

低分子量有机胺的离子色谱法研究*

周玉芝*

邵光玢**

牟世芬

(北京科技大学化学系 北京 100083)

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

提 要 首次应用 CS_{12} 分离柱对10种低分子量有机胺的离子色谱法进行了研究。采用了有机改进剂(乙腈),优化了色谱条件,建立了 C_4 以下的有机胺的分析新方法。方法简便、快速、灵敏,可同时测定碱金属和碱土金属离子,准确度和精密度均满足分析要求。

关键词 离子色谱法,低分子量有机胺,有机改进剂

分类号 O658

1 前言

低分子量有机胺已被广泛用于化工和制药业。但体内胺类过多会导致一些严重疾病的发生,有些胺能形成致癌性很强的物质,因此对低分子量有机胺的测定具有十分重要的意义。

气相色谱法和高效液相色谱法对胺类的测定一般需经衍生,操作繁琐、耗时。离子对高效液相色谱法对胺类可直接分析,但存在高 pH 值的流动相与硅质填料柱不匹配、系统峰对分析峰干扰等问题^[1]。离子色谱法分析胺的报道尚不多见^[2-5]。本文首次用现代离子色谱仪考察了有机改进剂(乙腈)对10种胺类在 CS_{12} 柱上保留的影响,建立了 C_4 以下10种有机胺的离子色谱分析法。并对有关机理进行了探讨。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器:美国 Dionex 公司4500i 离子色谱仪, Ion-pac CS_{12} 分离柱和保护柱, AMM-II 阳离子微膜抑制器,电导检测器,岛津 CRIB 型积分仪。

试剂:用 50 mmol/L 的稀盐酸配制 4g/L 的甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺、仲丁胺、正丁胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺的贮备液,置于冰箱内存放。所需其它浓度的溶液用 20 mmol/L 盐酸稀释。所用试剂均为分析纯。水为去离子水。

2.2 色谱条件

CS_{12} 分离柱:进样量 100 μ L; 含 1% 或 5% 乙腈的 20 mmol/L 盐酸淋洗,流速 1.0 mL/min;再生液 20 mmol/L KOH,流速 5~10 mL/min;电导检测。

3 结果与讨论

3.1 淋洗液的选择

低分子量有机胺在酸性溶液中质子化,形成 RNH_4^+ , 可用阳离子交换柱分离。使用电导检测时,阳离子分析一般以酸为淋洗液。本文选用本底低、无氧化性的盐酸为淋洗液。由于 CS_{12} 分离柱对有机胺有较强的保留,仅用稀盐酸难以洗脱,本文利用该分离柱对有机溶剂的兼容性,加入有机溶剂改变淋洗剂强度,并选择粘度低且与水混溶时不易产生气泡的乙腈为有机改进剂。

3.2 盐酸浓度的影响

在适量乙腈(如 5%)存在下,随着淋洗液中盐酸浓度的增大,洗脱能力增强。当浓度 < 15 mmol/L 时,分离度虽高,但容量因子 k' 值太大,且分子量较高的胺出现严重的拖尾峰;随着盐酸浓度的增加, k' 值迅速降低;当盐酸浓度超过 15 mmol/L 后,各类胺均有较稳定适宜的 k' 值;浓度过高时,化学抑制困难。在 20 mmol/L 时,有最佳的分离和检测效果。

3.3 淋洗液中乙腈浓度的影响

3.3.1 对 k' 的影响 盐酸浓度为 20 mmol/L 时,10种有机胺的 k' 值随乙腈浓度的变化如图 1 (NH_4^+ 、碱和碱土金属离子与之类似)。乙腈浓度小于 1% 时, k' 值随乙腈浓度的增加而降低;在 2% ~ 6% 范围内, k' 值无明显变化;超过 7% 后, k' 值随之增大。二价阳离子和分子量较大的胺变化较大,且稳定的 k' 值的范围较窄。

