

离子交换电雾检测测定 CO₂ 吸收液中 一乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺

叶明立^{1,2}, 陈郁^{3*}

(1. 浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310028; 2. 戴安中国有限公司上海实验室, 上海 201203;
3. 杭州职业技术学院, 浙江 杭州 310018)

摘要:建立了阳离子交换电雾检测器测定 CO₂ 吸收液中一乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺的分析方法. 实验采用 IonPac CS17 阳离子交换柱, 选用甲酸与乙腈溶液为淋洗液, 并考察了色谱柱种类、淋洗液种类与浓度对分离测定有机醇胺的影响. 所测 3 种有机醇胺的检出限分别为 0.21、0.04、0.32 μg · mL⁻¹, 线性范围在 1.0~100 μg · mL⁻¹, 相关系数分别为 0.9996、0.9993 和 0.9992, 加标回收率为 87%~98%. 用所建立的方法测定了 CO₂ 吸收液中有机醇胺质量浓度, 结果令人满意.

关键词:阳离子交换; 电雾检测器; 有机醇胺

中图分类号: O 657.7

文献标志码: A

文章编号: 1008-9497(2011)04-433-03

YE Ming li^{1,2}, CHEN Yu³ (1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Shanghai Lab., Dionex China Co LTD, Shanghai 201203, China; 3. Hangzhou Vocational and Technical College, Hangzhou 310018, China)

Determination of monoethanolamine, diethanolamine and diethanolmethylamine in the absorption liquid of CO₂ by ion chromatography with charged aerosol detector. Journal of Zhejiang University(Science Edition), 2011, 38(4): 433-435

Abstract: A method was developed for the determination of monoethanolamine, diethanolamine and Diethanolmethylamine in the absorption liquid of CO₂ by cation exchange ion chromatography with charged aerosol detector (CAD). Chromatographic separation was performed on a Dionex IonPac CS17(250×4 mm), formic acid and acetonitrile were used as eluent, respectively. The effects of the types of column, eluent, eluent concentration of organic alcohol amines were investigated. The linear ranges of the method for three alcohol amines were 1.0~100 μg · mL⁻¹, the correlation coefficients were 0.9996, 0.9993 and 0.9992, and the detection limits (S/N=3) were 0.21, 0.04, 0.32 μg · mL⁻¹ respectively. The method was successfully applied to determine organic alcohol amines in real sample. The recoveries of three organic alcohol amines after spiking were from 87% to 98%.

Key Words: cation exchange; charged aerosol detector; organic alcohol amine

0 引言

CO₂ 是主要的温室气体之一, 减少 CO₂ 排放量的有效途径就是从各种排放气体中分离回收 CO₂, 用于生产尿素、纯碱等化工产品. 因此, 从各种排放气体中分离提纯 CO₂ 并加以利用, 不仅具有重要的环境效益, 而且具有经济效益. 以有机胺水溶液(主

要为一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA))为吸收剂的 CO₂ 吸收法广泛应用于天然气、炼厂气、合成气及烟气等各种气体净化工艺中^[1-2]. 在醇胺类 CO₂ 吸收剂研究与生产过程中, 对有机胺成分及质量浓度测定有着重要的意义^[3].

有机胺类化合物, 主要采用气质联用 GC-MS^[4], 反相液相色谱 HPLC^[5] 等方法分析, 但由于醇胺类化合物热不稳定, 易分解, 采用 GC-MS 分析

收稿日期: 2011-03-20.

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y2110945, R4080124, Y507252); 浙江省分析测试基金资助项目(2007F70061).

作者简介: 叶明立(1978-), 男, 硕士, 主要从事分析测试方法的研究.

* 通信作者, E-mail: chenyu0571@163.com

不是太适合;而在反相液相色谱柱上,醇胺类保留很弱,需要进行复杂的衍生才能进行测定。

电雾检测器(CAD)是新型通用型检测器^[6-8],色谱淋洗液及被分析物经雾化器雾化,其中分析物液滴在室温下干燥形成溶质颗粒,与带正电荷的氮气颗粒反向相遇,经碰撞使溶质颗粒带上正电,用检测器测出带电溶质的信号电流,由此产生的信号电流与溶质的质量浓度成正比。CAD可实际应用于任何非挥发或半挥发化合物的分析检测。

