

分析测试 (368 ~ 371)

直接进样离子色谱法测定车用尿素溶液中的微量钙离子

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:采用直接进样离子色谱法测定车用尿素溶液的 Ca^{2+} 含量。结果表明,在抑制与非抑制电导模式下,测试的准确度和精密度均能满足 ISO 22241-1—2006 要求。非抑制电导模式选用 Metrosep C 3-250 型色谱柱,淋洗液使用浓度为 5 mmol/L 的硝酸。抑制电导模式选用 IonPac CS 12 A 型色谱柱,淋洗液采用浓度为 25 mmol/L 的硫酸。实际样品的定量限为 0.024 mg/L,与电感耦合等离子体发射光谱仪法(ICP-OES)的检测结果没有明显差异。

关键词:车用尿素;离子色谱法;钙离子;直接进样

中图分类号:TQ 441.41 **文献标识码:**B **文章编号:**1009-0045(2011)04-0368-04

利用尿素溶液在发动机高温尾气中气化后产生的氨气作车辆减排“选择性催化还原”(SCR)技术的还原剂,可将发动机尾气中的氮氧化物(NO_x)转化为无害的蒸汽和氮气,保证车辆尾气达到国IV排放标准要求^[1-2]。由于金属离子(钙、铁、铜、锌、铬、镍、镁、钠、钾、铝)可以使SCR催化剂中毒失活和使 NO_x 的转化率降低,所以生产车用尿素溶液时要控制金属离子含量。ISO 22241-1—2006 要求尿素溶液 Ca^{2+} 质量浓度不大于 0.50 mg/L。目前国内企业均参照 ISO 22241-1—2006 标准并采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)测试 Ca^{2+} 浓度^[3]。受水质、试剂及容器材料因素影响,车用尿素溶液 Ca^{2+} 浓度测试结果变化较大。中国石油化工股份有限公司(简称中国石化,下同)安庆分公司测试车用尿素溶液 Ca^{2+} 浓度时发现不仅数据波动较大,而且经常超过标准要求,最高可达 2.08 mg/L。使用 ICP-OES,样品的前处理过程比较繁琐,测定单个可疑金属离子(如 Ca^{2+})时成本较高^[4]。本工作采用离子色谱法(Ion Chromatography, IC)测试车用尿素溶液中 Ca^{2+} 的浓度。色谱柱: Metrosep C 3-250 柱,以 5 mmol/L 硝酸为淋洗液,采用非抑制电导模式; IonPac CS

12 A 柱,以 20 mmol/L 硫酸为淋洗液,采用自动抑制电导检测模式。样品无需前处理,无试剂干扰,操作简便,分析速度较快。非抑制电导模式实际样品的定量限为 0.024 mg/L,可满足车用尿素溶液 Ca^{2+} 含量控制要求,与标准 ICP-OES 方法的检测结果无显著性差异。离子色谱直接进样法已用于实际样品的测定,并用于指导车用尿素溶液试验。

1 实验部分

1.1 试剂

甲烷磺酸(MSA)、硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)均为优级纯,国药集团生产。钙离子标准溶液,质量浓度为 1 g/L,国家标准物质中心生产。超纯水,电阻为 18.2 M Ω 。

1.2 仪器

DX-500 型离子色谱仪,美国 Dionex 公司生产,电导检测器,CSRS 阳离子抑制器,自动再生模式, IonPac CS 12 A 阳离子色谱柱,淋洗液为

收稿日期:2011-03-01;修回日期:2011-03-18

基金项目:中国石化科技开发项目(项目编号:110143)。

作者简介:陆克平(1963—),男,安徽枞阳人,高级工程师,主要从事石油化工分析与研究工作。已发表论文 31 篇,申请中国专利 5 项,获省部级科技进步三等奖 2 项。

20 mmol/L 硫酸,流速为 1.00 mL/min,进样体积为 25 μ L。

811 Professional IC 型离子色谱仪(含柱温箱),瑞士 Metrohm 公司生产,电导检测器采用非抑制型, MagIC Net 模式,色谱工作站采用 Metrosep C 3-250 阳离子色谱柱,柱温 25 $^{\circ}$ C,淋洗液采用 5 mmol/L HNO_3 ,流速 0.70 mL/min,进样体积 20 μ L。

IRIS Advantage 1000 型 ICP-OES,美国 Thermo 公司生产。THERMO SPEC 工作站。无机进样系统,雾化器压力 0.207 MPa,功率为 1 150 W,辅助气流量 1.5 L/min,高波积分时间 5 s,低波积分时间 10 s,蠕动泵转速 100 r/min,分析谱线 317.93 nm,车用尿素溶液预处理、匀质化后进样。

