 离子色谱仪(含柱温箱), 电导检测器; 旋转式填床型化学抑制单元(再生: 100 mmol/L H_2SO_4)以及 MagIC Net, 色谱工作站; Metrosep C3-250 阳离子色谱柱; 柱温 25 $^{\circ}C$, 淋洗液: 5 mmol/L HNO_3 ; 流速 0.70 mL/min; 进样体积 20 μ L。

美国戴安公司 ICS-2500 型离子色谱仪(含

收稿日期: 2010-11-26; 修改稿收到日期: 2011-05-05。

作者简介: 陆克平(1963-), 高级工程师, 主要从事石油化工分析与研究工作。E-mail: lukp. aqsh@sinopec.com。

基金项目: 中国石化科技开发项目(项目编号: 110143)。

conditions were found as follows: the density is 1.0%, the consumption is 0.75 - 1.0 PV, anti-swelling effect reaches top value with the permeability retention rate above 87% and effect-period of 50 PV. The experimental results show that SL-2 clay stabilizer is very suitable to anti-swelling for high water-sensitive oilfields with hot resistance and high efficiency.

Key words: clay stabilizer; anti-swelling; permeability retention rate; high water-sensitivity

柱温箱、电导检测器), IonPac CS17 色谱柱, 柱温 25 °C, EG 产生 MSA; 梯度淋洗, 0~21.0 min(1 mmol/L), 21.1~26.0 min(20 mmol/L), 26.1~30.0 min(1 mmol/L); CSRS 阳离子抑制器, 外接水模式; 进样体积 50 μ L。

美国热电公司 IRIS Advantage1000 ICP-OES; THERMO SPEC 工作站; 无机进样系统, 雾化器压力 30 psi, 功率 1150 W, 辅助气流量 1.5 L/min, 高波积分时间 5s, 低波积分时间 10 s, 蠕动泵速 100 r/min, 分析谱线 766, 49 nm, 车用尿素溶液预处理, 匀质化后进样。

2 结果与讨论

2.1 试样前处理方法

ICP-OES 方法^[4]: 称量 (32.5 ± 0.1) g 尿素加 (67.5 ± 0.1) g 离子水或者 (100 ± 0.1) g 车用尿素溶液放入石英盘。对加热板上石英盘内的试样在防尘罩内水封缓慢的蒸发浓缩炭化(注意未干的试样由于溅射而损失), 在带有抽气功能的马弗炉中, 温度 2 h 内从 350 °C 增加到 550 °C, 保持 550 °C 至少 30 min 直至完全灰化。降到室温, 随后一边加热一边用 5 mL HNO_3/HCl 和约 20 mL 水加热溶解残余物, 转移至 100 mL 容量瓶, 降到室温后稀释至刻度, 直接用于 ICP-OES 的包括钾等十种金属离子的测定。同时做空白试验。需要注意的是, 尿素溶液灰化过程中的试样溅射或是灰化淋洗转移不完全可能会导致结果偏小。

离子色谱方法: 称取试样固体尿素或车用尿素溶液若干克, 用超纯水溶解定容, 均质化后吸取, 过 0.22 μ m 尼龙过滤膜进样。

由此看出, 离子色谱法无须另加试剂, 直接进样, 比 ICP-OES 法更为简便, 干扰更少。

2.2 色谱柱选择

选用常规阳离子交换柱, 直接进样车用尿素溶液, 发现 K^+ 峰非常高, 含量大大超过限量, 且远大于 ICP-OES 结果; 采用 ICP-OES 的试样前处理后, 再用该阳离子色谱柱进样分析, 则结果与 ICP-OES 结果接近(见图 1)。这表明, 如果不经前处理而直接进样, 则在常规阳离子交换柱上, K^+ 峰位置有其他有机胺干扰。从图 1 可知, 有机胺保留时间与 K^+ 几乎完全一致; 经标准物品验证, 排除了三聚氰胺与缩二脲的可能。

