

# 混合胺溶液中二乙醇胺和甲基二乙醇胺含量的测定

## ——毛细管柱气相色谱法

刘学蕊

中国石油长庆油田公司第一采气厂

刘学蕊.混合胺溶液中二乙醇胺和甲基二乙醇胺含量的测定——毛细管柱气相色谱法.天然气工业,2012,32(5):74-77.

**摘要** 国家暂时还没有现成的标准方法来测定天然气脱硫溶液混合胺中二乙醇胺(DEA)和甲基二乙醇胺(MDEA)的实际含量。为此,通过多次试验,建立起了毛细管柱气相色谱测定法;选用规格为50 m×0.2 mm×0.5 μm的HP-1毛细管柱来分析混合胺里的MDEA和DEA含量;定量方法为外标参比法,选用三甘醇(TEG)为参比物;使用Microcal origin 5.0绘图软件进行数据处理,以DEA、MDEA的峰面积与TEG的峰面积的比值为横坐标,以标准样品的浓度为纵坐标作图,得到线性方程,从而得到各自的标准曲线,再根据标准曲线求出样品组分的含量。试验结果表明:DEA含量测定值的相对偏差为1.9%,相对误差为0.8%;MDEA含量测定值的相对偏差为0.5%,相对误差是0。结论认为:该测定方法精密度和准确度较高,可应用于天然气净化厂混合胺溶液中DEA和MDEA含量的测定。

**关键词** 混合胺 二乙醇胺 甲基二乙醇胺 含量 气相色谱仪 质谱仪 毛细管色谱柱 分析条件

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2012.05.020

目前天然气净化多采用甲基二乙醇胺(MDEA)溶液脱除天然气中酸性气体(硫化氢、二氧化碳),然而MDEA属于叔胺,其本身特性使之只对酸性气体中的硫化氢具有选择性吸收,而对二氧化碳的吸收效果并不是很理想。由于二乙醇胺(DEA)对硫化氢和二氧化碳没有选择性吸收,在不改变工艺的前提下,可采用混合胺方法(即二乙醇胺与甲基二乙醇胺按一定比例复配成一定浓度的混合胺溶液)来脱除原料气中的酸性气体。室内实验结果表明使用此种方法是完全可行的。因此,建立一个准确、快速测定混合胺中MDEA和DEA含量的方法,对指导现场工艺优化运行具有重要的意义。

根据相关国家标准,测定MDEA含量可采用酸碱中和滴定法。但混合胺采用此法只能测定出总胺含量,而对MDEA和DEA的单独含量无法测定。采用气相色谱法可以简单、快速、准确地测出MDEA和DEA的各自含量<sup>[1]</sup>。在用气相色谱仪对混合溶液进行定量之前,先用质谱仪对溶液进行定性<sup>[2]</sup>。

## 1 实验准备

### 1.1 实验仪器

- 1)日本岛津GC—MSQP5050A气相质谱仪。
- 2)岛津气相色谱GC—2010。

### 1.2 试剂

MDEA、DEA、TEG、无水乙醇均为分析纯;水为二次蒸馏水。

### 1.3 质谱仪及气相色谱仪的操作条件

#### 1.3.1 质谱仪的操作条件

质谱仪载气为高纯氦气,进样口温度为260℃,离子原温度为250℃,分析柱起始温度为100℃,升温后分析柱温为250℃,分析柱流量为0.5 mL/min,分析柱压为146.3 kPa,分流比为40。

