

气相色谱法测定工业用二乙醇胺中的杂质^{*}



张颂红, 章渊昶

(浙江工业大学 化工学院, 浙江 杭州 310014)

ZHANG S H

摘 要: 利用 HP-5 毛细管柱, 甲醇为溶剂, 三甘醇为内标, 氢火焰离子检测器检测, 分别对工业用二乙醇胺中杂质一乙醇胺和三乙醇胺进行分离, 进而测定其含量。实验结果表明, 本方法回收率为 93.17% ~ 101.50%, 相对标准偏差为 1.54% ~ 2.15%。此方法简便、快速、灵敏, 并具有较好的准确度和精密度, 适用于对工业用二乙醇胺中杂质的质控分析。

关键词: 毛细管气相色谱法; 二乙醇胺; 一乙醇胺; 三乙醇胺

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)03-0085-03

DETERMINATION OF IMPURITY CONTENT IN INDUSTRIAL DIETHANOLAMINE BY GAS CHROMATOGRAPHY

ZHANG Song-hong, ZHANG Yuan-chang

(Chemical Engineering College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A facile and rapid method for the determination of ethanolamine (EA) and triethanolamine (TEA) in diethanolamine (DEA) by using hydrogen flame ionization detector has been developed. It was operated on a HP-5 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m capillary column. Triethylene glycol (TEG) was used as internal standard. The average recoveries were from 93.17% to 101.50%, at relative standard deviations from 1.54% to 2.15%.

Key words: capillary gas chromatography; diethanolamine; ethanolamine; triethylene glycol

乙醇胺是液体洗涤剂、气体净化、金属加工液、纺织品精整、药物制造和乙二胺制造等的重要原料, 它包括一乙醇胺 (EA)、二乙醇胺 (DEA) 和三乙醇胺 (TEA) 3 种化合物。目前, 其生产工艺主要采用氨和环氧乙烷在水作为催化剂条件下反应, 同时生成以上 3 种物质, 然后通过蒸馏切取不同馏分, 分别得到 3 种产品。

工业用二乙醇胺作为酰胺化反应的原料, 其杂质主要为一乙醇胺和三乙醇胺, 杂质含量的高低直接影响其成品非离子表面活性剂应用的效果。因此建立一种简便、快速、准确测定二乙醇胺中杂质一乙醇胺和三乙醇胺的方法, 对指导工艺运行具有非常重要的意义。目前气相色谱法对胺类的测定一般需经衍生, 操作繁琐、耗时^[1]。对二乙醇胺中杂质一乙醇胺和三乙醇胺含量的测定, 我国化工行业标准中不仅要使用范氏氨基酸氮测定器, 而且碱性杂质干扰严重^[2]。杜进祥等^[3]曾用极性 DB-WAX 毛细管柱、

* 收稿日期: 2002-11-19

作者简介: 张颂红 (1972-), 女, 浙江诸暨人, 讲师, 硕士, 主要从事传质与分离方向的研究。

E-mail: zhangsh@septechn.com.cn

水为溶剂对酸性气体中二乙醇胺含量进行了分析;李瑞峰等^[4]曾用热导检测,归一化法定量对工业用二乙醇胺含量进行了研究。本研究用 HP-5 毛细管柱,甲醇为溶剂,以三甘醇(TEG)作为内标定量分析二乙醇胺中杂质一乙醇胺和三乙醇胺含量,迄今为止未见报道,采用该方法简便、快速,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 Plus 气相色谱仪,7683 自动进样器,HP ChemStation 化学工作站,一乙醇胺(分析纯,99%~103%,上海五联化工厂),三乙醇胺(分析纯,99%,江苏鸿声化工厂),三甘醇(化学纯,98%,上海化学试剂公司),甲醇(HPLC 级,美国天地公司)。

1.2 色谱条件

色谱柱:HP-5 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m);柱温:80 $^{\circ}$ C,保持 2 min,然后以 10 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 250 $^{\circ}$ C;进样口和氢火焰离子检测器温度均为 280 $^{\circ}$ C;载气:高纯氮;柱流速:1.5 mL/min(恒流);尾吹流速:25 mL/min;氢气流速:30 mL/min;空气流速:350 mL/min;分流比 25:1;进样量 1 μ L。

1.3 标准贮备液的配制

分别准确称取一乙醇胺 1.000 g、三乙醇胺 1.000 g 于 2 个 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,配制成单组分标准溶液,用于 GC 定性分析,作为一乙醇胺、三乙醇胺的标准贮备溶液。

准确称取三甘醇 2.000 g 于 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,作为胺的内标标准使用液。

1.4 样品处理

称取充分混匀的工业用二乙醇胺样 1.000 g 于 10 mL 容量瓶中,准确加入三甘醇内标标准使用液 1.0 mL,用甲醇稀释定容至 10.0 mL。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

选用 PEG-20M(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m),FFAP(10 m \times 0.25 mm \times 0.30 μ m)及 HP-5(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)毛细管柱分析二乙醇胺中杂质一乙醇胺和三乙醇胺的含量,在 PEG-20M 和 FFAP 毛细管柱上出现峰拖尾,分离效果不好,难以准确定量;而在 HP-5 毛细管柱上分离良好;在拟定的色谱条件下,采用保留时间的定性方法,得到一乙醇胺、三乙醇胺的色谱分离图(图 1)。