IonPacCS17 色谱柱是戴安公司的一类亲水性很强的阳离子交换柱, 有机溶剂兼容性 100%

通过抑制型电导法配合优化的梯度淋洗条件, 可以应用于复杂的有机胺分析和常见阳离子的同时分析, 本实验条件下背景电导为小于 0.15 μ S, 平均基线噪音小于 0.000 6 μ S。实验表明, 在 IonPacCS17 色谱柱上, K^+ 与有机胺或铵化物分离度高, 基线平稳, 分析重现性好, 如图 2 所示。此外, 实验选用了以聚乙烯醇为填料的高容量阳离子交换色谱柱 Metrosep C3-250, 不仅可避免尿素溶液中复杂有机胺类对 K^+ 定量的干扰, 而且该色谱柱适用 pH 范围较广, 选择性好, 分析时间更短, 如图 3 所示。

2.3 色谱条件优化

由于 IonPac CS17 色谱柱适合于梯度淋洗, 因此, 在 K^+ 出峰后, 用高浓度的 MSA 淋洗液将试样中强保留成分冲出出色谱柱, 从而缩短分析周期。本试验采用淋洗液自动发生装置产生梯度淋洗液。在 0~21.0 min: 1 mmol/L, 21.1~26.0 min: 20 mmol/L, 26.1~30.0 min: 1 mmol/L 条件下, K^+ 保留时间为 19.59 min, 30 min 内所有成分的流出, 如图 2 所示。

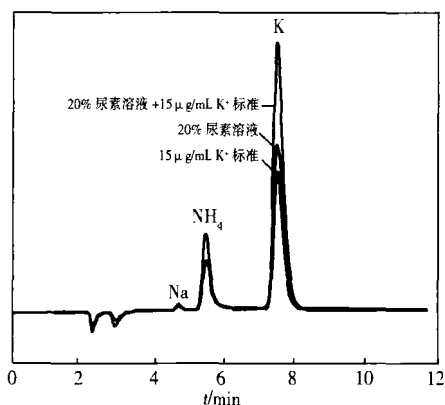


图 1 常规色谱柱直接进样后车用尿素溶液离子色谱

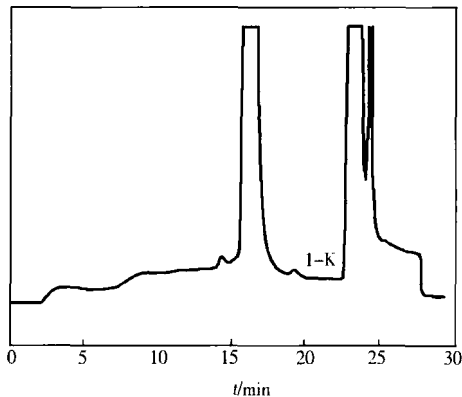


图 2 IonPacCS17 色谱柱直接进样 10% 车用尿素溶液色谱

对 METROSEP C3-250 色谱柱分别尝试了采用 HNO_3 、草酸、酒石酸等作为淋洗液进行试验

优化淋洗液条件。结果表明,非抑制模式下,5.0 mmol/L HNO₃ 作为淋洗液,背景电导较低,基线平稳,一价、二价阳离子及某些有机胺等均能有效分离,故选用 HNO₃ 做为淋洗液,在流速 0.70 mL/min 时,K⁺ 保留时间为 6.95 min,Ca²⁺ 保留时间为 13.03 min,如图 3 所示。

