

固相萃取 - 离子色谱法分析胺液中的 热稳态盐离子组成

罗 芳

(镇海炼化化工股份有限公司 技术中心, 浙江 宁波 315207)

摘 要: 建立了固相萃取(SPE) - 离子色谱(IC)法测定脱硫胺液中热稳态盐(HSS)离子的分析方法, 优化了萃取上样量、流速、解吸溶剂等条件。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SCN^- 、 HCOO^- 、 H_3CCOO^- 和 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CCOO}^-$ 的检出限为 $0.02 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.1 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.4 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.002 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.15 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.4 \times 10^{-6}(\text{w})$, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) 为 3.2% ~ 7.6%。同时建立了离子交换 - 容量法分析胺液中的热稳态盐分析方法, 对离子交换和固相萃取两种处理样品的方法进行了对比, SPE法检出限低而且重复性好。采用 SPE - IC 和离子交换 - 容量法, 对实际胺液样品进行分析对比, 实验结果表明当胺液中 HSS 的含量大于 1% 时, 采用容量法简单快速; 当 HSS 的含量小于 1% 时, 采用固相微萃取法 - 离子交换法比较准确。

关键词: 固相萃取; 离子色谱; 离子交换树脂; 热稳态盐; 胺液

中图分类号: O657.75 文献标识码: A 文章编号: 1004 - 4957(2004)04 - 0084 - 04

Determination of Heat Stable Salts Amine by Solid-phase Extraction Coupled with Ion Chromatography

LUO Fang

(Technology center, Zhenghai refinery & chemical company, Ningbo 315207, China)

Abstract: A method for the determination of heat-stable salts(HSS) in amine with solid-phase extraction (SPE) coupled with ion chromatography(IC), was developed. The experimental conditions of SPE, such as sample amount, flow rate and desorption solution, were optimized. The detection limits were $0.02 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.1 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.4 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.002 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.15 \times 10^{-6}(\text{w})$, $0.4 \times 10^{-6}(\text{w})$ for Cl^- , SO_4^{2-} , SCN^- , HCOO^- , H_3CCOO^- and $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CCOO}^-$, respectively. The relative standard deviations(RSDs) were 3.2% ~ 7.6%. This method was compared with the ion-exchange - volumetric method. It was found that the developed method was more accurate but more complicated than the latter one. When the HSS was less than 1%, the developed method should be selected.

Key words: Solid-phase extraction; Ion chromatography; Ion exchange resin; Heat stable salts; Amine

在天然气和炼厂气中含有大量的酸性气体(H_2S 和 CO_2), 它们在输送和深加工之前, 必须被除去。其中吸收酸性气最有效的溶剂是 20% ~ 30% 的烷醇胺溶液^[1]。它的工艺过程是使天然气或炼厂气通过胺汽提塔, 胺液吸收其中的 H_2S 和 CO_2 , 再通过加热脱附, 使胺液再生循环使用。

胺液再生过程中无机和有机阴离子, 以及氨基酸离子(含氮化合物降解形成)除不掉, 它们与烷醇胺结合形成醇胺盐, 因而被称为热稳态盐(heat stable salts, 简称 HSS)^[2]。当热稳态盐在胺脱除系统中不断积累, 会使胺液效率下降, 同时给装置带来腐蚀和发泡等问题。

美国和日本等国家在分析监测胺液中热稳态盐方面的研究比较先进, 目前国内虽有些脱硫专家已经意识到热稳态盐对脱硫装置造成的危害, 但尚无这方面的研究和关于胺液中热稳态盐的分析方法的报道。

本文首先建立胺液中热稳态盐含量容量分析方法。建立了固相萃取处理样品, 离子色谱法分析胺液无机阴离子、硫氰酸根、有机酸根离子的分析方法, 对胺液做了较全面的热稳态盐离子组成分析, 把离子色谱分析结果和容量分析方法数据做了对比实验。

收稿日期: 2004 - 02 - 16; 修回日期: 2004 - 05 - 12

作者简介: 罗 芳(1967 -), 女, 浙江杭州人, 工程师, 硕士。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Waters 离子色谱仪: Waters 515 泵、Waters CD431 电导检测器, 7010 进样器, SAT/IN 模数转换器, Milli-Q Academic 纯水器, Millennium 2010 色谱工作站。