1.3 样品前处理

ICP-OES 称取 (32.5 ± 0.1) g 尿素,加入 (67.5 ± 0.1) g 超纯水;或者称取 (100 ± 0.1) g 车用尿素溶液放入石英盘中。在防尘罩内使加热板上石英盘内的样品缓慢蒸发浓缩炭化,防止样品因溅射而损失。在带有抽气功能的马弗炉中,在 2 h 内将炉温从 350 $^{\circ}$ C 升高到 550 $^{\circ}$ C,在 550 $^{\circ}$ C 保持 30 min 以上,直至完全灰化。降到室温后边加热边用 5 mL HNO_3 或 HCl 和约 20 mL 水溶解残余物,转移至 100 mL 容量瓶,降到室温后稀释至刻度,直接用 ICP-OES 测定金属离子含量。同时做空白试验。

IC 称取 (32.5 ± 0.1) g 尿素,加入 (67.5 ± 0.1) g 超纯水,用超纯水溶解定容,均质化后吸取待用。或直接吸取 1 mL 车用尿素溶液,用 0.22 μ m 尼龙膜过滤后进样。

2 结果与讨论

2.1 影响测试结果的因素

2.1.1 测试方法

分别采用 ICP-OES 法和 IC 法(采用抑制电导检测模式)测定同一车用尿素溶液(质量指标为 Ca^{2+} 质量浓度小于 0.5 mg/L)试样的 Ca^{2+} 含量,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,3 组数据中允许差值最小为 0.15 mg/L,最大差值仅为 0.10 mg/L,可见 2 种方法测试结果的一致性较好。测定单个可疑金属离子时,IC 法测定速度较

快,没有加入试剂产生的干扰问题,也不存在因尿素溶液灰化时样品发生溅射,或因灰化淋洗转移不完全而导致的测试结果偏小问题。

表 1 测试方法对 Ca^{2+} 质量浓度测试结果的影响 mg/L

项目	ICP-OES	IC
北京车用尿素	2.61	2.65
进口车用尿素	1.56	1.47
安庆车用尿素	2.08	1.98

分别采用 ICP-OES 法和 IC 法(分别采用抑制电导和非抑制电导 2 种检测模式)测定不同车用尿素溶液及所用溶剂水试样的 Ca^{2+} 含量,结果(为 3 次测定数据的平均值)如表 2 所示。由表 2 可以看出,IC 和 ICP-OES 2 种测试方法的最大差值均在 ISO 22241-1-2006 标准方法的允许差值范围内,表明用这 2 种方法测定 Ca^{2+} 质量浓度获得的结果无显著性差异。

表 2 测试方法对 Ca^{2+} 质量浓度测试结果的影响 mg/L

项目	IC		ICP-OES	最大差值*	允许差值**
	非抑制电导	抑制电导			
去离子水	0.91	0.86	0.88	0.03	0.09
二次蒸馏水	0.03	0.04	0.03	0.01	0.02
超纯水	0.02	0.02	未检出	0.02	0.02
车用尿素溶液 A	2.08	1.98	2.10	0.12	0.20
车用尿素溶液 B	0.61	0.56	0.58	0.03	0.06
车用尿素溶液 C	0.16	0.17	0.18	0.02	0.02
车用尿素溶液 D	0.11	0.12	0.12	0.01	0.02
车用尿素溶液 E	0.09	0.08	0.08	0.01	0.02

*: 为 ICP-OES 法测试结果与 IC 法测试结果间的最大差值;
*: ISO 22241-1-2006 规定,当 Ca^{2+} 质量浓度小于 0.20 mg/L 时,允许差值不大于 0.02 mg/L;当 Ca^{2+} 质量浓度大于 0.2 mg/L 时,允许差值不大于测试结果平均值的 1/10,单位为 mg/L。

2.1.2 电导检测模式

用离子色谱测定阳离子浓度时,采用的电导检测模式有抑制型和非抑制型 2 种。在美国戴安公司 DX-500 型离子色谱仪上,使用 IonPac CS 12 A 型色谱柱和抑制型电导检测模式,实验结果表明,20 mmol/L 甲烷磺酸与 20 mmol/L 硫酸的淋洗效果相近。由于 Ca^{2+} 在 IonPac CS 12 A 型色谱柱上有较强的保留特性,所以出峰靠后且在 Ca^{2+} 峰附近没有发现干扰峰。由于尿素与有机胺对抑制器再生流路的影响不明显,所以采用

