

· 监测技术 ·

离子色谱法测定化工废水中有机醇胺类化合物

张嫣秋¹, 陆伟英¹, 王嬉巧², 魏文婉¹, 丁苗¹, 徐威力², 余彬彬^{1*}

(1. 台州学院医药化工与材料工程学院, 浙江 台州 318000;

2. 台州市环境监测中心站, 浙江 台州 318000)

摘要: 采用固相萃取-离子色谱法同时测定化工废水中乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺和*N*-丁基二乙醇胺等5种有机醇胺类化合物。通过试验,对固相萃取、离子色谱条件进行优化,优选C₁₈为固相萃取填料,使方法在1.10 mg/L~26.0 mg/L范围内线性良好,方法的检出限为0.72 mg/L~1.02 mg/L。废水样品3个质量浓度水平的加标回收率为84.0%~101%,测定6次结果的RSD为1.7%~12.0%。将该方法用于医药化工企业废水的测定,结果部分醇胺类化合物检出。

关键词: 有机醇胺类化合物;固相萃取;离子色谱法;化工废水

中图分类号:O657.7⁺5 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)04-0048-04

Determination of Ethanolamines in Chemical Industry by Ion Chromatography

ZHANG Yan-qiu¹, LU Wei-ying¹, WANG Xi-qiao², WEI Wen-wan¹, DING Miao¹, XU Wei-li²,

YU Bin-bin^{1*}

(1. Taizhou University, School of Pharmaceutical and Materials Engineering, Taizhou, Zhejiang 318000, China; 2. Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Zhejiang 318000, China)

Abstract: Five kinds of ethanolamines, including ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, *N*-methyl diethanolamine and *N*-butyl diethanolamine, were determined simultaneously by solid phase extraction(SPE)-ion chromatography (IC). The conditions of solid phase extraction and ion chromatography were optimized through experiments. When C₁₈ was selected as SPE packing, the method had good linearity in the range from 1.10 mg/L to 26.0 mg/L, the method detection limits were from 0.72 mg/L to 1.02 mg/L. The recoveries of wastewater samples at three mass concentration levels were from 84.0% to 101%, the relative standard deviations were from 1.7% to 12.0% ($n=6$). The method was applied in determining the wastewater from pharmaceutical and chemical industries, some ethanolamine compounds were detected.

Key words: Ethanolamines; Solid phase extraction; Ion chromatography; Chemical industry

有机醇胺类化合物是一类重要的有机化合物,在制药工业、催化工业、涂料工业、乳化工业、气体处理工业、水处理工业等各个领域有较广泛的应用^[1],这类化合物对生物体具有刺激性和急性毒性^[2]。建立分析废水中有机醇胺类化合物的方法,对于人类身体健康和社会可持续发展有着一定意义。

目前,国内外关于有机醇胺类物质的测定主要应用于化妆品^[2]、工业吸收液^[3-4]、药品^[5]、工业

外加剂^[6-7]、食品添加剂^[8]及环境气体^[9]等。常

收稿日期:2019-06-07;修订日期:2020-06-28

基金项目:国家大学生创新创业训练计划基金资助项目(201910350011);浙江省大学生科技创新活动计划基金资助项目(2019R436014);台州学院校立科研培育基金资助项目(2018PY026)

作者简介:张嫣秋(1996—),女,浙江温岭人,本科,从事环境分析相关工作。

*通信作者:余彬彬 E-mail: yubinbin2004@126.com

见测定方法主要有化学滴定法^[10]、气相色谱法^[11-12]、气相色谱质谱联用法^[13]、液相色谱法^[5]、液相色谱质谱联用法^[14]、非抑制离子色谱法^[15]等。化学滴定法不能实现醇胺类物质多组分的同时测定,质谱法对试验仪器需求较高,液相色谱法测定须做衍生化处理,气相色谱法对于极性大的物质易出现峰形拖尾现象。随着离子色谱法在阳离子、有机酸、碘化物^[16-20]等测定中的推广,显示了其对水溶性目标物分析灵敏度高、简便快速等优点。今采用离子色谱法测定化工废水中有机醇胺类化合物,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

881 compact IC pro 型离子色谱仪,包括 863 compact Autosampler 型自动进样器,881 compact IC pro 1 型电导检测器,MagIC Net 工作站,Metrosep C4-250/4.0 型阳离子色谱柱(250 mm × 4.0 mm, 5 μm),瑞士万通公司;W-SPE 12 型固相萃取装置,北京莱伯泰科仪器股份有限公司。

