

## 离子色谱法同时测定脱硫液中的四种醇胺

刘玉秀<sup>1</sup> 朱岩<sup>2</sup> 陈智栋<sup>3</sup> 周旭<sup>4</sup> 陈梅兰<sup>5\*</sup>

(1 瑞士万通中国 中心实验室, 北京 100192; 2 浙江大学 化学系, 杭州 310028;

3 常州大学 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 4 江苏省环境科学研究院  
环境工程重点实验室, 南京 210036; 5 浙江树人大学 生物与环境工程学院, 杭州 310015)

**摘要** 建立了同时分离测定异丙醇胺(IPA)、三异丙醇胺(TIPA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)、N,N-二甲基二乙醇胺(DMAE)和6种阳离子的离子色谱法。色谱柱为TSK gelSuper IC-CR阳离子交换柱, 流动相为冠醚(2.0 mmol/L)、甲基磺酸(2.2 mmol/L)、L-组氨酸(0.5 mmol/L)混合溶液, 流速为0.5 mL/min, 抑制电导检测。DMAE、MDEA、TIPA、IPA的检出限分别为0.48、36.9、47.04和1.39  $\mu\text{g/L}$ ; 样品中DMAE、MDEA、TIPA、IPA平均回收率为103.15%、95.48%、97.64%、92.41%。方法具有简单、快速、灵敏、抗干扰等优点, 用于测定脱硫液中的DMAE、MDEA、TIPA和IPA, 结果令人满意。

**关键词** 离子色谱法; 脱硫剂; DMAE; MDEA; TIPA; IPA

**中图分类号:** O657.7<sup>+</sup>5; TH833 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2012)03-0047-03

## Simultaneous Determination of Four Kinds of Alkanolamines in Desulfurization Solution by Ion Chromatography

LIU Yuxiu<sup>1</sup>, ZHU Yan<sup>2</sup>, CHEN Zhidong<sup>3</sup>, ZHOU Xu<sup>4</sup>, CHEN Meilan<sup>5\*</sup>

(1. Central Laboratory of Metrohm (China) Co., Ltd., Beijing 100192, China; 2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China; 4. Jiangsu Key Laboratory of Environmental Engineering, Institute of Environmental Sciences of Jiangsu, Nanjing 210036, China; 5. College of Biology and Environment Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China)

**Abstract** A new ion chromatographic method for simultaneous separation and determination of isopropanolamine (IPA), triisopropanolamine (TIPA), methyldiethanolamine (MDEA), Dimethylethanolamine (DMAE) and six kinds of cations was developed. The optimal chromatographic conditions were as following: a TSK gelSuper IC-CR cation exchange column, the mixture of 2.0 mmol/L 18-Crown-6, 2.2 mmol/L Methanesulfonic acid and 0.5 mmol/L L-Histidine as eluent, a flow rate of 0.5 mL/min, a suppressed conductivity detection, and the injection volume of 30  $\mu\text{L}$ . The limit of detection for DMAE, MDEA, TIPA, IPA was 0.48, 36.9, 47.0 and 1.39  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The average recovery for DMAE, MDEA, TIPA, IPA was 103.15%, 95.48%, 97.64%, 92.41%, respectively. The method has the advantages of simplicity, fast speed, high sensitivity and good anti-interference capability. It has been applied for the determination of DMAE, MDEA, TIPA, and IPA in the desulfurization solution with satisfactory results.

**Keywords** ion chromatography; alkanolamines; dimethylethanolamine (DMAE); methyldiethanolamine

收稿日期: 2012-07-06 修回日期: 2012-08-06

基金项目: 浙江省自然科学基金一般项目(Y5100280); 浙江省科技项目分析测试项目(2011C37034)。

作者简介: 刘玉秀, 女, 应用工程师, 主要从事分析测试方法的研究。E-mail: bj.liuyx@metrohm.com.cn

\* 通讯作者: 陈梅兰, 教授, 分析方法研究。E-mail: rain-lake@163.com

(MDEA); triisopropanolamine (TIPA); isopropanolamine (IPA)

