

离子色谱法测定醇胺脱硫溶液中热稳定盐

唐 飞, 汪玉洁, 罗 勤, 唐 蒙, 陈康良*

(中国石油西南油气田公司天然气研究院, 四川 成都 610213)

摘要: 为了控制热稳定盐(HSS) 对天然气净化装置造成的危害,建立了一种同时检测醇胺脱硫溶液中的乙酸根离子、甲酸根离子、氯离子、硫酸根离子、草酸根离子、硫代硫酸根离子和硫氰酸根离子的离子色谱方法。该方法利用膜过滤、反相固相萃取和稀释 3 个步骤对工业样品进行前处理,采用氢氧化钾梯度淋洗和电导检测的方式,实现了 7 种离子的分离与检测。方法的线性范围为 0.01 ~ 0.5 mmol/L,检出限(以信噪比(S/N) 为 3 计) 小于 0.1 mg/L,回收率为 80.0% ~ 100.3%。在 5 个不同添加浓度下分别测定了上述 7 个离子,色谱峰面积的重复性良好(相对标准偏差(RSD , $n = 10$) 为 0.94% ~ 3.99%。通过 3 个实验室比对试验,表明该方法再现性良好,色谱峰面积的 RSD 小于 5%。应用该方法成功地检测了 8 家天然气净化厂、3 家石油炼厂和 1 家煤制油工厂的脱硫溶液样品中的 HSS,并连续监测某天然气净化装置 15 d。该方法具有良好的可靠性和实用性。

关键词: 离子色谱; 热稳定盐; 醇胺; 脱硫溶液; 天然气

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2012) 04-0378-06

Determination of heat stable salt anions in alkanolamine desulphurization solution by ion chromatography

TANG Fei, WANG Yujie, LUO Qin, TANG Meng, CHEN Gengliang*

(*Research Institute of Natural Gas Technology, Petro China Southwest Oil and Gasfield Company, Chengdu 610213, China*)

Abstract: To control the potential risk of natural gas purification plants, an ion chromatographic method has been developed to determine the heat stable salts (HSS) in alkanolamine desulphurization solution. Seven HSS anions, including CH_3COO^- , HCOO^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , were determined in a single injection. Before the chromatographic analysis, these industrial samples were pretreated by three steps, i. e. filtration, solid phase extraction and dilution. Using the gradient elution with KOH solution, all of the seven anions have been separated and determined by a conductivity detector. As the calibration results, the linear range of this method was 0.01 ~ 0.5 mmol/L for the 7 anions. The limit of detection (LOD, $S/N = 3$) was 0.1 mg/L for each anion. By spiked standard solutions in the samples, the recoveries were in the range of 80.0% ~ 100.3%. The repeatability of this method was evaluated at five different concentrations. The relative standard deviations (RSD , $n = 10$) of the peak areas were in the range of 0.94% to 3.99%. Moreover, the reproducibility of the method was also tested in three different laboratories and it was acceptable with the $RSD < 5\%$. The proposed method has been applied to the determination of HSS in eight gas purification plants, three oil refineries and one coal gas plant and to monitor a gas purification plant continuously in 15 days. It's shown that the accuracy and precision of this method are satisfactory.

Key words: ion chromatography (IC); heat stable salt (HSS); alkanolamine; desulphurization solution; natural gas

* 通讯联系人: 陈康良,教授级高级工程师,主要研究方向为天然气化工。E-mail: chengengliang@petrochina.com.

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(No. 20100481385) 和西南油气田分公司博士后项目(No. 2010030813) .

收稿日期: 2011-12-19

醇胺是目前石化与天然气行业中应用最为广泛的气体净化溶剂^[1],主要包括甲基二乙醇胺(methyldiethanolamine, MDEA)、一乙醇胺(ethanolamine, MEA)、二乙醇胺(diethanolamine, DEA)和二异丙醇胺(diisopropylamine, DIPA)等。然而,醇胺溶剂在使用过程中不可避免地会发生氧化降解,产生一系列有机或无机阴离子^[2,3]。由于它们无法在再生过程中去除,因而被称为热稳定盐(heat stable salts, HSS)。热稳定盐在醇胺法工艺系统中的不断积累会导致系统净化效能下降、溶液发泡和装置腐蚀等操作问题^[4-6]。