二乙醇胺(GCS)、乙醇胺、三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺、*N*-丁基二乙醇胺(AR),甲烷磺酸(纯度 ≥ 98.0%),国药集团化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯),上海安普实验科技股份有限公司。活性炭固相萃取小柱、硅酸镁固相萃取小柱、中性氧化铝固相萃取小柱、硅胶管固相萃取小柱(0.5 g/6 mL),Varian 公司;Florisil 固相萃取小柱(0.5 g/6 mL),Dikma 公司;C₁₈ 固相萃取小柱(0.5 g/6 mL),Supelco 公司;PEP-2 固相萃取小柱(0.5 g/6 mL),Agela 公司;HLB 固相萃取小柱(0.5 g/6 mL),Waters 公司。

1.2 样品采集与测定

样品的采集与保存参照《水质 联苯胺的测定 高效液相色谱法》(HJ 1017—2019)。先用 2.0 mL 乙腈和 2.0 mL 纯水预处理活化固相萃取小柱,平衡 5 min,再取 10 mL 水样经固相萃取小柱净化,收集流出液,上离子色谱仪分析。

1.3 离子色谱条件

淋洗液为 2.5 mmol/L 甲烷磺酸溶液 + 体积分数为 5% 的乙腈水溶液;流量 0.65 mL/min;柱温箱温度 25 °C;进样体积为 20 μL;分析时间为 35 min;电导检测。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取小柱不同填料的优化

由于离子色谱一般用于分析基质干扰较少的样品,考虑到废水中杂质太多,为避免对离子色谱仪器和柱子造成污染,先用固相萃取法净化废水。采用合适的填料来吸附疏水性杂质,而目标化合物在固相萃取过程中保留在溶液中,不在填料上进行吸附。试验选取含活性炭、硅酸镁、中性铝、硅胶管、Florisil、C₁₈、PEP-2、HLB 和三硅酸镁等不同填料的萃取小柱试验。在 1.3 条件下测定,每个填料平行试验 3 次。

C₁₈ 填料在乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺和 *N*-丁基二乙醇胺各组分的平均回收率分别为 105%、100%、105%、101% 和 82%,测定值 RSD < 3.1%。硅胶管填料对目标物的平均回收率为 76%~92%,测定值 RSD 为 0.1%~30.1%。活性炭填料对目标物的平均回收率为 88%~104%,测定值 RSD 为 2.7%~6.3%。而硅酸镁填料的回收率最差,为 2%~59%。这是由于硅酸镁和有机醇胺类极性相近,对目标物有较好的吸附效果,这与试验所利用的固相萃取原理相反,故硅酸镁这类具备一定极性的填料不适用于该方法。由此可见,C₁₈、活性炭等填料能有效去除废水中的色素类和部分非极性化合物,且对目标物回收率不造成较大影响。综合平均回收率、方法精密度、去除废水中色素等杂质能力方面,C₁₈ 填料均优于其他填料,故选用 C₁₈ 填料作为有机醇胺类化合物的固相萃取填料。

2.2 标准曲线与方法检出限

称取适量有机醇胺类化合物,用离子色谱淋洗液配成混合标准贮备液,按 1.2 所述处理,在 1.3 条件下分析,以保留时间定性,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线,结果见表 1。

配制质量浓度为检出限 3~5 倍的标准试液(乙醇胺类化合物质量浓度为 3.40 mg/L~4.70 mg/L),在 1.3 条件下平行测定 7 次,计算标准偏差 *S*,根据 MDL = *S* × *t*(在 99% 置信区间,*t*₆ = 3.143) 计算方法检出限,结果见表 1。5 种目标物标准物质色谱峰见图 1。

由表 1 可知,乙醇胺类物质在 1.10 mg/L~26.0 mg/L 范围内呈现出较好的线性,相关系数均 > 0.999,方法检出限为 0.72 mg/L~1.02 mg/L。

表1 标准曲线和方法检出限

化合物	线性范围 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回归方程	方法检出限 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
乙醇胺	1.10 ~ 19.0	$y = 0.1233x - 0.0038$	0.72
二乙醇胺	1.50 ~ 26.0	$y = 0.0746x + 0.0233$	0.93
三乙醇胺	1.20 ~ 20.0	$y = 0.0633x + 0.001$	0.96
N-甲基二乙醇胺	1.20 ~ 20.0	$y = 0.0633x + 0.0065$	0.98
N-丁基二乙醇胺	1.20 ~ 20.0	$y = 0.0465x - 0.0079$	1.02

2.3 方法效能验证

对某原料药生产企业废水出口水样做低 (3.19 mg/L ~ 4.72 mg/L)、中 (8.52 mg/L ~ 12.55 mg/L)、高 (17.06 mg/L ~ 25.18 mg/L) 3 个质量浓度水平的加标回收试验,按 1.2 所述做样品前处理,在 1.3 条件下测定,结果见表 2。