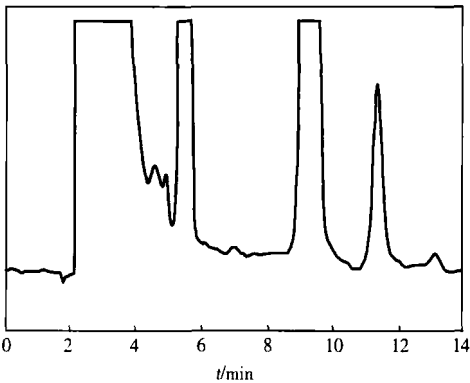


图 3 Metrosep C3 250 直接进样 30%车用尿素溶液色谱

2.4 准确度、精密度和检测定限

车用尿素溶液对 K⁺ 含量要求不大于 0.5 mg/L。按照此要求,将质量浓度为 1 g/L 的 K⁺ 储备液加水稀释成 0.05,0.10,0.20,0.50,1.0 mg/L,在上述色谱条件下进行分析,以溶液浓度为纵坐标,绘制标准曲线,进行线性回归,如图 4 所示,相关系数为 0.999 9。

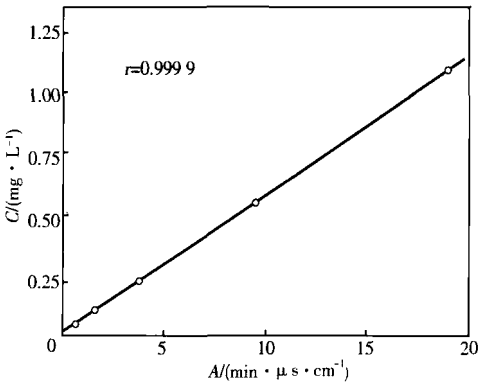


图 4 车用尿素溶液中 K⁺ 定量标准曲线

对非抑制与抑制型电导检测灵敏度进行粗略理论估算。当 K⁺ 为待测离子,H⁺ 为洗脱液,非

抑制电导检测(KCl/HCl)的灵敏度 $\kappa_{Peak} \approx c_{Analyte} (\Lambda_K^+ + \Lambda_H^+ +) \Rightarrow c_{Analyte} (74-350) = -276 c_{Analyte}$ 抑制电导检测(洗脱液中的阴离子 Cl⁻ 交换 OH⁻),灵敏度 $\kappa_{Peak} \approx c_{Analyt} (\Lambda_K^+ + \Lambda_{OH}^+ +) \Rightarrow c_{Analyt} (74 + 198) = -272 c_{Analyt}$,两种模式的电导检测 K⁺ 的灵敏度几乎一致;实际试样分析,以 3 倍基线噪音(N=0.004 71 mV)为检出限,5 倍基线噪音为定量限,非抑制与抑制型电导检测方法对实际试样中 K⁺ 的检出限分别为 0.007 3 和 0.002 5 mg/L,定量限分别为 0.012 与 0.0042 mg/L,考虑到进样量的差异(2.5 倍),抑制型电导检测方法的定量限仅略优于非抑制电导检测方法。

在尿素质量浓度 0.098 mg/L、添加值 0.100 mg/L 条件下进行非抑制电导检测,K⁺ 加标回收试验,测得值分别为 0.193,0.195,0.196 mg/L,K⁺ 加标回收率为 96.6%;抑制型电导检测 K⁺ 加标回收率为 95.9%,两种模式的方法的检出限、准确度和精密度均能满足质量控制要求。

2.5 IC 与 ICP-OES 比对结果分析

经优化条件后的 IC 结果与相应的 ICP-OES 数据比照,K⁺ 结果比 ICP-OES 数据略高,钙离子的数据差异较大(见表 1)。从试样预处理入手,对 ICP-OES 法所用的试剂进行空白试验,发现 HNO₃ 中含有 Ca²⁺,改用 HCl 未检出;又对配制车用尿素溶液的化肥厂无离子水进行测试,发现也含有微量 Ca²⁺,改用超纯水发现配成车用尿素溶液则未检出,表明目前的化肥厂无离子水配制商品化车用尿素溶液还需纯化。通过比对试验,对消化吸收国外标准分析方法或等效采用国际上成熟的 ICP-OES 先进方法起到很好的作用;用实验室超纯水或二次蒸馏水配成的车用尿素溶液中 10 种金属离子含量均符合 ISO 22241 标准质量指标要求,表明了安庆厂尿素产品本身的金属离子含量符合车用尿素要求。可以看出,本法所得的 K⁺、Ca²⁺ 与用 ICP-OES 法的测定结果相近。

