

文章编号: 0254-5357(2010)03-0287-04

# 气雾剂二甲醚中三甲胺的气相色谱分析

司瑞刚

(新奥新能(北京)科技有限公司, 北京 100176)

**摘要:** 采用 CP-PoraPLOT Amines 色谱柱, 火焰离子化检测器(FID), 气相色谱法对二甲醚中三甲胺进行定性、定量分析。操作简单, 与自动取样阀连用可实现在线监测。结果表明, 在不需富集的情况下检出限可达  $0.51 \times 10^{-6}$  (体积分数), 回收率为 98% ~ 103%, 相对标准偏差(RSD,  $n=7$ ) 为 1.07%, 完全满足工业在线监测的需要。

**关键词:** 气雾剂二甲醚; 三甲胺; 气相色谱法

**中图分类号:** O623.731; O623.423; O657.71

**文献标识码:** A

## Determination of Trimethylamine in Dimethyl Ether Aerosol by Gas Chromatography

SI Rui-gang

(ENN XinNeng(Beijing) Technology Co., Ltd., Beijing 100176, China)

**Abstract:** For the problems that trimethylamine and dimethyl ether is not effectively separated and the enrichment process for trimethylamine is more complicated when conventional capillary or packed columns were used for separation and determination of trimethylamine in dimethyl ether aerosol by gas chromatography, a new method using CP-PoraPLOT Amines column and FID detector has been developed. The new method can provide both qualitative and quantitative analytical data for trimethylamine in dimethyl ether aerosol. On-line monitoring of trimethylamine can also be realized when auto-sampling valve is used. The detection limit of the method for trimethylamine is  $0.51 \times 10^{-6}$  (V/V) and the recovery of the method is 98% ~ 103% with procession of 1.07% RSD ( $n=7$ ). The method is suitable for online monitoring of trimethylamine in industrial production.

**Key words:** dimethyl ether aerosol; trimethylamine; gas chromatography

二甲醚是一种基本的化工原料, 具有一定毒性和鱼腥气味, 由于其具有良好的易压缩、冷凝、汽化等特性, 已广泛应用于制药、燃料、农药等化学工业, 主要用途之一是作为气溶胶、气雾剂和喷雾涂料的推动剂。由于中国气雾剂行业的发展较快, 其作为气雾剂的市场很大。目前, 主要生产工艺有两种: 一是采用硫酸脱水工艺生产; 二是采用固体催化法生产。前者工艺成熟, 但环境影响压力大; 后者严格控制可实现零排放, 但其生产过程中会有微量鱼腥气味的三甲胺生成, 三甲胺浓度高时会引起中毒反应<sup>[1-2]</sup>, 这在一定程度影响了其作为气雾剂

的应用推广。因此控制三甲胺的含量成为气雾剂二甲醚生产的重要环节, 目前国内外尚无针对性的分析方法报道。采用文献报道的毛细管色谱柱和填充色谱柱时, 存在的主要问题是三甲胺不能与二甲醚有效分离, 而对三甲胺进行富集的过程较为繁琐。本文介绍了一种快速分析方法, 无需对样品进行富集<sup>[3-5]</sup>, 快速简便, 适用于工业生产质量控制。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和主要试剂

Agilent 6890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),

收稿日期: 2009-08-03; 修订日期: 2009-11-13

作者简介: 司瑞刚(1979-), 男, 河北兴隆县人, 工程师, 工业分析专业。E-mail: siruigang@126.com。

配备火焰离子化检测器(FID);六通取样阀(带1 mL定量环;经钝化处理);CP-PoraPLOT Amines 色谱柱。三甲胺标准气(以二甲醚为平衡气),钢瓶经 PTFE 涂层处理,购自国家标准物质研究中心。

不锈钢取样器,内壁经 PTFE 涂层处理,购买自美国 Swagelok 流体系统公司。

## 1.2 色谱条件

采用 SPL 分流进样口,进样口温度 150 ℃;柱温:初始温度 50 ℃,保持 3 min,以 10 ℃/min 升至 180 ℃;检测器温度 250 ℃;载气为高纯氮,色谱柱流量:恒流模式,流量 2.25 mL/min;氢气流量 40 mL/min;空气流量 400 mL/min;尾吹气为高纯氮,流量 40 mL/min;进样量 1 mL;分流比 10:1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