葡萄糖酸钠、乙腈、正丁醇、硼酸、四硼酸钠、甘油、辛烷磺酸钠、氯化钠、硫酸钠、硫氰酸钾、甲酸钠、乙酸钠、甲基二乙醇胺(MDEA)、99%的丙酸和盐酸均为分析纯, 0.1 mol/L 标准 NaOH 溶液, 酚酞指示剂, pH 广泛试纸, 10% () HCl, 所用水为 Milli-Q 超纯水, 001 ×7 阳离子交换树脂。

1.2 色谱条件

1.2.1 常见阴离子和硫氰酸根分析方法 1 mmol/L 辛烷磺酸流动相: 在 1 L 容量瓶中倒入 100 mL 10 mmol/L 辛烷磺酸浓溶液用超纯水稀释到刻度混合均匀。

色谱柱: IC-PAKANION(0.46 ×5.0 cm) 柱, 流速: 1.2 mL/min, 进样量: 100 μL, 柱温: 室温。

1.2.2 有机酸根离子分析方法 3 mmol/L 辛烷磺酸钠(pH 6) 流动相配制: 在 1 L 容量瓶中加入 0.649 g 1-辛烷磺酸钠盐, 用 Milli-Q 超纯水并混合均匀。

色谱柱为: Ion Exclusion(30 cm ×7.8 mm) 柱, 流速: 1.2 mL/min, 进样量: 100 μL, 柱温: 室温。

1.3 离子交换树脂的选择及样品处理

贫胺液样品主要成分约 30% 的 MDEA 溶液, 因甲基二乙醇胺是带碱基团, 所以必须选用强酸性阳离子交换树脂, 热稳态盐束缚胺(以 R_3NHCl 表示) 与阳离子交换树脂的 H^+ 进行交换, 该反应是可逆反应, 所以树脂中加入盐酸可以使树脂再生。

称取一定量贫胺样品于塑料烧杯中。将样品倒入树脂柱, 并用去离子水冲洗烧杯几次, 洗液也倒入树脂柱中。收集从树脂中流出的溶液。用水冲洗至中性(pH 7)。再生, 用 15~20 mL 10% 的 HCl 冲洗交换树脂并用去离子水冲洗树脂至中性或等于冲洗用水的 pH, 树脂柱备用。

1.4 固相萃取小柱活化及使用方法

固相萃取小柱的填料是 Diol 硅胶上键合丙烯酰胺共聚物, 是一种强阴离子交换剂。在使用前必须进行活化, 用 5 mL 的超纯水湿润萃取小柱, 再用 1 mol/L NaOH 活化小柱, 最后用约 5 mL 的超纯水冲洗至中性, 准备上样。称取一定量的胺液样品, 用超纯水稀释到约 10 mL, 把样品缓慢注入萃取小柱, 用 2 mL 超纯水冲洗小柱, 再用 NaOH 溶液把吸附在小柱中的热稳态盐阴离子冲洗出来, 定容于 25 mL 容量瓶。

2 结果与讨论

2.1 热稳态盐含量的表示方法

热稳态盐阴离子(HSS)有多种阴离子组成, 因为一个阴离子束缚一个胺分子, 所以可以用束缚胺的总量在整个溶液中的质量百分比来表示热稳态盐的含量。

容量法分析胺液中热稳态盐含量的计算方法如下:

$$w(\text{HSS}) \% = (V \times n \times 11.9 / m) \%$$

其中: $w(\text{HSS}) \%$: 热稳态盐的质量百分含量; V : 标准氢氧化钠的体积, mL; n : 标准氢氧化钠的浓度, mol/L; m : 胺液的质量, g; 119: MDEA 的相对分子质量。

2.2 离子交换-容量法实验条件的优化

用阳离子交换树脂处理胺液样品, 树脂中的 H^+ 与样品中 MDEA 进行交换, 流出的液体为各种热稳态盐离子游离酸的溶液, 然后用标准的氢氧化钾进行酸碱滴定, 最后计算出以二乙醇胺表示的热稳态盐总量。

用该方法分析热稳态盐离子的含量的关键在于离子交换树脂初次使用时, 树脂的预处理。如果树脂预处理不好, 就会极大地影响分析数据准确性, 树脂初次使用前的处理不完全分析数据开始时呈有规律地上升。调整树脂初次使用预处理方法, 用 3~6 倍树脂体积的盐酸冲洗树脂并浸泡 20 h

以上,使树脂转型完全后,就不会出现这种情况。

2.3 SPE 条件的优化

2.3.1 穿透实验上样量 选用自己配制的胺溶液(溶液中含 1×10^{-2} (w) 乙酸根离子, 5×10^{-4} (w) 氯离子和 30% MDEA), 分别向 Waters Accell Plus QMA 小柱上样 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 g。

