



中华人民共和国国家标准

GB/T 40395—2021

工业用甲醇中铵离子的测定 离子色谱法

Determination of ammonium in methanol for industrial use—
Ion chromatography

2021-08-20 发布

2022-03-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本文件起草单位：国家能源集团宁夏煤业有限责任公司、中国石化集团重庆川维化工有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、青岛鲁海光电科技有限公司。

本文件主要起草人：侯丽、党红鸽、唐跃兵、李彬、吕正忠、邓延庆、杨晓兰、辛德旺、王礼恒、徐珣、马永伟。

工业用甲醇中铵离子的测定

离子色谱法

警示——本文件并不旨在说明与其使用有关的所有安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并应符合国家有关法规的规定。

1 范围

本文件规定了采用离子色谱法测定工业用甲醇中游离态的氨和铵离子含量的方法。

本文件适用于工业用甲醇中游离态的氨和铵离子含量的测定,当进样量为 50 μL 时,测定下限为 0.01 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。



- GB/T 3723 工业用化工产品采样安全通则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法
- GB/T 34672 化学试剂 离子色谱法测定通则

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法概要

样品随洗脱剂进入离子色谱柱交换分离,采用电导检测器检测铵离子含量。以保留时间定性,工作曲线法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

5.1 水:符合 GB/T 33087 的规定。

5.2 甲醇:色谱纯,铵含量小于 0.01 mg/L。

注:无铵甲醇试剂的制备方法——取甲醇 2 L,加入 1.0 mol/L 硫酸溶液 15 mL,蒸馏,弃去前后 100 mL 馏出液,取中间馏出液为无铵甲醇试剂。

5.3 氮气:体积分数不小于 99.999%。

5.4 铵离子标准物质:1 000 mg/L,有证标准物质。

5.5 铵离子标准工作溶液:50.00 mg/L。

移取 5.00mL 铵离子标准物质(见 5.4)至 100 mL 容量瓶中,用水(见 5.1)稀释定容。

5.6 甲醇溶液:体积分数为 5%。

5.7 甲烷磺酸洗脱剂贮备液:1.0 mol/L。

5.8 甲烷磺酸洗脱剂工作液:2.0 mmol/L。

移取 4.00 mL 甲烷磺酸洗脱剂贮备液(见 5.7)于 2 000 mL 容量瓶中,用水(见 5.1)稀释定容。临用前配制。

注:洗脱剂根据不同色谱柱的使用条件配制,以上给出的洗脱剂配制方法仅供参考。

6 仪器设备

6.1 离子色谱仪:由洗脱剂储液器、输液系统、样品导入系统、色谱柱系统、检测系统、数据处理系统和废液收集器组成。宜配置抑制装置、梯度洗脱装置、脱气装置。仪器的稳定性符合 GB/T 34672 的规定。

6.2 分析柱:聚乙基乙烯基苯与二乙烯基苯,交联度 55%,接枝羧酸官能团。长 250 mm、内径 4 mm,或其他等效阳离子色谱柱。

6.3 保护柱:聚乙基乙烯基苯与二乙烯基苯,交联度 55%,接枝羧酸官能团。长 50 mm、内径 4 mm,或其他等效阳离子保护柱。

6.4 有机物预处理柱:具有大孔结构的聚二乙烯基苯聚合物反相填料或硅胶为基质键合 C18 填料(去除疏水性化合物)等类型的预处理柱。

6.5 样品瓶:1 000 mL 具塞磨口玻璃瓶。

6.6 容量瓶:50 mL、100 mL、200 mL、1 000 mL、2 000 mL。

6.7 吸量管:0.5 mL、1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、50 mL。

6.8 针筒微膜过滤器:有机相,孔径 0.22 μm 、0.45 μm 。

6.9 注射器:1 mL、10 mL、20 mL。

7 样品

7.1 采样应符合 GB/T 6680 的规定,采样安全应符合 GB/T 3723 的规定。

7.2 样品采集后应尽快分析。若不能及时分析,宜在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下密封保存,有效期 48 h。

8 分析步骤

8.1 绘制标准工作曲线

8.1.1 参照附录 A 的表 A.1 工业用甲醇中铵离子测定的参考离子色谱等度洗脱条件设置仪器参数。

8.1.2 分别移取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 铵离子标准工作溶液(见 5.5)至 100 mL 容量瓶中,依次用甲醇溶液(见 5.6)稀释、定容,得到铵离子系列标准样品,通过样品导入系统进样测定。参考离子色谱图参见附录 B 中的图 B.1。