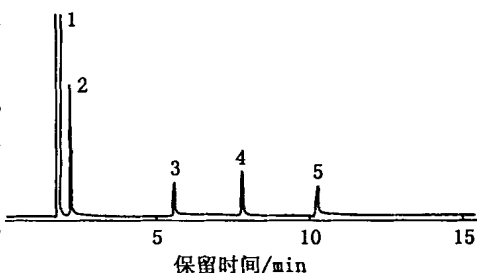


图 1 标准品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard samples

1. 溶剂(甲醇) methanol; 2. 一乙醇胺 EA; 3. 二乙醇胺 DEA; 4. 三甘醇 TEG; 5. 三乙醇胺 TEA

2.2 溶剂的选择

分别用无水乙醇、水、甲醇作溶剂对二乙醇胺进行气相色谱分析。通过实验,采用水作溶剂,峰拖尾严重,分离不够理想;采用无水乙醇作溶剂,一乙醇胺峰与乙醇的杂质难以分离;以甲醇作溶剂进行色谱分析,分离效果较好,故本试验选用甲醇作溶剂。

2.3 标准曲线与检测限

分别准确吸取 1.3 节制备的标准贮备液 0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、4.5 mL 于 6 个 10 mL 的容量瓶中,各加入 1.0 mL 内标使用液,制成标准系列进样测定;然后以标准物与内标物的浓度比为横坐标,对应峰面积比为纵坐标进行线性回归分析,得线性回归方程及相关系数。并根据信噪比 $S/N = 3$,计算得一乙醇胺和三乙醇胺的最低检测浓度,结果见表 1。

表 1 标准曲线及检出限

Table 1 Calibration curve and detection limit

组分 components	回归方程 regression equation	线性范围/(mg·L ⁻¹) linear range	相关系数 <i>r</i> correlation coefficient	检出限/(g·mL ⁻¹) detection limit
三乙醇胺,EA	$Y = 1.0388 X - 0.0724$	0~4.5	0.9996	0.001
二乙醇胺,TEA	$Y = 1.2835 X - 0.2306$	0~4.5	0.9987	0.002

2.4 方法的精密度和回收率

精确称取二乙醇胺样(6份×2),其中的6份每份分别精确加入一乙醇胺标准贮备液0.10 mL和三乙醇胺标准贮备液0.10 mL,然后按样品处理方法进行测定,计算一乙醇胺和三乙醇胺的相对标准偏差和加标回收率,结果见表2(*n* = 6)。

表 2 一乙醇胺和三乙醇胺的相对标准偏差和回收率

Table 2 Relative standard deviation and recovery of EA and TEA

组分 components	本底值/(mg·L ⁻¹) background	标准偏差/(mg·L ⁻¹) SD	RSD / %	加标量/(mg·L ⁻¹) added	加标后测出量/(mg·L ⁻¹) found	平均回收率/% average recovery
三乙醇胺,EA	5.4640	0.0021	1.54	4.0000	9.5240	101.50
二乙醇胺,TEA	0.3720	0.0002	2.15	4.0000	4.0989	93.17

2.5 样品测定

按样品处理方法测定了5种工业用二乙醇胺中的一乙醇胺和三乙醇胺,结果见表3。

表 3 样品的测定结果

Table 3 Determination results of EA and TEA in samples

样品 samples	一乙醇胺/(mg·L ⁻¹) EA	三乙醇胺/(mg·L ⁻¹) TEA
1#	3.29	0.13
2#	5.46	0.37
3#	4.99	0.29
4#	7.20	0.34
5#	3.09	1.30

3 结 论

本研究建立的工业用二乙醇胺中的一乙醇胺和三乙醇胺测定的气相色谱内标法,具有操作快速、简便、准确及分离效果好,无须进行样品复杂处理等优点,为以二乙醇胺为原料的非离子表面活性剂的生产 and 研究提供了一种切实可行的分析方法。

参考文献:

[1]周玉芝,邵光列,牟世芬.低分子量有机胺的离子色谱法研究[J].色谱,1997,15(3):243-245.

[2]HG/T 2916-1997,中华人民共和国化工行业标准工业用二乙醇胺[S].

[3]杜进祥,王凤贵,向东,等.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.

[4]李瑞峰,王雅婧.毛细柱气相色谱测定工业二乙醇胺含量的研究[J].国外分析仪器,1998,(2):57-59.

《化学推进剂与高分子材料》征订启事

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办,中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊。刊号:CN 41-1354/TQ;ISSN 1672-2191,广告经营许可证号为4103004000006。主要报道聚氨酯、胶粘剂、工程塑料等高分子材料,推进剂原材料,以及无机化工、精细化工等相应专业的研究报告、专论与综述、分析检测研究论文、生产实践经验总结、革新成果、新产品和新知识介绍、国内外科技简讯及市场动态等。

该刊内容新颖、信息量大、印刷质量好,在全国化工系统中有一定的影响。在1993、1996、2002年化工期刊评比中连获优秀期刊奖。全文已被《中国学术期刊(光盘版)》、《万方数据—数字化期刊群》收录。

双月刊,逢双月26日出版。标准大16开,彩色封面印刷,正文内容及彩色插页广告均用铜版纸。每期定价8元,全年定价48元(含邮资)。该刊自办发行,同时又参加了全国非邮发报刊联合发行,以方便单位和个人订阅。热诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单,也可直接寄款编辑部订阅。

地址:471001 河南洛阳市邙岭路5号;电话/传真:(0379)2306792 转 338 或 381 联系人:刘素琴;帐号:黎明化工研究院 工行洛阳分行金谷园分理处 1705 124 0090 2105 0468;E-mail:lminfo2000@yahoo.com.cn