#### 1.3.2 气相色谱仪的操作条件

气相色谱仪载气为高纯氦气,进样口温度为300℃,FID检测器温度为300℃,分析柱温为170℃,分析柱流量为0.8 mL/min,氢气流量为47 mL/min,

空气流量为 500 mL/min, 补充气流量为 20 mL/min, 分流比为 50。

## 2 测定方法及分析

### 2.1 毛细管色谱柱的选择

使用气相色谱仪分析混合胺中的 MDEA 和 DEA 含量时, 由于 MDEA 和 DEA 的物化性质比较相似, 2 种物质的保留时间十分接近, 2 个色谱峰经常叠加在一起。因此, 选用一根合适的毛细管柱尤为重要<sup>[3]</sup>。经过试验, 最终选用 HP-1 毛细管柱来分析混合胺中的 MDEA 和 DEA 含量, 其规格为 50 m×0.2 mm×0.5 μm。MDEA 和 DEA 的质谱分析图见图 1, MDEA 和 DEA 的气相色谱分析图见图 2。

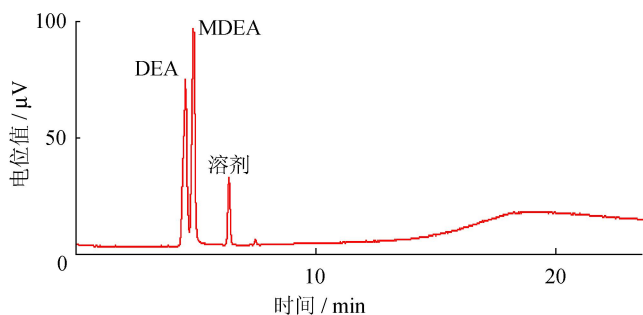


图 1 MDEA 和 DEA 的质谱分析图

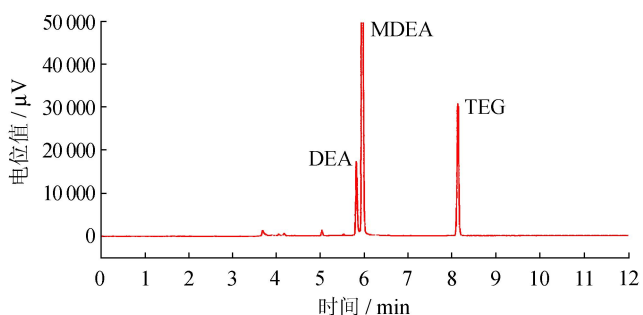


图 2 MDEA 和 DEA 的气相色谱分析图

### 2.2 混合胺液组分的定性分析

在对混合胺液组分进行定量分析之前必须对其进行定性分析(用气相质谱仪 GC-17A、GCMS-QP5050A 来进行定性分析)。由于质谱离子源使用的是真空系统, 所测样品中不能有水存在, 同时样品浓度不能太大以免烧坏离子源, 因此, 在样品定性之前必须对样品进行预处理, 选择不与所测样品发生反应且易挥发、沸点较低的物质来溶解稀释样品。经多次筛选最后选择无水乙醇作为溶剂。定性分析的主要目的是

确定 DEA 和 MDEA 的出峰顺序(图 1)。分析结果显示 1 号峰为 DEA, 相似度为 94%, 二号峰为 MDEA, 相似度为 95%。

### 2.3 混合胺液组分的定量分析

#### 2.3.1 定量方法的选择

在定量方法的选择上, 使用了 3 种不同的定量方法对溶液进行定量分析。

##### 2.3.1.1 内标法

内标法是将一定量的纯物质作为内标物, 加入到准确称取的试样中, 根据被测物质和内标物的质量及其色谱图上相应的色谱峰面积比求出某组分的含量。分析中选用十四醇为内标物。结果发现相对校正因子的重现性较差, 测定结果偏低。2002 年 11 月 9 日长庆第二净化厂第二套装置实验用混合胺贫液的测定结果为: DEA 含量为 3% (质量分数, 下同), MDEA 含量为 21%, 总胺含量为 24%, 远低于配液时测得的 33% 总胺含量, 测量结果主要表现为 MDEA 含量偏低。

##### 2.3.1.2 外标法

外标法是应用欲测组分的纯物质来制作标准曲线, 再对样品进行分析, 根据标准曲线可以求出样品组分的含量。使用外标法时, 发现气相色谱出峰的重现性很差, 相对误差高达 40%, 测定结果也偏低。