## 1 前言

在天然气、炼厂气、油田气等含  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  气体的选择性脱硫净化处理中,醇胺法因具有处理量大、操作稳定可靠等优点而得到广泛应用<sup>[1]</sup>。准确、快速地测定脱硫液中醇胺的浓度,对于及时指导脱硫工艺生产,具有十分重要的意义。醇胺的检测方法主要包括毛细管色谱紫外检测法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[3-4]</sup>、液相色谱串联质谱检测法<sup>[5]</sup>、离子色谱法<sup>[6-8]</sup>,这些方法耗时且不能同时检测,将离子色谱法应用于脱硫工艺中几种醇胺的同时检测,同时存在其中的阳离子对其检测没有干扰,方法显示了简单、快速、灵敏、抗干扰等优点。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

TOSOH IC-2010 离子色谱仪(TOSOH),阳离子交换柱为 TSK guardcolumn Super IC-C HS(4.6 mm×1 cm)和 TSK gelSuper IC-CR(4.6 mm×10 cm, 3  $\mu\text{m}$ ),阳离子抑制胶(TOSOH)。

$\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  标准储备溶液(1 000 mg/L):由分析纯的氯化盐配制而成。

异丙醇胺(IGR),二异丙醇胺(98%),三异丙醇胺(95%),N-甲基乙醇胺(99%),N-甲基二乙醇胺(99%),N,N-二甲基乙醇胺(DMEG),二乙醇胺(99%),实验用水均为电阻率大于 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  的超纯水,由 Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)提供。

实际样品为中石化青岛石油化工有限公司生产过程中含脱硫剂的贫液。

### 2.2 色谱条件

流动相:冠醚(18-Crown-6, 2.0 mmol/L) + 甲基磺酸(MSA, 2.2 mmol/L) + L-组氨酸(L-His, 0.5 mmol/L)混合溶液,流速 0.5 mL/min;柱温 40  $^{\circ}\text{C}$ ,进样量 30  $\mu\text{L}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱条件优化

实验分别比较了 3 种柱子的分离效果,TSK. gelSuperIC-C HS、TSK. gelSuperIC-A/C 和 TSK. gelSuperIC-CR,最终选用了具有很好选择性的 TSK. gelSuperIC-CR 阳离子色谱柱。优化淋洗液组

成为 MSA(2.2 mmol/L)和 L-His(0.5 mmol/L)和冠醚(2 mmol/L)。通过调整淋洗速度来改善峰形和调节分离度,流速选用 0.5 mL/min。在以上优化条件下,DMAE、MDEA、TIPA 和 IPA 与  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  在 30 min 内得到了很好的分离。

### 3.2 线性范围和检出限

取适量储备液配制成不同质量浓度的 DMAE、MDEA、TIPA、IPA 和 6 种常规阳离子混合标准溶液,在 2.2 色谱条件下,绘制 DMAE、MDEA、TIPA 和 IPA 的工作曲线。结果表明 DMAE、MDEA、TIPA 和 IPA 在一定范围内呈良好的线性关系,线性相关系数大于 0.998。根据 3 倍信噪比,确定方法的检出限,分别为 0.48、36.9、47.04 和 1.39  $\mu\text{g/L}$ 。对标准混合溶液分别进行 6 次平行测定,计算相对标准偏差(RSD)均小于 2.0%。

### 3.3 样品分析

称取贫液 0.105 g,用去离子水定容至 100 mL 的容量瓶中,稀释 10 倍后经过 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤装入自动进样器样品盘中,自动稀释 100 倍。实际样品溶液进样后所得的谱图如图 1 所示。对上述含脱硫剂的贫液进行加标回收实验所得回收率为 92.41%~103.15%,相对标准偏差(RSD)均小于 2.4%。经计算,该贫液中 DMAE 含量为 6.6%,MDEA 含量为 34.8%。

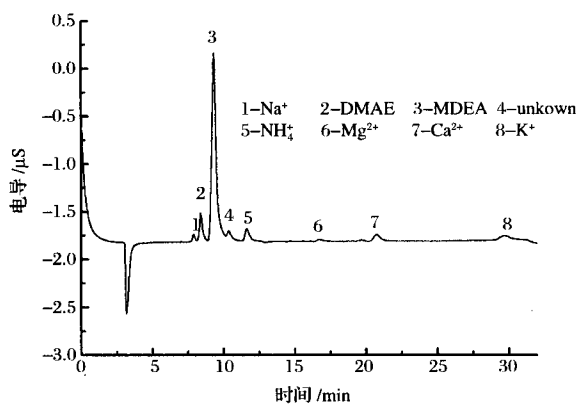


图 1 实际样品色谱图

Figure 1. A chromatogram of a real sample.