二甲醚、三甲胺沸点较低,在常温下均为气态。生产过程中,二甲醚为主产品,其含量在 99.5% 以上,而三甲胺的含量要求小于  $5 \times 10^{-6}$  (体积分数,下同)。

对于三甲胺的色谱法检测,文献报道多使用填充柱,固定液主要有两种类型:一种为经过碱改性强极性固定液<sup>[3-9]</sup>(典型固定液为聚乙二醇-KOH);另一种为高沸点有机胺类固定液<sup>[10-12]</sup>(典型固定液为三乙醇胺),使用碱性固定液的目的是为了减少三甲胺的拖尾,改善分离。文献[13-19]报道使用毛细管色谱柱对三甲胺进行分离检测。

使用上述类型的填充柱和毛细管柱时,在不进行富集的情况下,三甲胺色谱峰被二甲醚色谱峰所掩盖,其分离度均不能满足要求(典型实验参见 2.2 节)。选定 CP-PoraPLOT Amines 色谱柱<sup>[20]</sup>,色谱柱规格:30 m × 0.32 mm,膜厚 25 μm。柱末端含 2.5 m 保护柱,防止色谱填料微粒进入检测器。此色谱柱对于有机胺类有较强的保留和较强的惰性。色谱柱使用前在通载气条件下循环老化 16 h:初始老化温度 50 ~ 100 ℃,以 10 ℃/min 升温至 220 ℃,循环温度程序。

### 2.2 二甲醚典型谱图

采用 CP-PoraPLOT Amines 色谱柱的典型色谱图见图 1,三甲胺浓度为  $3.8 \times 10^{-6}$ ,六通阀进样,进样量 1 mL。从图 1 可以看出,未进行富集的情况下,使用此色谱柱即可使三甲胺与二甲醚等其他组分峰有良好的分离。

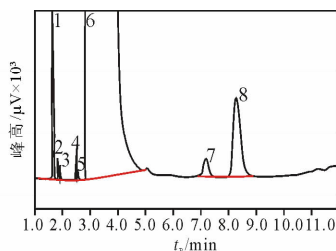


图 1 用 CP-PoraPLOT Amines 色谱柱二甲醚色谱图

Fig. 1 Chromatogram of dimethyl ether with CP-Pora PLOT Amines chromatographic column

1—甲烷;2—乙烷;3—乙烯;4—丙烷;5—丙烯;  
6—二甲醚;7—未知物;8—三甲胺。

采用填充色谱柱(3 m × 3 mm),载体为 GDX-401,粒度 0.175 ~ 0.246 mm;固定液为四乙烯基戊胺(100 g/L)-KOH(10 g/L)的典型色谱图见图 2,三甲胺浓度为  $18 \times 10^{-6}$ ,六通阀进样,进样量 1 mL。三甲胺色谱峰处于二甲醚拖尾位置,当含量  $< 5 \times 10^{-6}$  时,三甲胺被二甲醚所掩盖,难以定量。

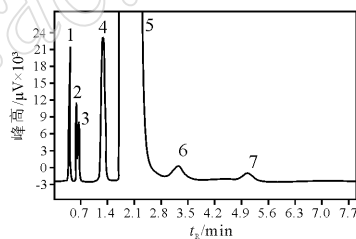


图 2 用填充柱的二甲醚色谱图

Fig. 2 Chromatogram of dimethyl ether with packed column

1—甲烷;2—乙烷;3—乙烯;4—丙烷;5—丙烯;  
5—二甲醚;6—三甲胺;7—未知物。

采用 PEG-20M 毛细管色谱柱(60 m × 0.32 mm,膜厚 1 μm)的典型色谱图见图 3。由图 3 可知,三甲胺色谱峰与二甲醚色谱峰发生重叠,不能进行定量分析。

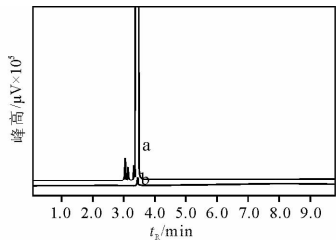


图 3 二甲醚与三甲胺标准对照图

Fig. 3 Chromatograph comparison of dimethyl ether and trimethylamine

a—二甲醚;b—三甲胺标准气。

2.3 标准曲线

分别配制不同浓度的标准样品制作标准曲线(见图4),按1.2节的色谱条件进行分析,不同浓度标准进样3次,取其平均值,记录峰面积。以浓度为纵坐标,色谱峰面积为横坐标绘制三甲胺的标准曲线,相关系数 $R^2$ 为0.9996,线性关系良好。