由于不同种类、不同含量的 HSS 的危害程度不同,所以有必要测定醇胺溶液中 HSS 的种类与含量^[7]。Kadnar 等^[8]报道了以 NaOH 和 NaHCO₃/NaCO₃ 为离子色谱淋洗液检测 HSS 的方法。Bord 等^[9]采用毛细管电泳法测定了醇胺溶液中 20 多种 HSS。罗芳^[10,11]采用离子交换树脂固相萃取方法对样品进行预处理,利用离子排斥色谱分两次进样测定了石化脱硫溶液中的 HSS。吴述超等^[12]设计了一种基于电渗析的连续样品前处理装置用于醇胺溶液样品的前处理。汪文强等^[13]通过添加丙酮为有机改性剂方式提高了离子色谱对 HSS 的分离效率。最近,颜晓琴^[14]采用离子色谱法测定了天然气净化溶液中 HSS 的种类和含量。综合上述文献,HSS 分析受到了石化领域越来越多的重视。目前分析醇胺溶液中 HSS 的方法有离子色谱法、毛细管电泳法、电化学法和滴定法等多种方法。离子色谱法由于在精密度、准确性和实用性等方面具有优势,使其最有可能成为标准方法。醇胺溶液样品取自工业装置,其样品清洁程度差异很大,需根据醇胺溶液样品中污染物的特点对样品进行前处理才能保证分析结果的稳定可靠。开发相应的样品前处理技术势在必行。由于 HSS 的保留能力差异较大,现有分析方法往往采用两次进样的方法将低保留的阴离子和高保留的阴离子分别进行分析。然而,两次进样的方法需要不同的固定相和淋洗液,实施起来有难度,并且会影响方法的重复性,因此开发一次进样即能分析全部 HSS 的方法将具有明显的优越性。

本文提出了一种以 KOH 为淋洗液的离子色谱法,采用浓度梯度洗脱方式解决了 HSS 阴离子保留能力差异大的问题。根据醇胺溶液样品中污染物的特点,采用反相固相萃取小柱去除非极性有机物,实现样品净化。通过应用该方法测定 MDEA 溶液中 HSS 的组成和含量来监测其受污染程度。当监测到某种 HSS 或总 HSS 含量超过其控制上限时,及时

启动溶液净化方案或调整操作工况,从而保障脱硫装置能长期稳定地运行。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICS1100 型离子色谱,配有淋洗液自动发生装置、自动进样器和电导检测器,抑制方式为电解抑制(戴安公司); IonPac AS11-HC 色谱柱(250 mm × 4 mm,一种高容量氢氧根基-选择性阴离子交换柱;戴安公司)。梯度淋洗由淋洗液自动发生装置在线配置 KOH 淋洗液的方式实现。

样品前处理所用的固相萃取(SPE)小柱为 Waters Sep-Pak C₁₈, SPE 柱的样品容量为 6 mL,填料量 500 mg,滤膜为 0.22 μm 的尼龙滤头。

NaCl、Na₂SO₄、Na₂C₂O₄、Na₂S₂O₃、NaSCN 的标准溶液购自国家标准物质中心,浓度为 0.1 mol/L。C₂H₃OONa、HCOONa 的标准溶液由优级纯试剂加超纯水配制。标准溶液不确定度 < 0.3% ($U_{95}, k=2$)。

检测的实际样品为天然气(或炼厂气)脱硫装置再生回路中的醇胺贫液,分别取自运行中的 8 套天然气净化装置、3 套石油炼化装置和 1 套煤制油装置的贫液取样口。

1.2 样品前处理

取 5 mL 样品溶液过 0.22 μm 的尼龙滤头以去除其中的固体颗粒。过滤后的样品溶液明显变澄清,无可见悬浮物。依次用纯水和甲醇活化 Waters Sep-Pak C₁₈ 固相萃取小柱,将过滤后的样品加入该柱中,置于离心机中于 1 000 r/min 转速下加速黏稠样品过柱。由于实际样品中 HSS 的浓度远远超出离子色谱法的线性范围,因此要将处理后的样品用超纯水准确稀释 100 倍后再进样分析。