## 4 结论

采用离子色谱抑制电导检测法可以同时准确、快速地测定脱硫液中 DMAE、MDEA、TIPA 和 IPA

的含量。此方法样品前处理简单,选择性高,重现性好,且不受常规阳离子干扰,适合广泛地用于脱硫工艺中DMAE、MDEA、TIPA和IPA浓度的测定。

#### 参考文献

- [1] Griselda Corro. Sulfur impact on diesel emission control-A review[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, 75(1): 89-106.
- [2] Bord N, Cretier G, Rocca J L. Determination of diethanolamine or N-methyldiethanolamine in high ammonium concentration matrices by capillary electrophoresis with indirect UV detection; Application to the analysis of refinery process waters[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 380: 325-332.
- [3] Levent K, Orkun Alp. Comparison of organic solvents used for the determination of mustard gas hydrolysis products in urine samples using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2004, 18: 1629-1634.
- [4] 杜进祥, 王凤贵, 向东. 毛细管气相色谱法测定酸性气体吸收液中的二乙醇胺和甲基二乙醇胺[J]. *石油化工*, 2001, 30(1): 51-53.
- [5] Pablo C, Makram T S, Yun Z C. A liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry study of ethanolamines in high salinity industrial wastewaters[J]. *Talanta*, 2010, 80: 1110-1115.
- [6] Application Update 138: Determination of Ethanolamines in Industrial Waters by Cation-Exchange Chromatography, Dionex, Sunnyvale, Calif, USA, 1998.
- [7] Metrohm IC Application Note No. C-107: Hydroxylamine, Ethanolamine, Triethanolamine and Hydrazine on the Metrosep C3-250 Cation Column, Metrohm, Herisau, Switzerland, 2008.
- [8] 周旭, 王金平, 崔成来, 等. 非抑制离子色谱法测定炼油厂脱硫液中N-甲基二乙醇胺[J]. *石油炼制与化工*, 2011, 42(6): 88-92.
- (上接第39页)
- [3] Evelyn G, Marc O, Jean F. Improved protocols for quantitative determination of metabolites from biological samples using high performance ionic-exchange chromatography with conductimetric and pulsed amperometric detection[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2000, 26: 715-723.
- [4] 原小寓, 吴伟, 于泓. 离子排斥色谱法分析有机酸的新进展[J]. *生命科学仪器*, 2005(3): 29-33.
- [5] 田鹏, 徐烨, 李莹. 离子排斥色谱法测定十二种有机酸的研究[J]. *分析科学学报*, 2001(12): 483-485.
- [6] 田鹏, 徐烨. 测定啤酒和白葡萄酒中有机酸的离子排斥色谱法[J]. *分析测试学报*, 2002(2): 68-70.
- [7] 田鹏, 徐烨. 离子排斥色谱法测定12种有机酸的规律[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2003, 24: 198-200.
- [8] Gjerde D T, Fritz J S J. Effect of capacity on the behavior anion-exchanger resins[J]. *J. Chromatogr.*, 1979, 176: 199-206.
- [9] Shotyky W, Immenhauser P I. Determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in coral skeletons by chelation ion chromatography[J]. *J. Chromatogr A*, 1995, 706: 167-173.
- [10] Heithmar E M, Hinners T A, Rivielo J M. Minimization of interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using online preconcentration[J]. *Anal. Chemi*, 1990, 62: 857-864.
- [11] Montigny P De, Stobaugh J F. Naphthalene-2,3-dicarboxyaldehyde/cyanide ion: a rationally designed fluorogenic reagent for primary amines[J]. *Anal. Chem.*, 1987, 59: 1096-1101.
- [12] 钟莺莺, 朱海豹, 裘亚钧, 等. 单泵柱切换离子色谱法分析复杂基体中痕量阴离子[J]. *中国无机分析化学*, 2011, 1(1): 78-82.
- [13] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.