

单、二、三乙醇胺混合液的气相色谱分析

黄尚顺,王 俊,陈远霞,谭 波,韦志明,马就庆

(广西化工研究院,广西南宁 530001)

摘要:以邻苯二甲酸二甲酯为内标物,建立用气相色谱法测定乙醇胺混合物中单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)含量的方法。被测组分以 SE-54 毛细管柱分离,氢火焰离子化检测器测定。结果表明在所选择的条件下,单、二、三乙醇胺能较好的分离,一定浓度范围内,3 种乙醇胺与内标物峰面积比与质量浓度比有良好的线性关系,相关系数分别为 0.9988、0.9993 及 0.9995。3 种被测组分回收率范围分别为 97.25 % ~ 101.06 %、97.80 % ~ 100.57 %、99.61 % ~ 102.35 %,RSD 分别为 2.81 %、2.39 % 及 1.41 %。

关键词:乙醇胺;气相色谱;内标法

中图分类号:O657.71

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)S1-0358-02

An analytic method for mixture of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by gas chromatography

HUANG Shang - shun, WANG Jun, CHEN Yuan - xia, TAN Bo, WEI Zhi - ming, MA Jiu - qing

(Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001, China)

Abstract: With DMP selected as the internal standard substance, a method of gas chromatography for determining three ethanolamines (MEA, DEA and TEA) is established. The sample is analyzed by gas chromatography equipped a SE-54 capillary column and a flame ionization detector. The result shows that three ethanolamines can be separated and identified completely. In a certain concentration range, each component and internal standard has a good linear relationship between the concentration ratio and the peak area ratio. The correlation coefficients can be 0.9988, 0.9993 and 0.9995, the RSD, 2.81 %, 2.39 % and 1.41 %, and the average recovery, 97.25 % - 101.06 %, 97.80 % - 100.57 %, 99.61 % - 102.35 %, respectively.

Key words: ethanolamine; gas chromatography; internal standard method

乙醇胺作为一种重要的化工产品,广泛应用于纺织、有机合成、表面处理、气体净化吸收、冶金等领域^[1]。乙醇胺有 3 个同系物,即一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA),分子中含有氨基(碱性)和羟基(亲水性),它们同时具有胺和醇的各种化学性质和用途。其制备方法一般是由环氧乙烷和液氨为原料,经化学反应后分馏所得。环氧乙烷氨解合成乙醇胺反应是一系列并行的竞争反应^[2],通过改变反应条件可以提高产物中所需乙醇胺的收率^[3]。研究 3 种乙醇胺含量的检测方法对于选择性合成某种乙醇胺反应具有重要意义。目前虽有一些利用色谱法检测乙醇胺含量的报道^[4-5],但这些方法仅限于某一种乙醇胺的检测,而常用的化学滴定法虽能同时检测 3 种乙醇胺,但较繁琐且误差较大。笔者针对上述方法的不足,采用气相色谱法同时测定乙醇胺混合液中各种乙醇胺的含量。通过对毛细管柱和内标物进行筛选,最终采用弱极性的 SE-54 毛细管柱(5 % 苯基、1 % 乙烯基、94 % 聚二甲硅氧

烷)作为分离柱,邻苯二甲酸二甲酯作为内标物。对此方法的准确度和精密度的考察发现该方法具有简单、快速、高效、准确、稳定性和重复性好等优点,是一种仅用一种内标物就可以同时定量测定单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺含量的色谱分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6820 Plus 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器,HP ChemStation 工作站。单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、无水乙醇,均为分析纯;邻苯二甲酸二甲酯,色谱纯。

1.2 色谱条件

SE-54 毛细管柱(25 m × 0.32 mm);柱温 75 ,保持 3 min;以 70 /min 升至 175 ,调整升温速率以 1 /min 升至 185 ,保留 1 min;再改变升温速率以 70 /min 升至 250 ,保留 2 min。气化室温度为 250 ,检测器温度 300 ,载气为高纯氮(纯度为

收稿日期:2009-09-20

基金项目:广西省科技厅应用基础研究专项(桂科基 0731030)

作者简介:黄尚顺(1963-),男,高级工程师,主要从事有机合成及分析化学方面的研究,0771-3331758, hss1780@163.com。

99.999 %),流速 1 mL/min,进样量 1 μ L,分流比为 10 :1。

1.3 样品处理

样品溶液配制:准确称量 2.0 g(准确至 0.0002 g)样品于 100 mL 容量瓶中,加入 0.1 g(准确至 0.0002 g)邻苯二甲酸二甲酯,并用无水乙醇稀释至刻度,摇匀备用。

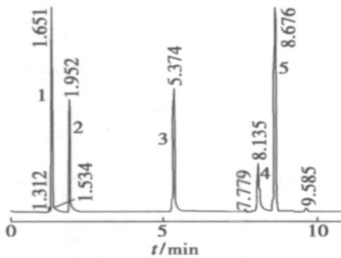
标准溶液的配制:分别准确称量 5 份一定质量的单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及邻苯二甲酸二甲酯于 100 mL 容量瓶中,并用无水乙醇稀释至刻度,摇匀备用。样品浓度数据如表 1。