1.3 离子色谱条件

采用自动淋洗液发生装置实现浓度梯度淋洗。梯度淋洗程序:0 ~ 5 min, 5 mmol/L KOH; 5 ~ 38 min, 5 ~ 100 mmol/L KOH; 38 ~ 40 min, 100 mmol/L KOH; 40 ~ 42 min, 100 ~ 5 mmol/L KOH。淋洗液流速:1.0 mL/min。离子检测的抑制方式为膜自动再生,抑制电流为 245 mA。色谱柱温为 35 °C。样品进样量为 25 μL。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理

分析前需根据样品中的杂质类型采用适当的技术进行样品前处理^[15]。工业装置中的脱硫溶液样

品可能含有原料天然气流带来的粉尘颗粒物或腐蚀产生的 FeS 颗粒,因此需要采用滤膜过滤器去除样品中这些固体颗粒物。

天然气中可能含有痕量的油田化学添加剂和凝析油,它们会溶解在脱硫溶液中,而这些有机物会吸附在离子色谱柱上造成色谱柱的污染,为此需要采用固相萃取小柱吸附样品中的有机干扰物以降低这种损害。由于这些有机物成分很复杂,目前尚没有好的办法评价去除效率,但根据固相萃取柱使用后形成的色带以及样品经处理后色度大大降低等现象,可以推断固相萃取小柱吸附了样品中的有机干扰物。此外,比较处理前后样品的色谱图,所有 HSS 离子的峰面积均无明显变化。

醇胺类化合物会抑制阴离子的电离,通过稀释样品可以提高分离度和离子响应。用移液器准确移取过滤后的醇胺溶液样品 1.000 mL,分别用超纯水稀释至 50.0、100.0、250.0 和 500.0 mL。取稀释的样品用进样环进样 20 μ L,重复分析 3 次,比较不同稀释倍数的样品中各离子的分离度和重现性。结果表明:当样品稀释 100 倍,离子色谱的抑制型电导检测器的响应信号为 1~50 μ S 时,色谱数据的线性和重现性比较好,故将样品稀释 100 倍后进样分析。

2.2 色谱条件的优化

为了考察各种 HSS 在离子色谱上的保留行为,用 IonPac AS11-HC 柱分离,以 KOH 为淋洗液等度淋洗分析了含有 7 种 HSS 的标准溶液。试验结果表明,采用等度淋洗难以同时分离弱保留的有机酸根离子(HCOO^- 、 CH_3COO^-)和强保留的无机酸根离子($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^-)。当淋洗液中 KOH 浓度小于 20 mmol/L 时,无机酸根离子保留时间过长;当 KOH 浓度过高时,有机酸根离子保留时间过短,分离度较差。

为了解决上述分离问题,采用淋洗液浓度梯度淋洗方式分离了上述 HSS 标准溶液,7 种阴离子在 42 min 内实现了完全基线分离(见图 1),所有离子的分离度均大于 3,理论塔板数大于 3 600。由于 SCN^- 的保留较强,整个分析时间较长,加之实验所用的离子色谱采用膜电解抑制器,最大只能支持浓度为 100 mmol/L 的 KOH 淋洗液,因此,没有办法通过进一步提高 KOH 浓度来减少分析时间。在实际应用中可以采用添加有机溶剂等方法来降低目标物的保留,但基于影响分析的重复性和色谱柱寿命,我们并不推荐这样做。虽然本方法的色谱分析时间略长,但较低的峰容量有利于应对样品中可能出现的干扰离子,具有良好的适用性,可用于不同脱硫装置中的样品分析。

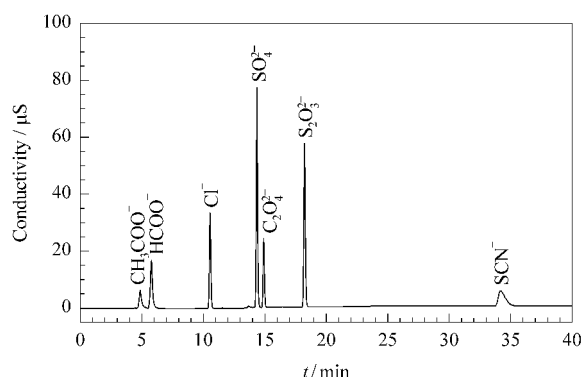


图 1 7 种 HSS 阴离子的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatogram of 7 heat stable salt anions