自动再生抑制模式时基线是稳定的。使用 DX-500 型离子色谱仪测试车用尿素溶液中 Ca^{2+} 的浓度,色谱柱型号为 IonPac CS 12 A 250×4 mm,抑制型电导检测器型号为 CSRS-300 4 mm(自再生模式),淋洗液为 25 mmol/L 硫酸,当流速为 1.0 mL/min,进样体积为 25 μL 时, Ca^{2+} 的保留时间为 10.31 min,15 min 内所有成分全部流出,谱图如图 1 所示。

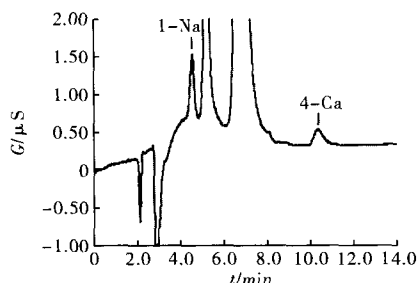


图1 车用尿素溶液抑制电导离子色谱

在瑞士万通公司 811 Professional 型离子色谱仪上,使用 METROSEP C 3-250 型色谱柱和非抑制型电导检测模式,考察了淋洗液种类(HNO_3 ,草酸,酒石酸等)对测试结果的影响。结果表明,以 5.0 mmol/L HNO_3 为淋洗液,背景电导较低,基线平稳,一、二价阳离子及某些有机胺等均能有效分离。使用 811 Compact IC Pro 型离子色谱仪测试车用尿素溶液中 Ca^{2+} 的浓度,色谱柱型号为 METROSEP C 3-250,电导检测器采用非抑制型,淋洗液为 5 mmol/L 硝酸,当流速为 0.7 mL/min,柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$,自动进样体积为 20 μL 时, Ca^{2+} 的保留时间为 13.03 min,谱图如图 2 所示。

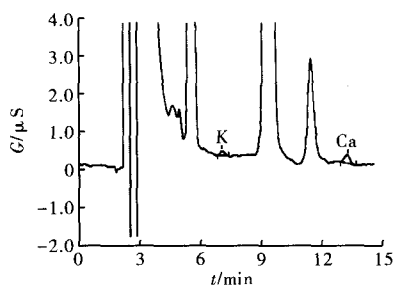


图2 车用尿素溶液非抑制电导离子色谱

实验结果表明,抑制型及非抑制型电导检测模式均可用于车用尿素溶液中 Ca^{2+} 的直接进样离子色谱分离与检测。

2.1.3 器皿的材质

考察了普通玻璃蒸发皿、移液管等器皿对车用尿素溶液中微量金属离子,特别是钙离子离子色谱测定误差可能带来的影响。称取 32 g 尿素颗粒,加入 78 g 超纯水定容至 100 mL,先分别用石英玻璃和普通玻璃器皿进行热溶处理,然后用离子色谱仪检测 Ca^{2+} 含量,测试结果如表 3 所示。

表3 器皿材质对 Ca^{2+} 质量浓度测试结果的影响 mg/L

器皿与试样	第一次	第二次
石英器皿 + 车用尿素 A	0.20	0.18
玻璃器皿 + 车用尿素 A	0.57	0.55
石英器皿 + 二次蒸馏水 + 车用尿素 B	0.15	0.16

由表 3 可以看出,器皿材质对测试结果有显著影响,使用普通玻璃器皿,车用尿素溶液中 Ca^{2+} 浓度测试结果显著升高,同时铝及钠离子含量还会提高。使用石英玻璃器皿则没有这种测试结果异常现象。将中国石化华北销售公司生产的二次蒸馏水与中国石化安庆分公司生产的尿素配成车用尿素溶液,3 次送北京市理化测试中心检测,结果表明,前处理使用石英器皿,用 ICP-OES 法同时测定 10 种金属离子的含量均合格,其中 Ca^{2+} 质量分数为 $(0.05 \sim 0.16) \times 10^{-6}$ 。

2.2 准确度、精密度和定量限

质量指标要求车用尿素溶液中 Ca^{2+} 质量浓度不大于 0.5 mg/L。将质量浓度为 1 g/L 的 Ca^{2+} 储备溶液加水稀释成质量浓度为 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 mg/L 的溶液,用离子色谱仪进行分析,以峰面积(A)为横坐标,以溶液质量浓度(ρ)为纵坐标绘制标准曲线(如图 3 所示),线性回归结果显示相关系数为 0.999 8。