##### 2.3.1.3 外标参比法

外标参比法类似于内标法, 分析中选用三甘醇 (TEG) 为参比物。

1) 加入准确定量的 TEG 为参比物, 配制一系列标准样品。以 DEA、MDEA 色谱峰面积与 TEG 色谱峰面积的比值为横坐标, 以标准样品的浓度为纵坐标作图, 得到线性方程。

2) 待测样品中加入同样量的 TEG 做参比, 经色谱分析后, 求出样品中 DEA、MDEA 与 TEG 色谱峰面积的比值, 代入上述线性方程中即可求得待测样品中 DEA、MDEA 的含量。

试验证明此方法准确、可行。

#### 2.3.2 标准样品的配制

1) 称取一定质量的 MDEA 和 DEA 于 50 mL 容量瓶中, 再定容至 50 mL, 编号为 1 号。

2) 称取一定质量的 TEG 于 50 mL 容量瓶中, 再定容至 50 mL, 编号为 2 号。

3) 用移液管分别准确移取 1 号溶液 2 mL、4 mL、6 mL, 置于编号为 3 号、4 号、5 号的 50 mL 容量瓶中。

4) 用移液管向 3 号、4 号、5 号容量瓶中各加 2 号

溶液 4 mL,再定容至 50 mL。

相关数据分别见表 1 和表 2。

表 1 混合胺和三甘醇标样配制数据表

编号	名称	标样质量/g	标样含量/g · mL <sup>-1</sup>
1	MDEA	7.010 9	0.140 2
	DEA	1.049 5	0.021 0
2	TEG	2.210 4	0.002 1

表 2 混合胺加入三甘醇的标样配制数据表

编号	取样体积/mL		标样含量/g · mL <sup>-1</sup>	
	1号溶液	2号溶液	DEA	MDEA
3	2	4	0.000 8	0.005 6
4	4	4	0.001 7	0.011 2
5	6	4	0.002 5	0.016 8

### 2.3.3 标准样品的测定

利用气相色谱 GC-2010 对 3 号、4 号、5 号溶液进行分析,得到 DEA、MDEA、TEG 的色谱峰面积,再分别用 DEA、MDEA 的峰面积与 TEG 的峰面积相比,相关数据见表 3。

表 3 标准样品测定结果数据表

编号	色谱峰面积/μV · s			色谱峰面积比	
	DEA	MDEA	TEG	DEA : TEG	MDEA : TEG
4 <sub>1</sub>	44 007.1	346 187.3	82 399.3	0.534 1	4.201 3
4 <sub>2</sub>	42 714.5	355 028.1	84 328.6	0.506 5	4.210 1
4 <sub>3</sub>	43 379.0	355 342.5	84 196.0	0.515 2	4.220 4
平均				0.518 6	4.210 6
5 <sub>1</sub>	86 503.8	709 132.9	83 673.3	1.033 8	8.475 0
5 <sub>2</sub>	87 024.5	706 146.4	83 466.9	1.042 6	8.460 2
平均				1.038 2	8.467 6
6 <sub>1</sub>	132 127.6	1 072 156.8	82 723.6	1.597 2	12.960 7
6 <sub>2</sub>	135 679.6	1 080 354.3	83 321.3	1.628 4	12.966 1
平均				1.612 8	12.963 4

### 2.3.4 实验数据的处理

使用 Microcal origin 5.0 绘图软件进行数据处理。以 DEA、MDEA 的峰面积与 TEG 的峰面积的比值为横坐标,以标准样品含量为纵坐标作图,得到线性方程(图 3、4),从而得到各自的标准曲线。