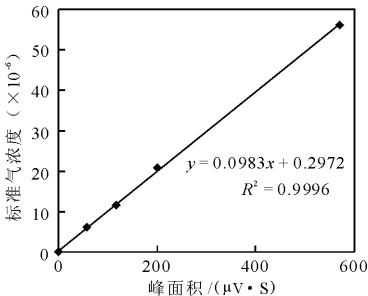


图4 三甲胺标准曲线  
Fig. 4 Calibration curve of trimethylamine

2.4 精密度和准确度

进样体积1 mL,取样品平行测定7次,根据2.3节标准曲线进行定量,计算相对标准偏差(RSD),考察三甲胺的精密度。7次重复测定结果为 $5.81 \times 10^{-6}$ 、 $5.75 \times 10^{-6}$ 、 $5.87 \times 10^{-6}$ 、 $5.76 \times 10^{-6}$ 、 $5.83 \times 10^{-6}$ 、 $5.68 \times 10^{-6}$ 、 $5.79 \times 10^{-6}$ ,平均值为 $5.78 \times 10^{-6}$ ,RSD为1.07%,重复性良好。

取浓度为 $11.5 \times 10^{-6}$ 的三甲胺标准气进行回收率试验,根据2.3节标准曲线进行定量,7次测定平均值为 $11.55 \times 10^{-6}$ ,方法回收率为98%~103%。

2.5 检出限

产生3倍噪声信号时所测样品的浓度计算检出限( $L_D$ )。计算公式如下:

$$L_D = 3N_d \times w/H$$

式中, $N_d$ —噪声高度(pA); $w$ —已知的三甲胺浓度( $10^{-6}$ ); $H$ —与浓度 $w$ 对应的色谱峰高(pA)。

当进样体积为1 mL时,本方法的检出浓度为 $0.51 \times 10^{-6}$ 。

2.6 进样量

根据色谱柱承载情况和工艺所需检测限情况选取进样量,此工艺要求三甲胺的检出浓度为 $5 \times 10^{-6}$ 。通过实验,调节分流比,进样量1 mL。分流比为10:1时有较好的色谱分辨率,检出限最低可达 $0.51 \times 10^{-6}$ 。在实际生产过程中,可根据三甲胺含量调整进样量,以达到最佳检出的色谱条件。

进样量高时,二甲醚会拖尾影响与三甲胺的分离,三甲胺峰高变低,峰底展宽,检出限增高;进样量过低时同样会提升检出限。不同色谱使用者可根据具体情况调整进样量。

2.7 进样方法<sup>[21]</sup>

分别采取手动进样和六通阀自动进样进行实验,重点考察了不同进样方式对结果重复性的影响。采用六通阀自动进样,因其对进样口压力不造成影响,重复性较好,测定结果的RSD为1.07%。手动注入气体样品时,进样器的注入深度和进样时引起的压力波动都会引起进样口的分流状态,从而导致定量结果重复性变差,变异系数高达14.50%。表1列出了两种不同进样方式对同一样品7次进样的重复性对比。

表1 不同进样方法三甲胺分析结果  
Table 1 Analytical results of trimethylamine with two different injection methods

| 进样方式  | $w(\text{三甲胺})/10^{-6}$ |      |      |      |      |      |      |      | RSD/% |
|-------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
|       | 本法分次测定值                 |      |      |      |      |      |      | 平均值  |       |
| 手动进样  | 6.70                    | 6.21 | 4.52 | 5.83 | 5.95 | 4.58 | 5.50 | 5.61 | 14.50 |
| 六通阀进样 | 5.81                    | 5.75 | 5.87 | 5.76 | 5.83 | 5.68 | 5.79 | 5.78 | 1.07  |

2.8 进样管路处理<sup>[21]</sup>

不锈钢进样管路对三甲胺有很强的吸附作用,所以进样管路必须经过惰性处理以去掉吸附基。本实验过程中所有进样管路均采用美国Restek经硫酸钝化处理的不锈钢管路,效果良好。

图5为使用普通不锈钢进样管路和使用钝化进样管路的对比图,两次进样量相同,均为1 mL。从图5中可以看出,二甲醚样品进样后流经普通不锈钢管路后三甲胺基本未检出,完全被管路吸附。流经钝化管路的样品中三甲胺可正常检出。