3.3.2 对检测灵敏度的影响 图 2 为 6 种有代表性的组分的峰高 (H) 随乙腈浓度 (C) 变化的曲线。乙

* 九三届硕士生 ** 通讯联系人
本文收稿日期:1996-02-03, 修回日期:1996-04-18

腈浓度在1% ~ 4% 范围内, 金属离子存在平台; 乙腈浓度在3% ~ 5% 间, 有机胺峰高存在最大值, 且图1中 k' 值最小时乙腈的浓度也恰在此范围。

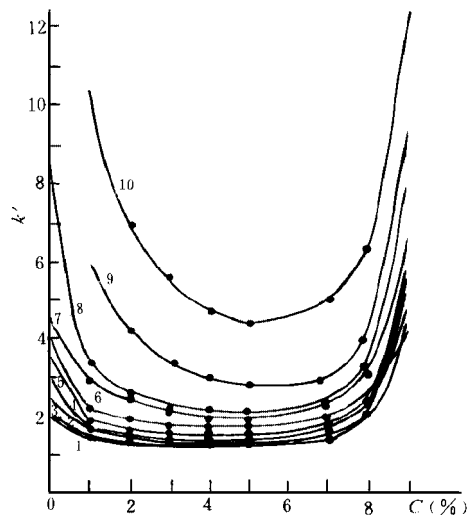


图1 乙腈浓度C对 k' 的影响

Fig. 1 Effect of acetonitrile concentration (C) on k'

1. 乙醇胺(ethanolamine), 2. 甲胺(methylamine), 3. 二乙醇胺(diethanolamine), 4. 乙胺(ethylamine), 5. 二甲胺(dimethylamine), 6. 三乙醇胺(triethanolamine), 7. 三甲胺(trimethylamine), 8. 丙胺(propylamine), 9. 仲丁胺(*sec*-butylamine), 10. 正丁胺(*n*-butylamine)。

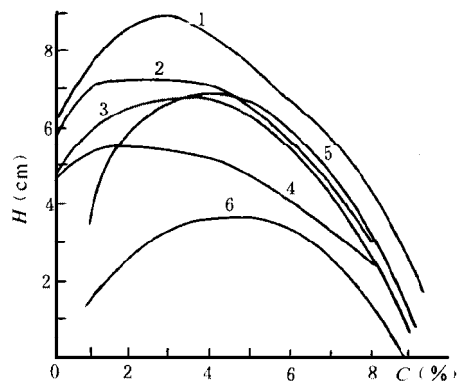


图2 乙腈浓度C对峰高H的影响

Fig. 2 Effect of acetonitrile concentration (C) on peak height (H)

1. 甲胺(methylamine), (10mg/L); 2. Na^+ , (4mg/L); 3. 乙醇胺(ethanolamine), (15mg/L); 4. NH_4^+ , (10mg/L); 5. 丙胺(propylamine), (25mg/L); 6. 仲丁胺(*sec*-butylamine), (25mg/L)。

3.3.3 对分离的影响 盐酸浓度为20mmol/L, 乙腈浓度分别为1%和5%时, 阳离子和有机胺的保留时间见表1。乙腈浓度低者, t_R 值较大, 且分子量高的胺在两种乙腈浓度时的 t_R 值差别较大, 峰形也有明显改善。除了二甲胺与三乙醇胺外, 乙腈浓度为1%、相邻二胺间的 t_R 值之差大于5% 时, 更有利于分离。

表1 各组分保留时间(min)

Table 1 Retention time (t_R , min) of various analytes

组分 Analyte	乙腈浓度 Acetonitrile conc.	
	1%	5%
Li^+	3.29	3.31
Na^+	3.79	3.75
NH_4^+	4.32	4.25
K^+	5.32	5.15
Mg^{2+}	7.54	8.75
Ca^{2+}	9.04	10.78
乙醇胺 Ethanolamine	4.54	4.43
甲胺 Methylamine	4.67	4.48
二乙醇胺 Diethanolamine	4.93	4.50
乙胺 Ethylamine	5.28	4.71
二甲胺 Dimethylamine	5.64	4.98
三乙醇胺 Triethanolamine	6.29	5.66
三甲胺 Trimethylamine	7.66	5.93
丙胺 Propylamine	8.50	6.11
仲丁胺 <i>sec</i> -Butylamine	14.0	7.61
正丁胺 <i>n</i> -Butylamine	23.07	11.05

3.4 淋洗液流速的影响

淋洗液流速分别为1.0和0.8mL/min 时, 发现流速快者保留时间短, 且分离度无明显差别, 故选流速为1.0mL/min。

3.5 低分子量有机胺的分离和分析性能

在所选条件下, 除了甲胺与乙醇胺和二乙醇胺外, 其它7种胺彼此间均能得到理想的分离。按其结构特点和淋洗顺序, 可分为(a)甲胺(或乙醇胺)、二甲胺、三甲胺; (b)二乙醇胺、三乙醇胺; (c)乙胺、丙胺、仲丁胺、正丁胺三组, 相邻组间的分离度分别为(a)1.25和1.52; (b)1.2; (c)2.45, 2.05和2.10。按 3σ 计检出限(进样体积100 μL), 线性范围和连续6次进样的相对标准偏差见表2。

