

分析与检测

气相色谱法测定甲醇中杂质含量

李志宏, 宋学兰, 刘昌敏

(四川泸天化股份有限公司, 四川 泸州 646300)

[摘 要] 采用 CP7381 毛细管柱, 以甲醇为溶剂、丙酮为内标物, 利用毛细管柱、氢火焰离子检测器检测, 测定工业用甲醇中杂质乙醇、甲酸甲酯、正丙醇、异丙醇含量。试验结果表明: 本方法测定标准溶液中各杂质组分含量的相对误差为 3.11% ~ 4.51%, 相对标准偏差为 0.93% ~ 1.96%, 具有较好的准确度和精密度, 可用于对工业用甲醇中杂质的质控分析。

[关键词] 气相色谱法; 氢火焰离子检测器; 毛细管柱; 甲醇; 杂质; 峰面积; 内标法

[中图分类号] TQ 223.12⁺1 [文献标识码] B [文章编号] 1004-9932(2009)04-0059-03

Determining the Content of Impurities in Methanol with Chromatography

LI Zhihong, SONG Xuelan, LU Changmin

(Sichuan Lutanhua Co., Ltd, Luzhou 646300, China)

Abstract: This paper examines the method with gas chromatography, which adopted CP7381 capillary columns with methanol as solvent, acetone as internal standard, coupled with hydrogen flame ionization detector, for determination of content of impurities, alcohol, methyl formate, n-propyl alcohol, iso-propyl alcohol, in industrial methanol. The result shows that the method is suitable for impurity content analysis in quality control in industrial methanol production, and has a good accuracy, the relative error of content analysis is between 3.11% and 4.51%, the relative standard error is between 0.93% and 1.96%.

Key Words: gas chromatography; hydrogen flame ionization detector; capillary columns; methanol; impurity; peak area; internal standard method

工业甲醇不但是—种重要的有机化工原料,而且可以加入汽油掺烧或代替汽油作为动力燃料,是未来的清洁能源之一,因此市场上甲醇产销量明显增加,竞争也日趋激烈。随着我公司产品结构多元化,甲醇产量大幅提高,要提高公司产品的竞争力,扩大产品市场占有率,产品质量是关键。GB338—2004对甲醇中杂质含量没有作强制规定,但少数用户对甲醇质量提出特殊要求,因此为了满足用户的需求,应准确测定甲醇中的微量杂质含量。本文建立了采用CP7381毛细管柱,以甲醇为溶剂、丙酮为内标物,利用毛细管柱、氢火焰离子检测器检测的方

法来测定工业用甲醇中杂质乙醇、甲酸甲酯、正丙醇、异丙醇含量。

1 试验部分

1.1 仪 器

CP3800气相色谱仪 美国瓦里安公司;

GALAXIE GC WS SOFTWARE, 1 NSTR

Galaxie工作站 (汉化操作系统);

色谱柱 Cp-poraBOND U 25 m \times 0.32 mm \times 7 μ m (CP7381极性毛细管柱);

进样针 Hamilton, 10 μ L;

电子天平 赛多利斯 BP211D。

1.2 试 剂

氦气 99.999%;

氢气 99.999%;

[收稿日期] 2008-09-27 [修稿日期] 2009-02-24

[作者简介] 李志宏 (1971—),女,重庆彭水人,分析工程师。

空气 99.999% ;
 甲醇 色谱纯 (美国进口试剂);
 乙醇 色谱纯;
 甲酸甲酯 色谱纯;
 正丙醇 色谱纯;
 异丙醇 色谱纯;
 丙酮 色谱纯;

标准溶液 分别取 10 μL 丙酮、甲酸甲酯、正丙醇、异丙醇和 30 μL 乙醇于干燥、洁净的 100 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 此标准溶液中各物质质量分数分别为: 丙酮 99.62 mg/kg, 甲酸甲酯 122.88 mg/kg, 正丙醇 101.64 mg/kg, 异丙醇 99.25 mg/kg, 乙醇 299.36 mg/kg.

1.3 气相色谱仪操作条件

检测器 氢火焰离子化检测器 (FD);
 进样量 1 μL ;
 1177 进样口 温度 150 , 分流比 20;
 检测器温度 250 ;
 柱温 100 ~ 150 程序升温;
 载气 (氢气) 流速 25 mL/min;
 燃气 (氢气) 流速 30 mL/min;
 助燃气 (空气) 流速 300 mL/min.