表2 方法效能验证结果

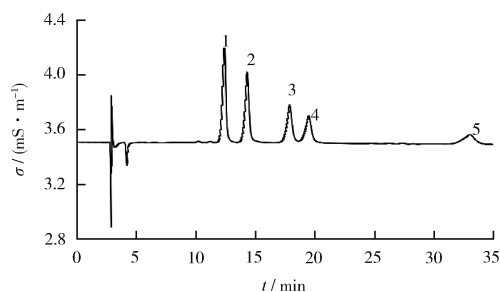
化合物	本底值 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	低		中		高	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
乙醇胺	—	85.0	3.2	92.0	2.7	94.0	2.5
二乙醇胺	—	101	1.7	94.0	2.7	94.0	4.8
三乙醇胺	1.54	87.0	3.4	95.0	3.9	98.0	2.9
N-甲基二乙醇胺	—	86.0	11.6	93.0	5.9	96.0	4.1
N-丁基二乙醇胺	1.26	93.0	12.0	84.0	9.2	91.0	7.0

2.4 实际样品测定

选择医药化工企业采集的废水、污水处理厂进水口和出水口采集的污水,按照上述方法测定废水和污水中 5 种有机醇胺类化合物,结果见表 3。由表 3 可知,部分醇胺类化合物被检出。

表3 实际样品测定结果

样品	mg/L				
	乙醇胺	二乙醇胺	三乙醇胺	N-甲基二乙醇胺	N-丁基二乙醇胺
化工企业 1 污水处理设施出水口	—	1.04	1.05	1.14	—
化工企业 2 污水处理设施出水口	0.74	—	—	—	—
化工企业 3 污水处理设施出水口	1.92	—	—	2.45	—
污水处理厂 1 进水口	—	—	—	—	—
污水处理厂 2 进水口	—	—	—	—	—



1—乙醇胺; 2—二乙醇胺; 3—三乙醇胺; 4—N-甲基二乙醇胺; 5—N-丁基二乙醇胺。

图1 醇胺类化合物的离子色谱峰

Fig. 1 Ion chromatogram of ethanolamine compounds

由表 2 可知,有机醇胺类化合物的平均加标回收率为 84.0% ~ 101%,平行测定 6 次结果的 RSD 为 1.7% ~ 12.0%,表明各组分回收率较高且稳定,方法准确度与精密度符合质量控制的标准。

3 结语

采用离子色谱法分析废水中的 5 种有机醇胺类化合物,以 2.5 mmol/L 甲烷磺酸 + 体积分数为 5% 的乙腈作为淋洗液,废水样品采用 C_{18} 固相萃取小柱净化,收集净化液经阳离子色谱柱分离,电导检测器检测。该方法简单、快速,安全环保,只需要使用一种淋洗液就可同时测定多种醇胺类化合物,回收率也符合质量控制的要求,且分析结果可靠,可用于废水样品测定。

[参考文献]

- [1] 何清. 状态方程模拟醇胺系统的热力学性质[D]. 上海:华东理工大学,2010.
- [2] 王星,王超,蔡天培,等. 化妆品中乙醇胺类的 GC-MS 分析[C]//中国分析测试学会. 2007 年全国有机质谱学术交流会论文集. 成都:《分析测试学报》编辑部,2007:352-354.
- [3] 刘玉秀,朱岩,陈智栋,等. 离子色谱法同时测定脱硫液中的四种醇胺[J]. 中国无机分析化学,2012,2(3):47-49.
- [4] 叶明立,陈郁. 离子交换电雾检测测定 CO_2 吸收液中一乙醇