本方法根据 MEA、DEA、MDEA 的理化性质,采用阳离子交换色谱柱^[9-10]分离、CAD 电雾检测器测定 CO₂ 吸收液中醇胺类化合物,结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS-5000 色谱仪(美国戴安公司),配 PEEK 泵,Chromleon 色谱工作站;CORONA ULTRA 电雾检测器;AS 自动进样器。

一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA),均为分析纯试剂,购自上海医药集团有限公司,实验用水为超纯水。

1.2 色谱条件

采用 IonPac CG17(50 mm × 0.4 mm)保护柱和 IonPac CS17(250 mm × 0.4 mm)分离柱。流动相为 V(乙腈):V(甲酸)=10:90 等度淋洗。流速为 1.4 mL · min⁻¹;进样体积 5 μL,柱温 30 °C。

电雾检测器参数:氮气压力 24 kPa;雾化温度 25 °C;检测范围设置为 100 pA。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

MEA、DEA、MDEA 在酸性情况下均以阳离子的形式存在,但也表现一定的疏水性。因此采用阳离子交换机理与反相机理相结合的混合基质色谱柱对其进行分离。

选择 Acclaim WCX-1 柱、Acclaim Trinity P1 柱和 IonPac CS17 柱作为分离柱进行实验。Acclaim WCX-1 柱流失比较严重,CAD 检测器背景噪音达到 50 pA,不适合用于该方法。Acclaim Trinity P1 柱,CAD 检测器背景噪音 < 5 pA,但调整流动相仍无法使 3 种有机胺达到基线分离。IonPac CS17 柱对 3 种有机胺保留合适,且背景噪音 < 5 pA。因此,选择 IonPac CS17 柱作为分离柱。

2.2 乙腈体积分数对分离的影响

有机胺具有一定的疏水性,加入有机溶剂可减少有机胺与固定相疏水表面的吸附作用,改善峰形与分离度。在流速恒定情况下,通过 5%、10%、15%、20% 和 30% 等不同体积分数乙腈作对比实验。发现适度增加乙腈的体积分数,可以改善峰型,提高塔板数,但对 3 种有机胺出峰时间影响不大。在流动相中加入体积分数为 10% 乙腈较适宜。

2.3 甲酸体积分数对分离的影响

阳离子交换分离机理中,淋洗液离子体积分数越高,淋洗液从固定相置换溶质离子越有效,溶质离子的洗脱时间越短。在流速、乙腈体积分数恒定情况下,改变甲酸体积分数 0.02%、0.05%、0.1%、0.2%、0.3% 作对比试验。甲酸体积分数在 0.1% 时,3 种有机胺达到完全分离,且出峰时间比较适宜。

2.4 线性关系、线性范围及检出限

用标准品配制 7 种不同质量浓度的混合标准溶液,MEA、DEA 与 MDEA 质量浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 μg · mL⁻¹。对上述溶液各测定 3 次后,取其峰面积的平均值,以峰面积为纵坐标,标准液质量浓度为横坐标建立标准工作曲线,3 种物质的线性回归方程如表 1 所示。可以看出,3 种物质在 1.0~100 μg · mL⁻¹ 时峰面积与质量浓度呈线性响应,相关系数为 0.999 2~0.999 6。以信噪比(S/N)为 3 计算检出限,MEA、DEA、MDEA 的检出限分别为 0.21、0.04、0.32 μg · mL⁻¹。

表 1 方法的线性关系

Table 1 Aggression equation of the analyte determined

被测物 Analyte	回归方程 regression equation	相关系数 <i>r</i>	线性范围 (μg · mL ⁻¹) Linear range
MEA	$Y = 0.0268X - 0.0002$	0.999 6	1.0~100
DEA	$Y = 0.0991X - 0.0008$	0.999 3	1.0~100
MDEA	$Y = 0.0311X + 0.0013$	0.999 2	1.0~100

注 Y: peak area; X: mass concentration of analyte, μg · mL⁻¹

2.5 重现性

吸取 MEA、DEA、MDEA 质量浓度为 50 μg · mL⁻¹ 的混合标准溶液,重复进样 11 次,记录色谱图(见图 1)。它们保留时间的相对标准偏差分别为 0.04%、0.03%、0.08%,峰面积的相对标准偏差分别为 1.21%、0.81%、0.61%,峰高的相对标准偏差分别为 1.60%、0.61%、1.29%,重现性较好。