Standard solution (mg/L): NaCl (23.4), Na_2SO_4 (56.8), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (53.6), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (63.2), NaSCN (32.4), $\text{C}_2\text{H}_3\text{OONa}$ (54.4), HCOONa (41.6). Gradient elution program: 0–5 min, 5 mmol/L KOH; 5–38 min, 5–100 mmol/L KOH; 38–40 min, 100 mmol/L KOH; 40–42 min, 100–5 mmol/L KOH. Flow rate: 1.0 mL/min. Injection: 25 μ L.

2.3 干扰离子的影响

根据文献^[8]报道,醇胺溶液中可能存在的主要干扰离子有 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、乙醇酸(glycollic acid)根离子($\text{HOCH}_2\text{COO}^-$)和硼酸(boric acid)根离子(H_2BO_3^-)。通过添加标准样品的方式测定了这些干扰阴离子的保留时间分别为 CO_3^{2-} 14.9 min、 $\text{HOCH}_2\text{COO}^-$ 4.4 min、 NO_3^- 12.3 min、 PO_4^{3-} 13.7 min 和 H_2BO_3^- 16.5 min,表明上述干扰离子均不会对目标分析物的分析造成明显的影响。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性关系与检出限

为了考察分析方法的线性关系,将 7 种 HSS 的混合标准溶液分别稀释成 0.01~0.5 mmol/L(各种离子对应的质量浓度见表 1)之间的 7 个浓度的工作溶液,并利用已建立的方法分别测定,以分析物的峰面积 Y 对其质量浓度 X (mg/L) 进行线性回归,得到的标准工作曲线见表 1。表 1 中的数据表明:在所测定的浓度范围内,尽管各种 HSS 的响应系数存在一定的差别,但是检测器的响应均呈极佳的线性,相关系数大于 0.998 0。

以信噪比(S/N)为 3 计检出限(LOD),本方法的检出限除了乙酸根离子因电离相对较弱为 0.2 mg/L 外,其余目标物的 LOD 均为 0.1 mg/L。而实际上过低的检出限对需要稀释的工业样品分析也没有太大的意义。

2.4.2 重复性与再现性

通过对同一样品按照本文建立的前处理和分析方法平行分析 10 次考察方法的重复性。样品为空

表 1 7 种 HSS 阴离子的线性方程、相关系数、线性范围及检出限
Table 1 Linear equations, correlation coefficients (*r*), linear ranges and limits of detection (LOD) of 7 heat stable salt anions

Analyte	Linear equation	<i>r</i>	Linear range / (mg/L)	LOD (S/N=3) / (mg/L)
C ₂ H ₃ OO ⁻	<i>Y</i> = 3.7337 <i>X</i> + 0.0084	0.9988	1.13 – 56.5	0.2
HCOO ⁻	<i>Y</i> = 8.8313 <i>X</i> + 0.0748	0.9989	0.81 – 40.5	0.1
Cl ⁻	<i>Y</i> = 10.5322 <i>X</i> + 0.0428	0.9998	0.35 – 17.5	0.1
SO ₄ ²⁻	<i>Y</i> = 21.7303 <i>X</i> + 0.1001	0.9997	0.98 – 49.0	0.1
C ₂ O ₄ ²⁻	<i>Y</i> = 7.4365 <i>X</i> + 0.0953	0.9980	0.88 – 44.0	0.1
S ₂ O ₃ ²⁻	<i>Y</i> = 20.6778 <i>X</i> + 0.0535	0.9994	1.12 – 56.0	0.1
SCN ⁻	<i>Y</i> = 9.4100 <i>X</i> – 0.1009	0.9989	0.58 – 29.0	0.1

Y: the peak area of analyte, μS · min; *X*: the mass concentration of analyte, mg/L.