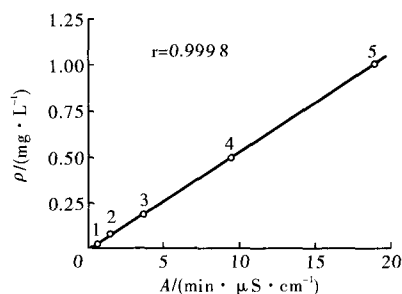


图3 车用尿素溶液中 Ca^{2+} 浓度测定标准曲线

虽然抑制型电导检测法的定量限优于非抑制型电导检测法,但抑制型电导检测法的检测下限与非抑制检测法的检测下限在同一个数量级范围内。为此只需考察非抑制型电导检测法的检出限,以其3倍基线噪音($4.71\ \mu\text{V}$)为检出限,5倍基线噪音为定量限,实际样品中 Ca^{2+} 的定量限为 $0.024\ \text{mg/L}$ 。加标回收实验结果表明,使用非抑制电导检测法,在尿素溶液中 Ca^{2+} 质量浓度为 $0.141\ \text{mg/L}$,添加量为 $0.100\ \text{mg/L}$ 的条件下, Ca^{2+} 质量浓度平均值为 $0.235\ \text{mg/L}$ (3次平行检测值分别为 $0.222, 0.233, 0.250\ \text{mg/L}$), Ca^{2+} 加标回收率为 95.74% ,相对标准偏差为 6.0% 。

实验结果表明,抑制、非抑制2种离子色谱分析模式的定量限、准确度和精密度均能满足质量控制要求。

3 结论

a. 在抑制与非抑制电导模式下,采用直接进样离子色谱法测定车用尿素溶液的 Ca^{2+} 含量,准确度和精密度均能满足质量控制要求:(1)非抑制型电导检测模式,离子色谱仪型号811 Compact IC Pro,色谱柱型号METROSEP C 3-250,淋洗液为 $5\ \text{mmol/L}$ 硝酸,流速为 $0.70\ \text{mL/min}$,柱温为 $25\ ^\circ\text{C}$,自动进样体积为 $20\ \mu\text{L}$;(2)自动抑制型电导检测模式,离子色谱仪型号DX-500,电导检测器型号CSRS-300,色谱柱型号IonPac CS 12 A,淋洗液为 $20\ \text{mmol/L}$ 硫酸,流速为 $1.0\ \text{mL/min}$,进样体积为 $25\ \mu\text{L}$ 。

b. 采用IC与ICP-OES 2种方法获得的测定结果无显著性差异。

c. 与ICP-OES法相比,IC法具有样品无需前处理,不需另外添加试剂,没有空白值,干扰少,测定单个金属离子含量时操作简便快速等特点。

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] 北京市质量技术监督局. DB 11/552—2008 车用尿素溶液[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] International Organization for Standardization. ISO 22241-2—2006 Diesel engines- NO_x reduction agent AUS 32; Test methods[S]. Switzerland: HIS(全球系统集成商), 2006.

相关文献链接:

- [1] Chen Zhen, Zhou Xiaoyan, Lu Guodong. Mixing apparatus for automobile urea scr system; 中国, 201010588290[P]. 2011-04-20.
- [2] 刘殿莹, 郭存林, 赵玉峰, 等. 一种车用尿素催化液的制备方法; 中国, 200910092507.3[P]. 2010-04-21.
- [3] 石岳东, 吴敦飞, 盛新, 等. 车用尿素溶液及其开发[J]. 安徽化工, 2010, 36(B 09): 40-43.
- [4] Takahata Takayuki, Kawanishi Toshiaki, Yamagishi Kiyoshi. Urea concentration identification apparatus for automobile exhaust-gas reduction systems; WO, 2004025286[P]. 2004-03-25.

Determination of trace calcium ion in automobile urea solution by direct injection-ion chromatography

Lu Keping

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

Abstract: The calcium ion content in automobile urea solution was determined by direct injection-ion chromatography. The results showed that for the “auto-regeneration suppressed conductance detection mode” and “non-suppressed conductance detection” of the method, both the accuracy and precision of the method could meet the need of ISO 22241-1-2006. IonPac CS12A chromatographic column was used together with $25\ \text{mmol/L}$ sulfuric

acid as eluent in the former mode, and Metrosep E 3-250 chromatographic column with $5\ \text{mmol/L}$ nitric acid in the latter mode. Using the latter mode, with the detection limit $0.024\ \mu\text{g/mL}$, the test result was almost the same as that of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer method.

Key words: automobile urea; ion chromatography; calcium ion; direct injection