3.6 样品分析

用所拟方法, 以含1%乙腈的20mmol/L 盐酸为淋洗液, 对两种炸药样品(用20mmol/L 盐酸溶解)和自来水(稀释1倍)中的二乙醇胺、三乙醇胺、 NH_4^+ 和 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子进行分析, 结果是加标回收率为94% ~ 101%, 6次平行测定的相对标准偏差不超过1%, 满足分析要求。

表2 检出限、线性范围和相对标准偏差

Table 2 Detection limit, linear range and RSD

被测组分 Analyte	检出限 Detection limit (mg/L)	线性范围 Linear range (mg/L)	相对标准偏差 RSD (%)
NH ₄ ⁺	0.3	0.3~300	0.8
乙醇胺 Ethanolamine	0.8	0.8~350	2.0
甲胺 Methylamine	0.2	0.2~150	1.0
二甲胺 Dimethylamine	0.1	0.1~100	0.8
三甲胺 Trimethylamine	0.8	0.8~1000	2.0
二乙醇胺 Diethanolamine	1.0	1.0~200	1.0
三乙醇胺 Triethanolamine	1.0	1.0~2000	0.9
乙胺 Ethylamine	0.3	0.3~160	1.6
丙胺 Propylamine	0.3	0.3~200	1.3
仲丁胺 sec-Butylamine	2.0	2.0~200	1.2
正丁胺 n-Butylamine	2.0	2.0~200	1.6

4 分离机理的探讨

根据树脂的特性、胺分子的结构和实验结果推测,低分子量胺在CS₁₂柱上可能存在两种保留机制:①质子化的胺分子与树脂表面活性基团间的离子交换;②胺分子的疏水基团在树脂疏水表面上的吸附。即低分子量有机胺得以分离是上述两种作用的综合效果。

参 考 文 献

- 1 Viaue J, Navarro P, Naguyet T T. J Chromatogr, 1991; 549: 159
- 2 Buechele R C, Reutier D J. J Chromatogr, 1982; 240: 502
- 3 Bouyoucos S A, Melcher R G. Am Ind Hyd Assoc J, 1983; 44(2): 119
- 4 Bouyoucos S A. Anal Chem, 1977; 49(3): 401
- 5 Bouyoucos S A, Melcher R G. Am Ind Hyd Assoc J, 1986; 47(3): 185

Study on Ion Chromatography(IC) for the Low-Molecular Weight Am in es

Zhou Yuzhi, Shao Guangdi and Mou Shifen*

(Department of Chemistry, Beijing University of Science and Technology, Beijing, 100083)

* (Research Center for Eco-Environmental Science, the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

Abstract In this paper the retention behaviors of low-molecular weight amines (methylamine, dimethylamine, trimethylamine, ethylamine, propylamine, sec-butylamine, n-butylamine, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine) on Ionpac CS₁₂ column were for the first time studied with modern ion chromatograph. The column is usually used for routine analysis of inorganic cations and it strongly retains these organic amines. So they are difficult to be eluted by dilute aqueous HCl alone. The addition of acetonitrile (ACN) as a modifier can improve the peak shape and resolution. Influences of concentrations (ACN & HCl) on separation and detection were investigated separately and the chromatographic conditions were optimized. Aqueous solution of 20 mmol/L HCl containing 1% or 5% ACN (5% for higher molecular weight amines) was used as the eluant with a flow rate of 1.0 mL/min to optimize the column efficiency. In addition to methylamine, ethanolamine and diethanolamine, all other amines can well be separated from each other. According to the structure they may be divided into three classes: (a) methylamine, dimethylamine and trimethylamine; (b) diethanolamine and triethanolamine; (c) ethylamine, propylamine, sec-butylamine and n-butylamine. The three classes of mixtures were separately injected into the IC system and resolutions being obtained by the developed method were: (a) 1.25 and 1.52; (b) 1.20; (c) 2.45, 2.05 and 2.10 respectively. The new method is characterized by rapidity, convenience, sensitivity and simultaneous determination of some inorganic cations. It was separately used for determination of diethanolamine, triethanolamine, NH₄⁺ in explosive samples and of Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ in water supply with satisfactory results. The retention mechanism of amines on CS₁₂ column and effect of organic modifier were also preliminarily explored.

Key words ion chromatography, low-molecular weight amines, organic modifier