白基质中添加标准溶液,其中 7 种 HSS 离子的浓度为 0.1 mmol/L。试验结果表明: 各个分析物保留时

间的相对标准偏差(RSD) 均小于 1.5%,峰面积的 RSD 为 1.1%~3.2% (见表 2),说明该方法具有良好的重复性,与文献报道的方法^[7-10]相当。

为了考察本方法的再现性,本实验室与浙江大学和湖南大学开展了实验室间的实验比对。浙江大学所使用的仪器、色谱柱、淋洗液发生装置等色谱条件与本实验室基本相同。湖南大学所使用的离子色谱仪为 ICS3000 型,采用二元梯度淋洗。再现性实验所用的样品为空白基质中添加标准溶液,样品经过本实验室前处理后,送至比对实验室分析。实验数据表明: 只要色谱柱和淋洗液条件不变,本方法在其他实验室所获分析数据的重复性与本实验室基本一致(见表 2)。在 95% 的置信区间内,不同实验室测定的所有 7 种离子的色谱峰面积的 RSD 均小于 4%。

表 2 方法的重复性与再现性
Table 2 Repeatabilities and reproducibilities (RSD of the peak area, *n* = 10) of the method

Laboratory	C ₂ H ₃ OO ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SCN ⁻	%
Ours	2.8	3.2	1.6	1.1	3.1	2.4	1.2	
Zhejiang University	2.5	1.7	1.6	1.6	1.1	1.0	2.1	
Hunan University	2.1	1.1	1.6	1.2	3.8	0.6	2.4	

2.4.3 回收率

在样品中分别加入目标物本底浓度 80%、100% 和 120% 的标准溶液,并按所建立的方法对上述 3 个加标样品进行样品前处理及测定,每个样品测定 3 次,计算平均回收率。如表 3 所示,7 种 HSS 离子

表 3 样品中目标物的加标回收率
Table 3 Recoveries of the analytes spiked in a sample

Analyte	Background / (mg/L)	Added / (mg/L)	Found / (mg/L)	Recovery / %
C ₂ H ₃ OO ⁻	856.0	600.0	1353.0	82.8
	856.0	750.0	1456.3	80.0
	856.0	900.0	1642.3	87.4
HCOO ⁻	519.5	360.0	874	98.5
	519.5	450.0	950	95.7
	519.5	540.0	1035	95.5
Cl ⁻	66.3	40.0	103	91.8
	66.3	50.0	112.2	91.8
	66.3	60.0	126.1	99.7
SO ₄ ²⁻	301.5	220.0	493.2	87.1
	301.5	275.0	537.6	85.8
	301.5	330.0	587.9	86.8
C ₂ O ₄ ²⁻	198.5	160.0	327.5	80.6
	198.5	200.0	399.1	100.3
	198.5	240.0	411.6	88.8
S ₂ O ₃ ²⁻	161.8	144.0	297.2	94.0
	161.8	180.0	331.3	94.2
	161.8	216.0	368.4	95.6
SCN ⁻	ND	20.0	19.5	97.5
	ND	30.0	29.7	99.0
	ND	40.0	39.0	97.5

ND: not found.

的加标回收率为 80.0%~100.3%。

2.5 方法应用

2.5.1 实际样品的检测

由于石油与天然气工业越来越关注 HHS 带来的潜在危害^[6],利用所建立的方法对 8 家天然气净化厂、3 家石油炼厂和 1 家煤制油工厂的脱硫溶液样品进行了 HSS 分析,得到的数据如表 4 所示。以 Dow 化学公司推荐的 MDEA 脱硫溶液中 HSS 含量上限为标准,表 4 数据说明天然气净化厂存在 HSS 超标的情况。从阴离子种类上看,发生 C₂H₃OO⁻、HCOO⁻ 和 C₂O₄²⁻ 等有机酸根离子超标的情况较多。从超标程度上看,C₂O₄²⁻ 超标最为严重,其中有 3 套净化装置的 C₂O₄²⁻ 含量为推荐标准的 196%~277%。C₂O₄²⁻ 易配合溶液中的铁离子产生悬浮硫化铁颗粒,会使脱硫溶液中的泡沫更稳定,从而导致装置发生发泡现象。因此建议相关工厂适时进行脱硫溶液净化操作并调查分析原因。