表 1 本法与标准方法对车用尿素溶液 K⁺、Ca²⁺ 的测定结果比较(n=3) mg/L

测定条件		IC				ICP-OES			
		非抑制电导		抑制电导		加 HCl		加 HNO ₃	
		K ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
化肥无离子水	安庆厂	0.20	1.03	0.23	1.05	0.16	0.67	0.32	1.18
	外购样	0.25	1.23	0.24	1.21	0.22	0.71	0.38	1.24
超纯水	安庆厂	0.02	0.15	0.03	0.07	未检出	0.08	0.10	0.44
	外购样	0.04	0.19	0.02	0.07	0.04	0.11	0.12	0.48

3 结 论

a. 采用 IonPacCS17 色谱柱或 METROSEP C3-250 色谱柱, 适合直接进样测定车用尿素溶液中 K^+ , 有机胺没有干扰;

b. 直接进样测定车用尿素溶液中 K^+ , 最佳试验条件是 IonPacCS17 色谱柱: 抑制电导检测, 梯度淋洗 [0~21.0 min, 1 mmol/L; 21.1~26.0 min, 20 mmol/L; 26.1~30.0 min, 1 mmol/L], 定量限为 0.004 2 mg/L。METROSEP C3-250 色谱柱: 非抑制, 淋洗液 5.0 mmol/L HNO_3 , 流速 0.70 mL/min, 定量限为 0.012 mg/L。

c. 该条件下的离子色谱法测定 K^+ , 试样处理较 ICP-OES 方法简便, 不用另行添加试剂, 没有空白值, 干扰少。直接进样, 减少了繁琐试样前处

理, 具有操作简便的特点。 K^+ 的检测限、准确度和精密度均能满足质量控制要求。

参 考 文 献

- 1 Klimczak M, Kern P, Heinzelmann T, et al. High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH_3 -SCR catalysts — Part I: V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(1/2): 39~47
- 2 陶建忠. 利用选择性催化还原反应(SCR)降低车用柴油机氮氧化物的技术研究[D]. 济南: 山东大学, 2008
- 3 DB 11/552—2008 车用尿素溶液[S]
- 4 ISO 22241-2—2006 Diesel engines- NO_x reduction agent AUS 32: Test methods[S]

DIRECT INJECTION DETERMINATION OF THE TRACE K^+ IN AUTOMOBILE UREA SOLUTION BY ION CHROMATOGRAPHY

Lu Keping

(Inspection Center, SINOPEC Anqing Company, Anqing 246002, Anhui, China)

Abstract: A confirmative method was developed with the help of ion chromatography direct injection to determine traces of potassium ion in automobile urea. The common chromatographic column could not meet the need of direct analysis in this case. Instead there are two other choices, namely Metrosep C3-250 chromatographic column with 5 mmol/L nitric acid as elution in the “non-suppressed conductance detection mode” and IonPac CS17 chromatographic column with gradient elution of methanesulfonic acid in the “external water-regeneration suppressed conductance detection mode”. Both allows direct injection analysis of traces of potassium ion in the automobile urea. When it is applied to actual samples, this direct injection method using non-suppressed mode or suppressed mode could completely satisfy the demands regarding potassium analysis of ISO 22241, with the detection limits of 0.002 5 mg/L and 0.007 3 mg/L, while the limits of the quantification could be 0.004 2 mg/L and 0.012 mg/L, respectively, avoiding the reagent interference and complex operations at the same time.

Key words: automobile urea; potassium ion; ion chromatography; direct injection; metrosep C3-250 chromatographic column; ionPac CS17 chromatographic column