表 1 1 [#] ~5 [#] 标准溶液浓度 g/100 mL				
编号	MEA	DEA	TEA	内标物
1 [#]	0.2017	0.2312	0.2123	1.0155
2 [#]	0.5732	1.0845	1.0966	1.0218
3 [#]	1.0568	2.0058	1.9113	1.0117
4 [#]	1.5089	3.0629	3.1773	1.0133
5 [#]	2.7004	5.3060	5.0159	1.0558

2 结果与讨论

2.1 色谱柱及色谱条件的选择

由于乙醇胺分子中含有氨基、羟基等极性基团,根据固定相首选遵循相似性原则,首选 PEG(聚乙二醇)色谱柱作为分离柱,但实验结果的谱图上未见 TEA 出峰信号,推测可能是被测组分与固定相结合太牢固所致,这说明需选择极性较小的固定相。随后依次选择 PB-1、OV-101、HP-1、及 SPB-5、SE-54 色谱柱作固定相,结果表明非极性色谱柱如 PB-1、OV-101、HP-1 无法将单乙醇胺与溶剂及二乙醇胺与三乙醇胺进行有效分离,SPB-5 作为分离柱时得到的峰形较宽且拖尾严重,SE-54 色谱柱能够将被测组分进行有效分离,峰型较好,如图 1 所示。



1—溶剂;2—乙醇胺;3—二乙醇胺;4—三乙醇胺;5—三乙醇胺

图 1 乙醇溶剂 MEA、DEA、TEA 及内标物色谱

2.2 标准曲线的测定

将上述准备好的 1[#]~5[#] 5 个标准溶液,按上述的操作方法进样,以 MEA、DEA、TEA 对内标物的质

量比为纵坐标,MEA、DEA、TEA 对内标物的峰面积比为横坐标进行线性回归分析,按 3 倍信噪比计算检出限,结果如表 2。

表 2 线性方程与检出限

组分	线性回归方程	线性范围/ g·(100 mL) ⁻¹	相关 系数	检出限/ g L ⁻¹
MEA	y = 1.2082x + 0.165	0.2017 ~ 2.7004	0.9988	5.0 × 10 ⁻³
DEA	y = 2.3531x + 0.3661	0.2312 ~ 5.3060	0.9993	4.7 × 10 ⁻³
TEA	y = 2.2307x + 0.3232	0.2123 ~ 5.0159	0.9995	1.9 × 10 ⁻³

2.3 方法的准确度与精密度

2.3.1 准确度测定

向已知浓度 MEA、DEA 及 TEA 样品中各自加入一定量的标准溶液,在稳定的色谱条件下进行定量分析,测定结果列于表 3。结果表明 MEA、DEA、TEA 的回收率范围分别为 97.25 %~101.06 %、97.80 ~100.57、99.61~102.35,达到了较高的准确性。

表 3 不同浓度样品的准确度

样品	本底值/mg	加标量/mg	测定值/mg	回收率/%
MEA	15.03	43.25	57.09	97.25
	66.78	43.25	110.25	100.51
	162.32	43.25	206.03	101.06
	198.56	43.25	243.06	100.63
DEA	16.35	58.14	73.21	97.80
	56.83	58.14	114.85	99.79
	99.18	58.14	157.65	100.57
	173.59	58.14	231.75	100.03
TEA	35.26	45.95	81.03	99.61
	54.89	45.95	101.92	102.35
	153.89	45.95	199.72	99.74
	210.65	45.95	256.86	100.56

2.3.2 精密度测定

准确称取定量的样品 5 份于 100 mL 容量瓶中,并用无水乙醇稀释至刻度,充分摇匀。按上述条件和方法进行分析测定,测定结果列于表 4。结果表明 MEA、DEA 及 TEA 的 RSD 分别为 2.81 %、2.39 %、1.41 %,标准偏差均小于 0.2 %,方法重现性好。

表 4 精密度测定结果

	测定值/%					平均值/ g·(100 mL) ⁻¹	标准 偏差	变异系数 (RSD)/%
	1	2	3	4	5			
MEA	5.32	5.63	5.25	5.48	5.34	5.40	0.16	2.81
DEA	6.18	6.20	6.45	6.26	6.75	6.37	0.15	2.39
TEA	4.25	4.23	4.19	4.18	4.33	4.24	0.06	1.41

(下转第 361 页)

洗脱液与甲醇乙酸混合液的荧光光谱非常接近,因此可以认为一次洗脱后,模板分子已基本洗脱,继续进行的 2 次、3 次洗脱可以确保模板分子完全洗脱。

1.2.3 吸附性能检测

使用 Cary50 紫外分光光度计确定 *L*-色氨酸和 *L*-酪氨酸的测定波长分别为 279 nm 和 275 nm,然后以蒸馏水为溶剂配制氨基酸标准溶液,测得相应波长下的标准曲线。