1.4 方法编辑及方法设置

按照气相色谱仪操作软件说明编辑进样器、流速、压力、柱温箱、检测器、输出六部分的方法参数, 设定 1177 进样口温度、分流比, EFC 流速、压力, 柱箱温度, 检测器温度, 灵敏度, 分析时间, 完成方法设置后将设置的方法命名并储存。

1.5 校正曲线的绘制 (校正因子测定)

激活已储存的方法, 待仪器显示就绪, 分别进标准溶液、空白溶液 (色谱纯甲醇)。待标准溶液、空白溶液所有组分出峰后, 退出分析, 同时调出标准溶液、空白溶液的数据谱图文件, 点击方法编辑下拉窗口积分参数、校正设置、填充峰值表, 分别设置各参数, 选择定量方法为峰面积, 校正方式为单点、内标, 曲线类型为线性、强迫过原点, 并给出相应组分的名称、保留时间、标准浓度值, 选择丙酮为内标物, 然后按曲线校准步骤将数据文件空白溶液样品类型设置为基线、标准溶液样品类型设置为校准, 仪器将自动进行数据处理, 减去空白相应的各组分峰面

积, 得到校正峰面积, 绘制校正曲线, 然后保存已校正的方法。

1.6 试样的测定

取 1 只干燥的 100 mL 容量瓶, 用注射器注入 10 μL 丙酮 (内标), 用试样稀释至刻度, 摇匀。激活已校准的方法, 待仪器显示就绪后进样, 待样品所有组分出峰后退出分析, 调出要计算的样品数据文件, 打开已保存的校正曲线进行数据处理, 查看并打印报告。

2 结果与讨论

2.1 物质的定性

采用物质的保留时间对各组分进行定性。

分别取标准纯物质乙醇、甲酸甲酯、异丙醇、正丙醇、丙酮依次进样, 得到各标准纯物质谱图 (谱图略), 从各标准纯物质的谱图中得到各物质的保留时间分别为: 甲酸甲酯 4.223 min、乙醇 5.759 min、异丙醇 8.533 min、丙酮 8.780 min、正丙醇 9.718 min。标准溶液的谱图见图 1, 将图 1 与各标准纯物质的保留时间对照, 可确定标准溶液中各色谱峰的组成。

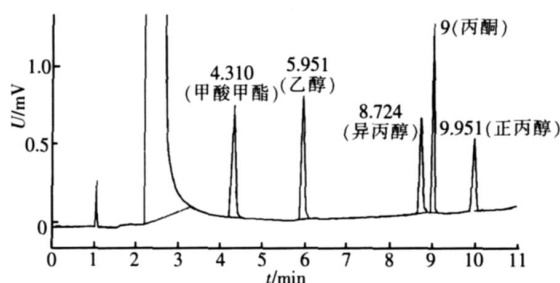


图 1 标准溶液典型色谱图

2.2 空白试验

空白溶液 (美国色谱纯甲醇) 的色谱图中各物质的峰面积为: 甲酸甲酯 0, 乙醇 227 mm^2 、异丙醇 0, 正丙醇 144 mm^2 、丙酮 0。可见选用国外的溶剂甲醇, 杂质极少, 对测定结果影响非常小。

2.3 校正曲线

按 1.5 选择单点、内标校正方式, 绘制标准曲线, 标准溶液各组分校正后的峰面积分别为: 甲酸甲酯 1 191 mm^2 、乙醇 8 938 mm^2 、异丙醇 2 780 mm^2 、正丙醇 3 404 mm^2 、丙酮 2 305 mm^2 。

2.4 定量方法的选择

2.4.1 外标法

选择校正方式为外标、单点, 按 1.5 绘制标准曲线, 然后取 1 μL 标准溶液, 用外标法重复

测定溶液中各组分含量，结果见表 1。

表 1 外标法准确度、精密度的测定结果

项 目	甲酸甲酯	乙醇	异丙醇	正丙醇	丙酮
标准值 /mg · kg ⁻¹	122.88	299.36	99.25	101.64	99.62
测定值 /mg · kg ⁻¹					
第 1 次	90.56	264.37	87.83	91.39	84.83
第 2 次	109.56	291.27	97.49	140.11	95.15
第 3 次	87.50	301.44	103.18	103.33	98.74
第 4 次	116.23	302.23	102.56	105.78	98.30
第 5 次	95.52	284.51	95.15	97.44	95.14
平 均	99.87	288.76	97.24	107.61	94.43
相对误差 /%	18.72	3.54	2.02	5.87	5.21
相对标准偏差 /%	12.47	5.37	6.44	17.66	5.96