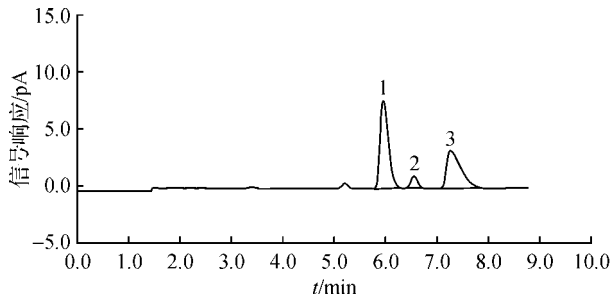


图1 标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard solution

1: MEA ($50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 2: DEA ($5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 3: MDEA ($50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

2.6 样品测定及回收率

样品稀释 100 倍, 经过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 按“1.2”节色谱条件进行测定, 外标法定量, 其分析结果见表 2。为确保检验方法的准确性, 在原样品中加入 3 个不同质量浓度标准工作溶液, 经过同样的样品前处理步骤, 进行加标回收试验, 回收率结果见表 2, 结果表明该方法符合样品分析的要求。样品色谱图如图 2 所示。

表 2 原样品中 MEA、DEA、MDEA 的质量浓度及回收率测定结果

Table 2 Contents and Recoveries of Organic Amine in the samples

被测物 Analyte	试样质量 浓度 Content $/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	加入标样量 Sample added $/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	加标后总质量 浓度 Content $/(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收率 Recovery /%
MEA	12.73	20	31.33	93.0
		10	22.44	97.1
		5	17.28	91.0
DEA	0.27	0.5	0.76	98.0
		0.25	0.50	92.0
		0.1	0.36	90.0
MDEA	8.60	15	23.13	96.9
		10	17.65	90.5
		5	12.95	87.0

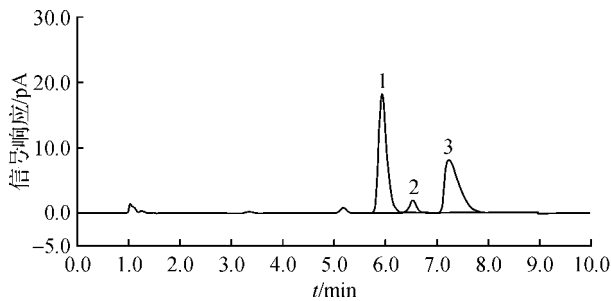


图2 实际样品的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of a sample

1: MEA, 2: DEA, 3: MDEA

3 结论

本方法采用阳离子色谱法-电雾检测器测定 CO₂ 吸收液中的有机胺, 进一步优化了分离条件, 在等淋洗条件下分离一乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺。在此色谱条件下, 一乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺有较好的线性和重现性以及较为理想的检测下限, 也解决了部分有机胺电导响应灵敏度不高等问题, 可以应用于 CO₂ 吸收液实际样品的测定。

参考文献(References):

- [1] LIN P, HSUN, KO CHIR, CHIANG, LI MENG HUI. Ternary diffusion coefficients of diethanolamine and N-methyl diethanolamine in aqueous solutions containing diethanolamine and N-methyldiethanolamine[J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2009, 276: 69–74.
- [2] VAIDYA P D, KENIG E Y. Absorption of CO₂ into aqueous blends of alkanolamines prepared from renewable resources[J]. **Chemical Engineering Science**, 2007, 62(24): 7344–7350.
- [3] HARTONO A, HALLVARD F. Kinetics reaction of primary and secondary amine group in aqueous solution of diethylenetriamine (DETA) with Carbon Dioxide [J]. **Svensen Energy Procedia**, 2009, 1(1): 853–859.
- [4] 余孔捷, 黄杰, 杨方. 气相色谱内标法测定食品加工助剂三乙醇胺中单乙醇胺、二乙醇胺[J]. **食品工业科技**, 2008, 8(29): 281–282.
YU Kong jie, HUANG Jie, YANG Fang. Determination of monoethanolamine and diethanolamine in food processing aids triethanolamine by GC internal standard method[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2008, 8(29): 281–282.
- [5] 何文远, 杨海真, 顾国维. 反相-高效液相色谱分析有机液肥中腐胺、亚精胺、精胺含量[J]. **中国土壤与肥料**, 2008, 3: 83–86.
HE Wei yuan, YANG Hai zhen, GU Guo wei. Determination of the content of putrescine, spermidine and permine in liquid organic fertilizer by RP-HPLC[J]. **Soil and Fertilizer Sciences in China**, 2008, 3: 83–86.
- [6] ZHANG Ke, DAI Lu lu, CHETWYN N P. Simultaneous determination of positive and negative pharmaceutical counterions using mixed mode chromatography coupled with charged aerosol detector[J]. **J of Chromatography A**, 2010, 1217: 5776–5784.