石油炼厂脱硫溶液受 HSS 污染的情况显然较净化厂严重,从 HSS 含量来看,石油炼厂的 HSS 总含量约为天然气净化厂的 10~20 倍,远远超过了 HSS 的控制浓度;从 HSS 的组成来看,石油炼厂脱硫溶液中 Cl⁻、C₂O₄²⁻ 和 SCN⁻ 所占的比例较高,这些阴离子具有较强的腐蚀性,应该立即采取净化措施控制其危害。此外,我们还分析了 1 套煤制油装

表 4 石化脱硫装置中醇胺溶液的 HSS 含量(*n* =3)

Table 4 Concentration of heat stable salts in alkanolamine solutions from desulphurization devices (<i>n</i> =3)								mg/L
Device	C ₂ H ₃ OO ⁻	HCOO ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SCN ⁻	HSS
A	1000.0 ± 8.7	478.7 ± 4.4	52.9 ± 3.7	134.9 ± 0.1	50.3 ± 0.9	158.6 ± 4.8	—	1881.7 ± 6.3
B	841.2 ± 21.9	592.2 ± 2.5	89.9 ± 2.2	464.7 ± 3.1	142.0 ± 0.9	109.3 ± 1.2	—	2205.7 ± 33.6
C	644.2 ± 0.6	266.2 ± 1.8	33.6 ± 0.5	157.6 ± 0.1	6.0 ± 0.7	218.1 ± 3.7	—	1329.5 ± 3.7
D	583.0 ± 1.2	327.4 ± 1.7	19.3 ± 0.4	138.9 ± 3.8	82.0 ± 5.4	249.8 ± 2.3	—	1237.0 ± 0.6
E	447.3 ± 0.6	94.4 ± 0.4	276.9 ± 0.4	8.7 ± 1.5	56.4 ± 3.2	477.8 ± 23.9	—	1260.5 ± 29.1
F	1612.5 ± 6.4	1116.1 ± 4.0	163.9 ± 0.9	448.9 ± 0.9	490.7 ± 1.2	10.1 ± 0.1	—	3814.5 ± 7.5
G	1350.9 ± 7.9	528.3 ± 3.9	63.5 ± 0.6	616.5 ± 0.2	694.0 ± 0.2	18.1 ± 0.2	—	3223.2 ± 11.8
H	1323.7 ± 0.9	244.6 ± 3.7	61.3 ± 0.3	309.3 ± 0.4	536.0 ± 0.6	6.3 ± 0.7	—	2476.9 ± 4.3
I	3778 ± 11	2517 ± 21	5885 ± 15	134 ± 5	2949 ± 13	1854 ± 16	17226 ± 231	34344 ± 495
J	4052 ± 13	2535 ± 12	10965 ± 78	151 ± 3	3137 ± 11	1284 ± 5	14459 ± 123	36585 ± 402
K	8413 ± 16	1883 ± 6	10133 ± 112	415 ± 2	378 ± 10	38 ± 3	8366 ± 56	29549 ± 121
L	1145 ± 4	431 ± 3	26 ± 2	1385 ± 7	505 ± 5	4107 ± 12	586 ± 13	8186 ± 21
Recommended value [1]	1000	500	500	500	250	1000	1000	5000

Devices A – H were from natural-gas purification plants, I – K from oil refineries, and L from a coal-to-oil plant. The samples from devices A – H were diluted 100-fold, the samples from devices I – L were diluted 1000-fold. —: not found.

置的脱硫溶液,其中的 HSS 含量介于天然气净化厂和石油炼厂之间,主要是 SO₄²⁻ 和 S₂O₃²⁻ 含量较高。

2.5.2 醇胺溶液的长期监测

为了进一步证实方法的实用性,采用定时取样的方式对某天然气净化装置开展了为期 15 d 的连续监测。我们发现醇胺溶液中各种 HSS 含量比例基本稳定(见图 2),日变化不超过 2%。长期来看,HSS 的总含量保持一个缓慢增长的趋势,估算 HSS 增长速率仅为 1 ~ 10 μg/(L · d)。这说明天然气净化装置在正常运行情况下,MDEA 的氧化降解并不严重。该实验证明净化厂可以运用本方法监测脱硫装置中的 HSS,当某种 HSS 或总 HSS 含量超过其控制上限时,即可启动溶液净化方案保障脱硫装置的稳定运行。