实验发现在 1.0~3.0 g 上样体积和峰面积呈良好的线性, 当大于 3.0 g 上样量与峰面积不成线性, 说明已经发生穿透现象, 所以规定上样量为 1~3 g, 根据胺液中的热稳态盐含量的具体情况做适当调整。

2.3.2 流速的选择 萃取流速是 SPE 中一个重要的影响因素, 如果流速太快, 各组分与吸收介质不能充分接触, 从而造成样品中组分得不到分离, 发生穿透, 回收率下降。我们选用自己配制的胺溶液上样量为 3.0 g, 考察了萃取流速变化对萃取效果的影响, 流速在 0.2~1.0 mL/min 比较合适。

2.3.3 洗脱液的选择 分别使用 1 mL 50% 及 100% 甲醇, NaOH 浓度分别是 0.05、0.1、1.5 mol/L, 进行洗脱, 实验结果洗脱液选择 50% 甲醇, NaOH 浓度为 0.1 mol/L 效果最好, 平均回收率为 100%。

2.4 方法的线性范围、检出限和精密度

在优化的实验条件下, 采用离子交换-离子色谱法和固相萃取-离子色谱法, 对混合标样进行分析, 以峰面积对浓度做工作曲线, 平行测定 6 次。两种方法的线性范围、检出限、精密度见表 1。从表 1 可以看出固相萃取-离子色谱法比离子交换-离子色谱法检出限低而且重复性好。

表 1 方法的线性范围、检出限和精密度

Table 1 The linear range, detection limit and precision ($n = 6$) of the methods

Compound	Linear range $w/10^{-6}$		Detection limit $w/10^{-6}$		RSD $s_e/ \%$	
	method 1*	method 2**	method 1	method 2	method 1	method 2
Cl ⁻	2~200	0.02~200	0.20	0.002	3.2	2.5
SO ₄ ²⁻	10~1 000	0.1~1 000	1.0	0.01	4.8	3.4
SCN ⁻	40~4 000	0.04~4 000	4.0	0.04	5.4	3.6
HCOO ⁻	1.5~200	0.015~200	0.15	0.000 2	4.4	3.5
H ₂ CCOO ⁻	15~2 000	0.15~2 000	1.5	0.02	5.2	3.8
CH ₃ CH ₂ COO ⁻	40~4 000	0.04~4 000	4.0	0.04	7.6	5.0

*离子交换-离子色谱法(Ion-exchange-IC); **固相萃取-离子色谱法(SPE-IC)

2.5 对不同装置贫胺液样品进行分析

采集不同装置的样品, 分别用离子交换-容量法和固相萃取-离子色谱法进行分析, 典型样品的分析数据及重复性如表 2 所示。标样和样品的色谱图如图 1 和图 2 所示。典型胺液样品各种热稳态盐阴离子含量和组成如图 3 所示。

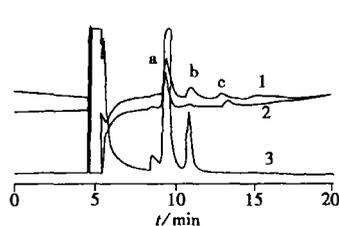


图 1 胺液中有有机酸根分析色谱图
Fig. 1 Chromatograms of organic acid anions in amine samples
a. formate; b. acetate; c. propionate; 1. 1# amine sample; 2. standard; 3. 2# amine sample

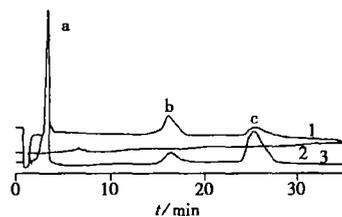


图 2 胺液中氯离子、硫酸根、硫氰酸根色谱图
Fig. 2 Chromatograms of chloride, sulfate and thiocyanate in amine samples
a. chloride; b. sulfate; c. thiocyanate; 1. standard; 2. 1# amine sample; 3. 2# amine sample

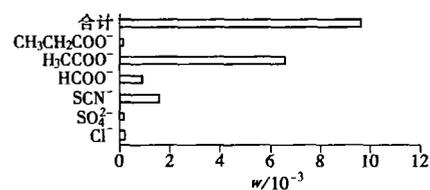


图 3 典型胺液样品中各种热稳态盐阴离子含量
Fig. 3 The heat stable salts composition in a typical amine sample