根据表 1 数据，外标法测定标准溶液中各杂质组分含量的相对误差为 2.02% ~ 18.72%，相对标准偏差为 5.37% ~ 17.66%，说明外标法测定的准确度、精密度均较差。

2.4.2 内标法

根据精甲醇、粗甲醇的色谱图可知，精甲醇、粗甲醇均不含丙酮，且丙酮的色谱峰邻近待测组分色谱峰，故选择丙酮为内标物。

按 1.5 操作，完成内标法校正因子测定、标准曲线绘制。取标准溶液 1 μL，用内标法重复测定标准溶液中各组分含量，结果见表 2。

表 2 内标法准确度、精密度的测定结果

项 目	甲酸甲酯	乙醇	异丙醇	正丙醇	丙酮
标准值 /mg · kg ⁻¹	122.88	299.36	99.25	101.64	99.62
测定值 /mg · kg ⁻¹					
第 1 次	119.10	307.61	102.89	103.66	内标
第 2 次	117.22	311.33	102.51	107.60	内标
第 3 次	117.97	313.60	104.46	108.64	内标
第 4 次	119.96	304.61	104.09	104.59	内标
第 5 次	117.80	306.20	104.72	105.47	内标
平 均	118.41	308.67	103.73	105.99	
相对误差 /%	3.64	3.11	4.51	4.28	
相对标准偏差 /%	0.93	1.20	0.94	1.96	

由表 2 知，内标法测定标准溶液中各杂质组分含量的相对误差为 3.11% ~ 4.51%，相对标准偏差为 0.93% ~ 1.96%，测定准确度、精密度均较好。

2.4.3 方法选择

内标法精密度、准确度优于外标法，这是由

于外标法要求标准曲线绘制和试样测定时的色谱操作条件严格控制不变，标准样品测定和试样测定每次的进样量必须准确一致，因毛细管柱柱容体积小，每次进样量不一致将导致外标法测定结果重现性差；而内标法不要求每次的进样量准确一致，操作条件稍有变化不会影响测定结果，因此选择内标法进行试样的测定。

2.5 试样测定

取 2 只干燥的 100 mL 容量瓶，用注射器分别向其注入 10 μL 丙酮，分别用试样精甲醇、粗甲醇稀释至刻度，摇匀，按 1.6 进行测定，测定结果见 3。

表 3 精甲醇、粗甲醇测定结果

项 目	甲酸甲酯	乙醇	异丙醇	正丙醇	丙酮
精甲醇					
测定值 1 /mg · kg ⁻¹	未检出	185.63	5.92	2.84	内标
测定值 2 /mg · kg ⁻¹	未检出	182.15	5.83	2.79	内标
平均值 /mg · kg ⁻¹		183.89	5.88	2.82	
标准偏差 /%		2.46	0.06	0.04	
相对标准偏差 /%		1.33	1.08	1.25	
粗甲醇					
测定值 1 /mg · kg ⁻¹	136.22	199.84	29.41	91.45	内标
测定值 2 /mg · kg ⁻¹	142.69	191.87	26.74	85.09	内标
平均值 /mg · kg ⁻¹	139.46	195.86	28.08	88.27	
标准偏差 /%	4.57	5.63	1.89	4.49	
相对标准偏差 /%	3.28	2.88	6.72	5.09	

注：精甲醇中内标物丙酮质量分数为 99.62 mg/kg，粗甲醇中内标物丙酮质量分数为 96.45 mg/kg。

3 注意事项

(1) 进样时手不要拿注射器的针头和有样品部位，注射器中不要有气泡。

(2) 进样速度要快，每次进样保持相同速度，否则试样原始宽度变大，色谱峰随之变宽，峰形将改变，导致计算面积积分不准确。

4 结 论

以甲醇为溶剂、丙酮为内标物，利用毛细管柱、氢火焰离子检测器检测，对工业用甲醇中的杂质乙醇、甲酸甲酯、正丙醇、异丙醇进行分离，进而测定各杂质含量。该方法简便、快速、灵敏，并具有较好的准确度和精密度，适用于对工业用甲醇中杂质的质控分析。该方法既可用于产品质量的检测，也可用于生产过程的测定。