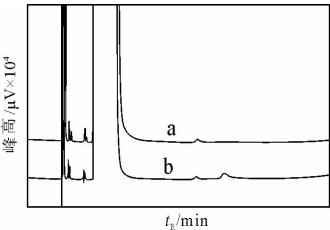


图5 不同进样管路对比图  
Fig. 5 Comparison of chromatograms with different sampling tubes  
a—经普通不锈钢管路进样; b—经钝化管路进样。

### 3 结语

应用气相色谱法,使用 CP-PoraPLOT Amines 色谱柱、FID 检测器、六通阀进样器,在无需富集的情况下,直接进样测定气雾剂二甲醚中的微量三甲胺,方法具有线性关系好、灵敏度高、精密度和准确度均较好、检测快速简便等特点,适用于生产控制的测定和成品质量分析。

### 4 参考文献

- [1] 李建华,潘立群,赵容,孙学京.三甲胺急性职业中毒突发事件调查[J].中国卫生监督杂志,2001,8(3):102-104.
- [2] 周素梅,郑河新,杜立华.一起罕见的三甲胺中毒事故[J].中国工业医学杂志,2002,15(4):255-256.
- [3] GB/T 14676-93,空气质量三甲胺的测定气相色谱法[S].
- [4] 钱瑾,夏凡,忻雯怡,唐红卫,洪晓倩.气相色谱法测定环境空气中三甲胺[J].环境监测管理与技术,2003,15(6):29-30.
- [5] 陶雪,宋景平,季永平.车间空气中三甲胺的气相色谱测定法[J].工业卫生与职业病,2000,26(2):367-368.
- [6] 陈皓,陈玲.酚醛类高分子复合材料中残余三甲胺的萃取及气相色谱分析[J].色谱,2002,20(1):84-86.
- [7] 胡彩虹,许梓荣.气相色谱法测定猪肉、鱼和虾中三甲胺的含量[J].食品科学,2001,22(5):62-64.
- [8] 夏枚生,胡彩虹.气相色谱法快速测定甜菜碱盐酸盐中三甲胺的含量[J].浙江大学学报,1999,25(6):608-610.
- [9] Perez Martin R I, Franco J M, Molist P, Gallardo J M. Gas chromatographic method for the determination of volatile amines in seafoods[J]. *International Journal of*

*Food Science & Technology*,1987,22(5):509-514.

- [10] 范瑜.废水中甲胺的气相色谱分离测定[J].杭州化工,1999,29(3):27-28.
- [11] 金正良,喻开端.肉品中三甲胺的提取及气相色谱测定[J].中国公共卫生,2000,16(6):548-549.
- [12] Lundstrom R C, Racicot L D. Gas chromatographic determination of dimethylamine and trimethylamine in seafoods[J]. *Journal Association of Official Analytical Chemists*,1983,66(5):1158-1163.
- [13] 何锡辉,张渝,程小艳,王睿.预浓缩系统与 GC-MS 联用法分析环境空气中的三甲胺[J].化学研究与应用,2007,20(8):1078-1082.
- [14] 秦辉,夏文水.顶空气相色谱法测定河蟹中三甲胺的含量[J].食品工业科技,2008,29(5):280-282.
- [15] 冯忆,顾海东,周振梅.环境中三甲胺的气相色谱测定[J].环境监测管理与技术,1999,11(6):28-29.
- [16] 朱仁康,王逸虹,侯定远.甲胺、二甲胺及三甲胺的气相色谱测定[J].中国环境监测,2000,16(1):20-22.
- [17] Fujii T, Kitai T. Determination of trace levels of trimethylamine in air by gas chromatography/surface ionization organic mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*,1987,59(2):379-382.
- [18] Moore W M, Edwards R J, Bavda L T. An improved capillary gas chromatography method for triethylamine[J]. *Analytical Letters*,1999,32(13):2603-2612.
- [19] Bir D, Tutin K. Quantitation of trimethyl amine by headspace gas chromatography-mass spectrometry using a base-modified column[J]. *Journal of Chromatographic Science*,2002,40(6):337-342.
- [20] 美国 Varian 公司.气相色谱柱选择指南[Z].2008:61.
- [21] 梁汉昌.气相色谱法在气体分析中的应用[M].北京:化学工业出版社,2007:22.