注:样品中含有钙镁离子时,参照附录 A 的表 A.1 工业用甲醇中铵离子测定的参考离子色谱梯度洗脱条件设置仪器参数,参考离子色谱图参见附录 B 中的图 B.2。

8.1.3 以铵离子质量浓度为横坐标,以扣除空白后相应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,如式(1)所示。

$$A_i = a \times \rho_i^2 + b \times \rho_i + c \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 A_i ——标准溶液 i 中铵离子的峰面积，单位为微西分($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)；
 ρ_i ——标准溶液 i 中的铵离子质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 a ——回归方程的二次项系数；
 b ——回归方程的一次项系数；
 c ——回归方程的常数项。

8.2 样品测定

8.2.1 样品预处理

8.2.1.1 根据离子色谱柱柱效及系统耐压程度，将甲醇样品用水(见 5.1)稀释至甲醇浓度体积分数不大于 10%，摇匀。
8.2.1.2 使用注射器(见 6.9)移取一定量的甲醇样品(见 8.2.1.1)经针筒微膜过滤器(见 6.8)过滤，再经有机物预处理柱(见 6.4)处理后待测。

8.2.2 样品的测定

在与绘制标准工作曲线相同的色谱工作条件下(见 8.1.1)，将甲醇样品溶液(见 8.2.1.2)通过样品导入系统进样测定。平行测定两次。

9 结果计算



9.1 试样中铵离子质量浓度的计算

试样中铵离子的质量浓度 ρ_s 按式(2)进行计算，其中参数 a 、 b 、 c 由式(1)计算得到：

$$\rho_s = f \left[\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4 \times a \times (c - A_s)}}{2a} \right] \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 ρ_s ——甲醇中铵离子的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 A_s ——甲醇中铵离子的峰面积，单位为微西分($\mu\text{S} \cdot \text{min}$)；
 f ——样品稀释倍数。

9.2 结果表示

对任意试样，均以两次平行测定结果的算术平均值表示其分析结果，数值修约符合 GB/T 8170 的规定，结果保留至小数点后 2 位。

10 精密度

10.1 重复性限

在同一实验室由同一操作者使用同一设备按照同一方法，对同一样品进行测试，两次测试结果差值不超过重复性限(r)，见表 1。

表 1 方法重复性限数据统计表

单位为毫克每升

组分名称	浓度值	重复性限 r
铵离子	0.01	0.003
	0.80	0.04
	1.80	0.09

10.2 再现性限

在不同实验室由不同操作者使用不同设备按照同一方法,对同一样品进行测试,两次测试结果差值不超过再现性限(R),见表 2。

表 2 方法再现性限数据统计表

单位为毫克每升

组分名称	浓度值	再现性限 R
铵离子	0.01	0.008
	0.80	0.10
	1.80	0.15

11 试验报告



报告至少应给出以下几个方面的内容:

- 试验对象;
- 所使用的标准(包括发布或出版年号);
- 所使用的方法(如果标准中包括几个方法);
- 结果;
- 观察到的异常现象;
- 分析人员和审核人员的姓名;
- 试验日期。

附 录 A
(资料性)

工业用甲醇中铵离子测定的参考离子色谱条件

工业用甲醇中铵离子测定的参考离子色谱条件见表 A.1。

表 A.1 工业用甲醇中铵离子测定的参考离子色谱条件

项目	参数				
进样系统	进样量/ μL	50			
色谱柱系统	分析柱	聚乙基乙烯基苯与二乙烯基苯,交联度 55%,接枝羧酸官能团。 长250 mm,内径 4 mm			
	保护柱	聚乙基乙烯基苯与二乙烯基苯,交联度 55%,接枝羧酸官能团。 长 50 mm,内径 4 mm			
检测系统	温度/ $^{\circ}\text{C}$	30			
	检测器	电导检测器			
洗脱系统	洗脱剂	甲烷磺酸洗脱剂工作液			
	流速/(mL/min)	1.0			
	洗脱方式	等度洗脱	梯度洗脱 ^a		
	时间/ min	18.0	0~11.0	11.1~23.0	23.1~30.0
	浓度/(mmol/L)	2.0	2.0	7.0	2.0
抑制装置 ^b (可选)	电流/ mA	6~9	6~9	21~29	6~9
	渗透膜抑制器	内径 4 mm			
^a 样品中含有钙镁离子时,宜使用梯度洗脱。					
^b 若使用抑制型电导检测器,采用外加水模式以减少甲醇对抑制器的影响。					