(下转第 488 页)

- graphic and electromyographic signals during incremental cycle ergometry[J]. **J Electro Kinesiol**, 2001, 11: 299– 305.
- [11] HENNEMAN E, OLSON C B. Relations between structure and function in the design of skeletal muscle[J]. **J Neurophysiol**, 1965, 28: 581– 597.
- [12] HAGBERG M, ERICSON B E. Myoelectric power spectrum dependence on muscular level of elbow flexors[J]. **Eur J Appl Physiol**, 1982, 48: 147– 156.
- [13] SZEPPALUSY P, GYORGY G. Entropy decay as a measure of stochasticity in chaotic systems[J]. **Phys Rev A**, 1986, 33(4): 2852– 2855.
- [14] 王健, 方红光, 杨红春. 运动性肌肉疲劳的表面肌电非线性信号特征[J]. 体育科学, 2005, 25(5): 39– 43.
WANG Jian, FANG Hong guang, YANG Hong chun. Nonlinear signal character of surface electromyography of exercise muscle fatigue[J]. **China Sport Science**, 2005, 25(5): 39– 43.
- [15] 宋超, 王健, 方红光. 间断递增负荷条件下肌肉活动的力电关系[J]. 体育科学, 2006, 26(3): 50– 52.
SONG Chao, WANG Jian, FANG Hong guang. The relationship between sEMG parameters and the force levels during step contractions of biceps brachii in non-fatigue state[J]. **China Sport Science**, 2006, 26(3): 50– 52.
- [16] 宋超, 王健, 楼兰萍. 连续递增负荷条件下肌肉活动的力电关系[J]. 中国应用生理学杂志, 2010, 26(1): 97– 101.
SONG Chao, WANG Jian, LOU Lan ping. The sEMG force relationship during ramp contractions of biceps brachii in non-fatigue exercises[J]. **Chinese J of Applied Physiology**, 2010, 26(1): 97– 101.
- [17] KASPAR F, SCHUSTER H G. Easily calculable measure for the complexity of spatiotemporal patterns[J]. **Physical Review A**, 1987, 36(2): 842– 848.

(责任编辑 涂红)

(上接第 435 页)

- [7] HOLZGRABEA U, NAPB C J, ALMELINGB S. Control of impurities in L-aspartic acid and L-alanine by high performance liquid chromatography coupled with a corona charged aerosol detector[J]. **J of Chromatography A**, 2010, 1217: 294– 301.
- [8] 郭慧丽, 魏瑞萍, 梅兴国. 高效液相色谱-电雾检测法测定两性霉素 B 脂质体中磷脂含量[J]. 中国医院药学杂志, 2008, 28(23): 2053– 2055.
GUO Hui li, WEI Rui ping, MEI Xing guo. Determination of phospholipid in amphotericin B liposome by HPLC charged aerosol detection (CAD)[J]. **Chinese Hospital Pharmacy J**, 2008, 28(23): 2053– 2055.
- [9] 孔露露, 郭晓燕, 周启星. 淋洗液浓度对痕量低分子量脂肪族胺离子色谱分离度的影响[J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1191– 1194.
KONG Lu lu, GUO Xiao yan, ZHOU Qi xing. Impact of eluent concentration on resolution of low molecular weight aliphatic amine at low levels by Ion chromatography[J]. **Chinese J of Analytical Chemistry**, 2010, 38(8): 1191– 1194.
- [10] 陈永欣, 施青红, 叶明立, 等. 自制阳离子色谱柱测定有机胺[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2005, 32(4): 415– 418.
CHEN Yong xin, SHI Qing hong, YE Ming li, et al. Self prepared cation exchange column for the separation of amines[J]. **J of Zhejiang University: Science Edition**, 2005, 32(4): 415– 418.

(责任编辑 涂红)