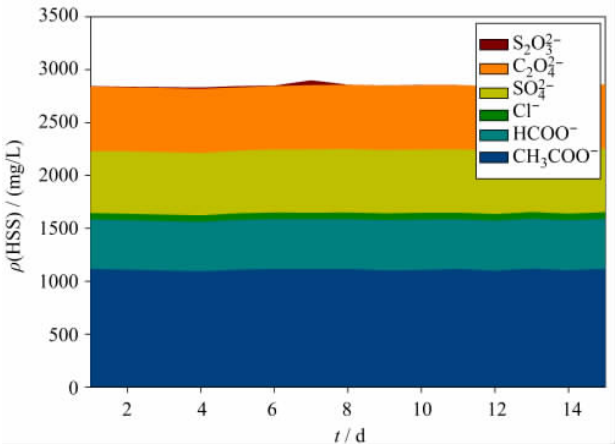


图 2 连续 15 d 检测某天然气净化厂的 HSS 浓度变化
Fig. 2 Continuous monitoring HSS concentrations in a natural gas purification plant for 15 d

3 结论

本文提出了一种检测醇胺脱硫溶液中 HSS 阴离子的离子色谱方法。本方法采用过滤、反相固相萃取和稀释 3 个步骤解决了工业样品前处理的问题。采用离子色谱浓度梯度淋洗技术实现了一次进样分析 7 种 HSS 阴离子。本方法的准确性、重复性和再现性均能够满足工业分析的要求。对一系列工业样品的分析结果表明,本方法具有良好的应用前景。此外,该方法运用了自动淋洗液发生装置和自动进样等设备实现了分析时无人值守。整个方法工作量少,易于操作,生产单位乐于接受。

致谢:感谢浙江大学朱岩教授在分析工作中给予的帮助与指导。

参考文献:

[1] Chen G L, Chang H G. Formula Solvent Application and Trend of Gas Purification Process. 2nd ed. Beijing: Petroleum Industry Press (陈康良, 常宏岗. 配方型溶剂的应用与气体净化工艺的发展动向. 2 版. 北京: 石油工业出版社), 2009

[2] Charma A, Meisen A. Can J Chem Eng, 1997, 75(4): 861

[3] Rooney P C. Hydr Proc, 1997, 76(4): 65

[4] Thitakamol B, Veawab A. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(1): 216

[5] Wang X Z. Petroleum Refinery Engineering (王秀珍. 炼油技术与工程), 2011, 41(5): 15

[6] Liu C Q, Zhu J H, Wu B C, et al. Petroleum Refinery Engineering (刘翠强, 朱建华, 武本成, 等. 炼油技术与工程), 2010, 40(1): 49

[7] Hu T Y, Huang Y, Yan X Q, et al. Chemical Engineering of

Oil & Gas (胡天友, 黄瑛, 颜晓琴, 等. 石油与天然气化工), 2008, 37(2): 119

[8] Kadnar R, Rieder J. J Chromatogr A, 1995, 706(1): 339

[9] Bord N, Cretier G, Rocca J L, et al. J Chromatogr A, 2005, 1100(1): 223

[10] Luo F. Petroleum Processing and Petrochemicals (罗芳. 石油炼制与化工), 2005, 36(3): 60

[11] Luo F. Journal of Instrumental Analysis (罗芳. 分析测试学报), 2004, 23(4): 84

[12] Wu S S, Hu R Z, Huang W X, et al. Petrochemical Technology (吴述超, 胡荣宗, 黄维雄, 等. 石油化工), 2006, 35(4): 384

[13] Wang W Q, Lu K P. Petrochemical Technology (汪文强, 陆克平. 石油化工), 2007, 36(1): 88

[14] Yan X Q. Chemical Engineering of Oil & Gas (颜晓琴. 石油与天然气化工), 2010, 39(4): 294

[15] Fan Y C, Zhu Y. Chinese Journal of Chromatography (范云场, 朱岩. 色谱), 2007, 25(5): 633

[16] Supap T, Idem R, Tontiwachwuthikul P. Energy Procedia, 2011, 4(1): 591

[17] Haws R. 2001 GPA Houston Regional Meeting. Houston: [s. n.], 2001: 1