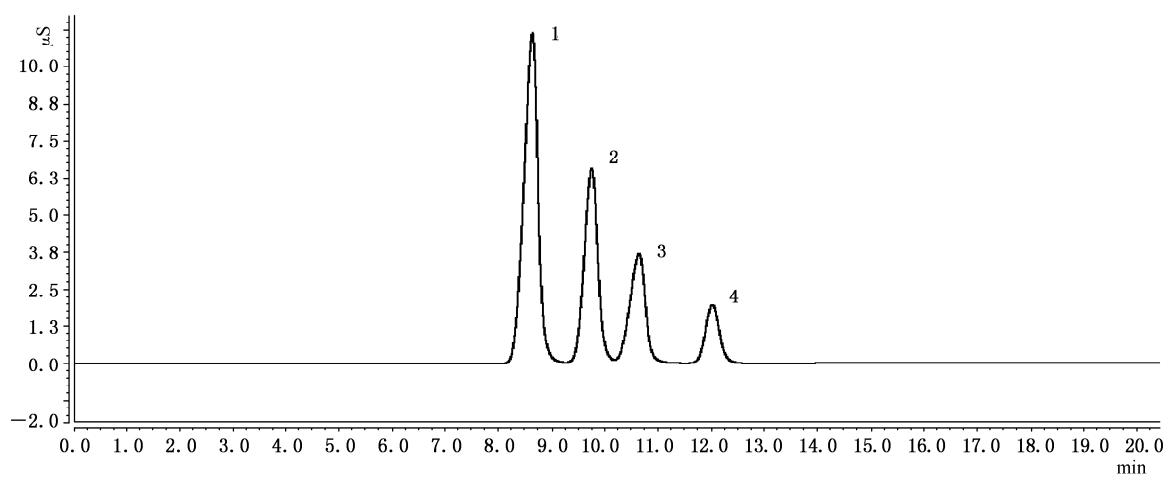
附录 B

(资料性)

工业用甲醇中铵离子测定的参考离子色谱图

B.1 等度洗脱方式测定工业用甲醇中铵离子的参考离子色谱图

等度洗脱方式测定工业用甲醇中铵离子的参考离子色谱图见图 B.1。



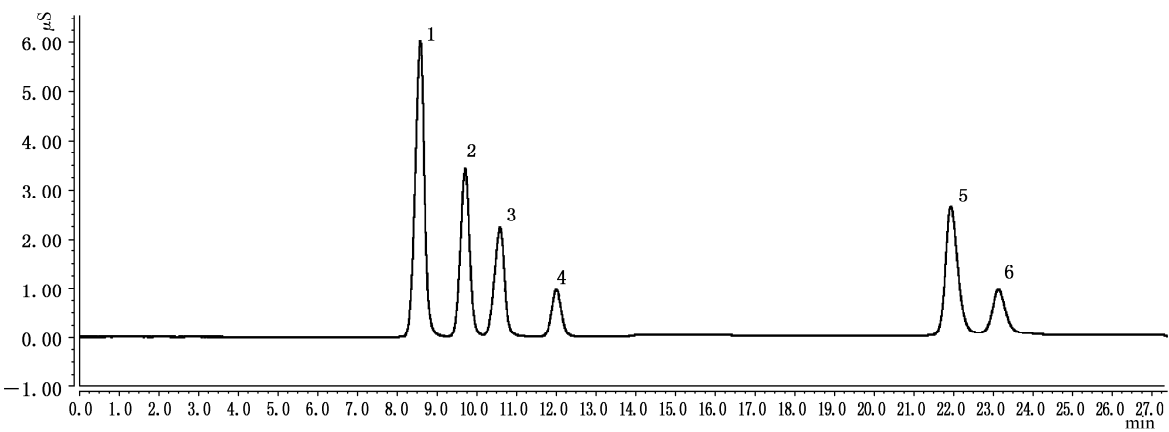
标引序号说明：

- 1—— Li^+ ；
- 2—— Na^+ ；
- 3—— NH_4^+ ；
- 4—— K^+ 。

图 B.1 等度洗脱方式测定工业用甲醇中铵离子的参考离子色谱图

B.2 梯度洗脱方式测定工业用甲醇中铵离子的参考离子色谱图

梯度洗脱方式测定工业用甲醇中铵离子的参考离子色谱图见图 B.2。



标引序号说明：

- 1——Li⁺；
- 2——Na⁺；
- 3——NH₄⁺；
- 4——K⁺；
- 5——Mg²⁺；
- 6——Ca²⁺。

图 B.2 梯度洗脱方式测定工业用甲醇中铵离子的参考离子色谱图