表2 实际样品容量法与离子色谱法分析结果 ($w/10^{-6}$)Table 2 Analytical results of real samples using volumetric and ion chromatographic methods ($w/10^{-6}$)

Compound	1# Sweet amine (贫胺液)		2# Sweet amine (贫胺液)	
	method 1	method 2	method 1	method 2
Cl ⁻	/	2.13×10^2	/	0.500
SO ₄ ²⁻	/	1.83×10^2	/	1.21
SCN ⁻	/	1.59×10^3	/	1.38
HCOO ⁻	/	9.01×10^2	/	18.1
H ₂ CCOO ⁻	/	7.56×10^3	/	1.14×10^2
CH ₃ CH ₂ COO ⁻	/	1.57×10^2	/	54.3
Total	/	1.06×10^4	/	1.88×10^2
HSS w/ %	2.75	2.61	6.00×10^{-2}	5.00×10^{-2}
RSD s/ % (n=6)	3.5	3.8	25	7.6

* Ion-exchange coupled with volumetric method; ** SPE- IC method

3 结论

建立了 SPE- IC 和离子交换-容量法分析胺液中热稳态盐的分析方法。对固相萃取条件进行了优化,并对离子交换法和 SPE 样品处理方法进行了比较,证明固相萃取-离子色谱法分析胺液热稳态盐的回收率,重复性非常好,通过此分析方法了解热稳态盐的离子组成。

对脱硫装置胺液样品进行分析,容量分析法和 SPE- IC 进行比较。在胺液中热稳态盐含量较低时(小于 1.0%),容量法重复性较差,我们应该采用 SPE- IC 分析方法。因为容量分析方法简单快速,所以当热稳态盐含量大于等于 1%时,日常的跟踪分析采用容量分析方法。

参考文献:

- [1] 洪先荣,黄费喜,朱培玉,等. 延迟焦化装置处理废胺液[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(1): 56-60.
- [2] 林霄红. 液化气脱硫脱臭工艺存在问题的探讨[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(1): 11-34.

(上接第 83 页)

合物 V-0, 其分子离子峰即为基峰,说明这些杂环化合物都很稳定。

(2) 母体化合物由于没有取代基,主要发生分子内脱中性小分子重排裂解。母体化合物酰基化后, -裂解占主要地位。

(3) 芳酰基化合物 V-1~V-7 的基峰都为 m/z 164, 共同特征离子是 m/z 164、 m/z 120 和 m/z 92, 得到这些碎片离子的裂解方式也相同。由分子离子发生 -裂解, 得到基峰 m/z 164, 基峰再脱去 1 分子 CO₂ 生成 m/z 120, m/z 120 再脱去 1 分子 CO 而生成 m/z 92。

(4) 苯乙酰基衍生物 V-7 的裂解碎片中, 未看到  (m/z 119) 的峰, 说明羰基与母环间的 -裂解不明显, 这可能是亚甲基破坏了羰基与苯环的共轭关系, 使得羰基与亚甲基之间的键比羰基与母环之间的键更容易断裂。

参考文献:

- [1] LIU Y, ZHANG S F. Synthesis of 1,2,3,4-tetrahydro-1-indolizin-1-one and 3-methyl-1,2-dihydro-1-pyrrolo[1,2-a]pyrazin-1-one [J]. Chin Chem Lett, 1997, 8(7): 577-578.
- [2] 庞冀艳, 孙光, 傅德才, 等. 二氢吡咯并吡嗪酮衍生物的合成和抗炎镇痛作用[J]. 中国药物化学杂志, 2002, 12(2): 82-85.
- [3] 傅德才, 孙光, 楼扬通, 等. 二氢吡咯并吡嗪酮衍生物的合成和抗炎镇痛作用[J]. 中国药物化学杂志, 2002, 12(6): 329-332.
- [4] 周鸿娟, 傅德才. N-环己基吡咯吡嗪酮 EI 质谱及解析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(2): 59-62.
- [5] FUD C, YU H, ZHANG S F. Synthesis of (1H)-3,4-dihydropyrrolo[2,1-c]oxazin-1-one derivatives[J]. Chin Chem Lett, 2002, 13(11): 1051-1053.
- [6] PRETSCH E, BÜHLMANN P, AFFOLTER C. 波谱学数据表-有机化合物的结构解析[M]. 荣国斌译. 上海: 华东理工大学出版社, 2002. 34-36, 323-327.
- [7] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 36-67, 74-84.