- 胺、二乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺[J]. 浙江大学学报(理学版), 2011, 38(4): 433-435, 488.
- [5] 王晓东, 蓝娟, 狄斌. 高效液相色谱-蒸发光散射检测法测定三乙醇胺乳膏的含量[J]. 中国新药杂志, 2012, 21(16): 1942-1945.
- [6] 李继民, 张婷, 邹宁, 等. 衍生化气相色谱法测定早强剂中三乙醇胺含量[J]. 分析科学学报, 2012, 28(4): 547-549.
- [7] 郑荣平, 李格丽, 林倩. 气相色谱法定量分析助磨剂中的醇胺类物质[J]. 水泥, 2014(11): 85-86.
- [8] 余孔捷, 黄杰, 杨方, 等. 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, 29(8): 281-282.
- [9] 朱海豹, 王晗, 阮征, 等. 非抑制离子色谱测定工作场所空气中的一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺[J]. 现代科学仪器, 2012(3): 83-86.
- [10] 中华人民共和国化学工业部. HG/T 2916—1997 工业用二乙醇胺[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [11] 李晓睿, 姚晨之, 严方. 气相色谱法测定酰胺类表面活性剂及其制品中微量乙醇胺[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(1): 50-53.
- [12] 全国化学标准化技术委员会有机化工分会. GB/T 27564—2011 工业用三异丙醇胺[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [13] OHSAWA I, SETO Y. Determination of nitrogen mustard hydrolysis products, ethanolamines by gas chromatography-mass spectrometry after tert-butyldimethylsilyl derivatization[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1122(1-2): 242-248.
- [14] CAMPO P, SUIDAN M T, CHAI Y, et al. A liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry study of ethanolamines in high salinity industrial wastewaters[J]. Talanta, 2010, 80(3): 1110-1115.
- [15] WANG T, LOPEZ M A M, HAGEN S T, et al. Determination of degraded ethanolamines for post-combustion CO₂ capture technology by non-suppressed ion chromatography[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2012, 21(8a): 2298-2303.
- [16] 刀谓, 滕恩江, 吕怡兵, 等. 离子色谱法测定PM_{2.5}中可溶性阳离子的探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(5): 44-47.
- [17] 刘文彬, 王宇骏, 黄祖照, 等. 广州市冬季PM_{2.5}污染过程二次水溶性无机离子组分特征[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 65-68.
- [18] 黄桂荣, 刁小冬. 离子色谱法测定废气中丙烯酸[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(5): 61-63.
- [19] 罗鸿信, 刘惠, 郑育毅, 等. 离子色谱法测定污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵液中的有机酸[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(4): 39-41, 53.
- [20] 宋冰冰, 田耘, 李仁勇, 等. 碳酸盐体系离子色谱法快速测定水体中碘化物[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 50-52.
- [13] 李玲, 喻晓, 王颀军, 等. 武汉金口垃圾填埋场对地下水环境的影响分析[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(2): 7-12.
- [14] 张兆吉, 费宇红, 郭春艳, 等. 华北平原区域地下水污染评价[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(5): 1456-1461.
- [15] 程晓燕, 江宝锋, 刘传杰. 危险废物填埋场对地下水环境影响分析[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2016, 39(S1): 186-189.
- [16] 黄满红, 顾国维. 地下水环境监测系统的设计[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(1): 13-15.
- [17] 吴春发, 骆永明. 我国污染场地含水层监测现状与技术研发趋势[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(3): 77-80.
- [18] 张丰述. 拉萨市城市环境地质评价[D]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- [19] 安红梅, 邓利君, 赵矿, 等. 西藏地下水水化学特征及水质评价[J]. 水利规划与设计, 2018(8): 45-47, 56.
- [20] 吴凤芝. 论拉萨市地下水开发利用及保护措施探讨[J]. 西藏科技, 2012(1): 36-37.
- [21] 金沁, 张良璞, 吴纛. 中小城镇生活垃圾填埋场地下水环境质量评价研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(1): 181-184.
- [22] 龙胜实. 岩溶地区简易垃圾堆放填埋场对地下水的影响分析[J]. 资源信息与工程, 2016, 31(3): 53-55.
- [23] 周鹏, 穷达卓玛, 李扬, 等. 拉萨市瓶巴日吾垃圾简易堆放场地下水环境质量评价研究[J]. 高原科学研究, 2019(1): 71-78.

(上接第23页)

- [4] 余璇, 康亭, 郑晓笛, 等. 陈家冲垃圾填埋场地下水环境健康风险评价[J]. 南水北调与水利科技, 2017, 15(5): 82-88.
- [5] ZHANG C X, WANG Y X. Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation-flocculation process[J]. Waste Management, 2009, 29(1): 110-116.
- [6] REGADÍO M, RUIZ A I, DE SOTO I S, et al. Pollution profiles and physicochemical parameters in old uncontrolled landfills[J]. Waste Management, 2012, 32(3): 482-497.
- [7] CHRISTENSEN T H, KJELDSEN P, BJERG P L, et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16(7/8): 659-718.
- [8] AKINBILE C O. Environmental impact of landfill on groundwater quality and agricultural soils in Nigeria[J]. Soil & Water Research, 2012, 7(1): 18-26.
- [9] REYES-LÓPEZ J A, RAMÍREZ-HERNÁNDEZ J, LÁZARO-MANCILLA O, et al. Assessment of groundwater contamination by landfill leachate: A case in México[J]. Waste Management, 2008, 28(S1): 33-39.
- [10] 高忠本, 马晓国. 危险废物填埋场营运前初期地下水水质评价[J]. 环境工程, 2014, 32(S1): 844-846, 855.
- [11] 韩智勇, 许模, 刘国, 等. 生活垃圾填埋场地下水污染物识别与质量评价[J]. 中国环境科学, 2015, 35(9): 2843-2852.
- [12] 王月, 安达, 席北斗, 等. 某基岩裂隙水型危险废物填埋场地下水污染特征分析[J]. 环境化学, 2016, 35(6): 1196-1202.