DEA 的标准曲线为:

$$Y=0.001 51X+8.287 46 \times 10^{-5}$$

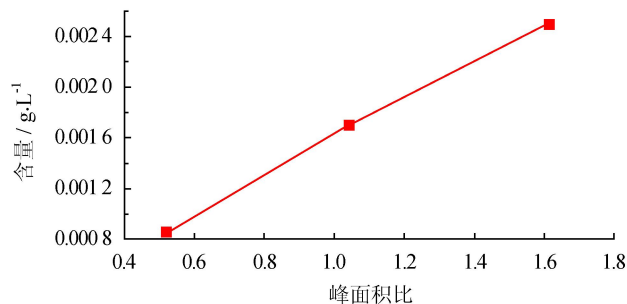


图 3 DEA 的线性方程图

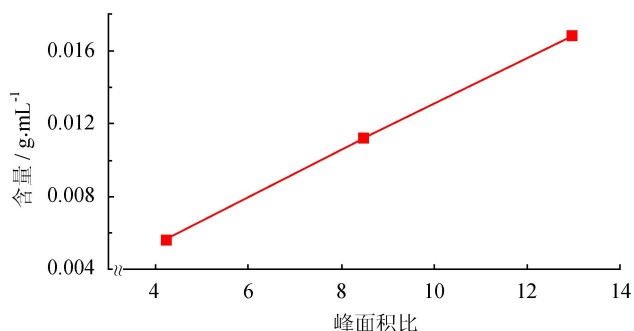


图 4 MDEA 的线性方程图

MDEA 的标准曲线为:

$$Y=0.001 28X+2.597 82 \times 10^{-4}$$

### 2.4 精密度

利用 3 号标准样品的 3 次测定结果计算 DEA、MDEA 含量测定值的精密度,结果如表 4、5 所示。

表 4 DEA 含量测定值的精密度计算结果表

3号样品	色谱峰面积比	DEA 含量/g · mL <sup>-1</sup>	相对偏差
1	0.534 1	0.000 89	2.3%
2	0.506 5	0.000 85	2.3%
3	0.515 2	0.000 86	1.1%
平均		0.000 87	1.9%

表 5 MDEA 含量测定值的精密度计算结果表

3号样品	色谱峰面积比	MDEA 含量/g · mL <sup>-1</sup>	相对偏差
1	4.201 3	0.005 6	0
2	4.210 1	0.005 6	0
3	4.220 4	0.005 7	1.7%
平均		0.005 6	0.5%

由表4和表5可以看出DEA含量测定值的相对偏差是1.9%,MDEA含量测定值的相对偏差是0.5%,表明该方法精密度较高。

## 2.5 准确度

用3号样品重新进样3次,根据分析结果计算DEA、MDEA含量测定值的准确度,结果如表6、7所示。

表6 DEA含量测定值的准确度计算结果表

3号样品	色谱峰面积比	DEA含量/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	相对误差
1	0.515	0.000 86	2.4%
2	0.510	0.000 85	1.2%
3	0.492	0.000 83	-1.2%
平均			0.8%

注:DEA含量的真实值为0.000 84 g/mL

表7 MDEA含量测定值的准确度计算结果表

3号样品	色谱峰面积比	MDEA含量/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	相对误差
1	4.057	0.005 5	-1.8%
2	4.216	0.005 7	1.8%
3	4.159	0.005 6	0
平均			0

注:MDEA含量的真实值为0.005 6 g/mL

由表6、7可以看出DEA含量测定值的相对误差是0.8%,MDEA含量测定值的相对误差是0,表明该方法的准确度较高。

## 3 结束语

综上所述,上述方法完全可以用于天然气净化厂混合胺溶液中DEA和MDEA含量的测定。从精密度和准确度来看,此方法的测定结果可信度较高,可以指导现场试验。

此方法的不足之处在于每次做样时都要向待测样品中加入一定量的TEG。当标准样品用完后,要重新配制混合胺和TEG标样,重新做校正因子曲线。为保证标准样品的物化性质不随样品保存时间的增长而发生变化,每次配制标样的量不能超过50 mL。

## 参 考 文 献

- [1] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 刘国诠, 余兆楼. 色谱柱技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

(修改回稿日期 2012-03-09 编辑 何 明)