准确称取一定量洗脱过的 *L*-tp 表面印迹聚合物置于 25 mL 的磨口锥形瓶中,加入 5~10 mL 标准溶液,放入恒温振荡器中振荡 24 h 后,在高速离心机中离心 15 min。取适量的清液稀释至标准曲线的浓度范围,然后使用紫外分光光度计测定氨基酸浓度,进而计算 SMIPs 的吸附参数。测定空白吸附时,只需将印迹微球换成空白聚合物微球即可。吸附量 Q 、静态分配系数 K_d 、分离因子 α 、印迹因子 β 的计算公式如下:

$$Q = (C_0 - C_a) \times V / m, K_d = C_p / C_s,$$

$$A = K_{di} / K_{dj}, \beta = K_{di} / K_{dN}$$

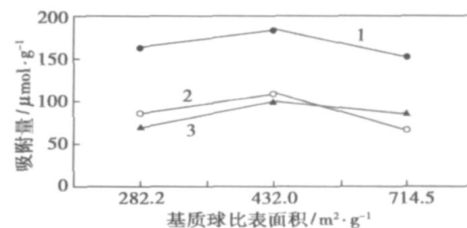
其中, Q 为 SMIPs 的吸附量 ($\mu\text{mol/g}$), C_0 为标准溶液的浓度 (mmol/L), C_a 为吸附后的溶液浓度 (mmol/L), V 为吸附液的体积 (mL), m 为印迹聚合物的质量 (g), K_d 为静态分配系数 (mL/g), C_p 为吸附平衡时底物在 SMIPs 上的浓度 ($\mu\text{mol/g}$), C_s 为吸附平衡时溶液中底物的浓度 (mmol/L), K_{di} 为底物的静态分配系数, K_{dj} 为竞争分子的静态分配系数, K_{dI} 为 SMIPs 对 *L*-tp 的静态分配系数, K_{dN} 为相应空白聚合物微球对 *L*-tp 的静态分配系数。

2 结果与讨论

2.1 基质球比表面积对 SMIPs 吸附性能的影响

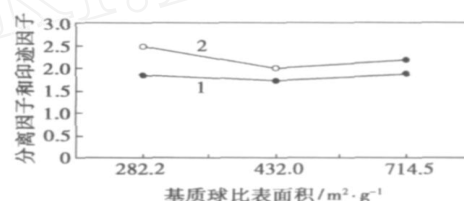
固定 *L*-tp 为 1 mmol,交联度 20%,引发剂 APS 浓度为 $7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,不同比表面积多孔基质球对

SMIPs 吸附量、分离因子和印迹因子的影响趋势见图 1、图 2。



1—*L*-tp 吸附量;2—*L*-tyr 吸附量;3—空白 *L*-tp 吸附量

图 1 基质球比表面积对 SMIPs 吸附量的影响



1—分离因子;2—印迹因子

图 2 基质球比表面积对分离因子和印迹因子的影响

从图 1 中可以看出,随着基质球比表面积的增加,SMIPs 对 *L*-tp 和 *L*-tyr 吸附量呈先增后减的趋势,当比表面积为 $432.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,SMIPs 吸附量均为最大。这主要是因为基质球对底物的吸附除了受比表面积的影响外,还受其孔径的影响,孔径较大时有利于底物向多孔表面的扩散,对吸附有利。对照图 3 可知,比表面积为 $432.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 时多孔微球的孔径较大,比表面积为 $283.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 时孔径次之,比表面积为 $714.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 时孔径最小,这与 SMIPs 对 *L*-tp 吸附量的变化趋势一致。另外,SMIPs 对 *L*-tp 的吸附量均明显高于相同初始浓度下的 NMIPs 的吸附量,说明表面印迹聚合物具有选择识别性的特点。对于

(上接第 359 页)

3 结语

笔者提出的单、二、三乙醇胺混合液的检测方法,快速、简便,有较高的准确性和精密度,通过加入一种内标物可以同时定量测定 MEA、DEA、TEA 的含量,适用于实验室或生产中进行乙醇胺含量的检测。

参考文献

[1] 李艳辉,汪永宗,王红. 环氧乙烷氨化法生产乙醇胺的反应过程

模拟研究[J]. 化学工程,2008,36(5):72-73.

[2] Hammar H, et al. Ethanolamines and propanolamines[M]// Gerhartz W, et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A10. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1987:1-22.

[3] Huntsman Petrochemical Corporation (Austin, TX). Production of diethanolamine:US,6063965. [P]. 2000-05-16.

[4] Kong J, Franklin N R, Zhou C W, et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors[J]. Science, 2000(287):622-625.

[5] 林福兰,熊东生. 三乙醇胺含量的气相色谱测定法[J]. 光谱实验室,2003,20(6):885. ■