

# 气相色谱-三重四极杆质谱联用法 测定工业用三乙醇胺

杜芹芹\*, 王 静, 史元元

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**研究了不同溶剂条件下三乙醇胺在不同色谱柱上的保留情况,建立了一种三乙醇胺的气相色谱-三重四极杆质谱联用检测方法。样品经溶剂超声溶解后,用 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤,供气相色谱-质谱联用检测。采用异丙醇作溶剂, DB-1701 柱分离,多反应监测模式下进行检测。结果表明,三乙醇胺在 0.10~1.04 mg/mL 范围内线性关系良好,相关系数大于 0.995 0,检出限与定量限分别为 0.02、0.06 mg/mL,方法的加标回收率为 91.79%~108.34%,RSD 为 4.98%~5.40%。本方法操作简便,快速准确,重复性好,对含三乙醇胺样品的定性检测能提供较全面的质谱参考,弥补单独气相色谱分离的不足,同时也能够满足工业样品中三乙醇胺的定量检测要求。

**关键词:**三乙醇胺;气相色谱-三重四极杆质谱联用法;缩合反应

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)10-0252-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.049

## Determination of triethanolamine in industrial samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

DU Qin-qin\*, WANG Jing, SHI Yuan-yuan

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** A novel method is developed to determine triethanolamine (TEA) in industrial samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The retention of TEA on different chromatographic columns in different solvents is studied. The samples are dissolved under ultrasonic wave, then filtered through a 0.22  $\mu\text{m}$  organic membrane, and analyzed by GC-MS/MS under multiple reaction monitoring (MRM) mode on a DB-1701 column with isopropanol as solvent. It is shown that the linear range is 0.10~1.04  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  for triethanolamine, with a correlation coefficient larger than 0.995 0. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) are 0.02  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  and 0.06  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectively. The spiked recoveries are 91.79%~108.34%, and relative standard deviations (RSD) is 4.98%~5.40% ( $n=6$ ). It is indicated that this method is simple, rapid, accurate and reproducible. This method can provide a comprehensive reference for qualitative determination of triethanolamine samples by mass spectrometry, which makes up for the deficiency of gas chromatography, and also can meet the requirements of quantitative determination of triethanolamine in industrial samples.

**Key words:** triethanolamine; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; condensation reaction

三乙醇胺 (triethanolamine, TEOA) 是一种表面活性剂,在金属加工行业、日化行业、建筑行业均有广泛应用,可用作切削液、分散剂、助磨剂、早强剂等<sup>[1-4]</sup>。三乙醇胺具有低毒性,能引起肝脏肿瘤等脏器病变的产生<sup>[5]</sup>。

目前,三乙醇胺的检测主要有非水滴定法<sup>[6]</sup>、气相色谱法<sup>[7-10]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[11-13]</sup>、高效液相色谱法<sup>[14-15]</sup>、液相色谱-质谱联用法<sup>[16-17]</sup>、离子色谱法<sup>[18-19]</sup>等。气相色谱法无法保证峰纯度,色谱峰有明显拖尾现象<sup>[20]</sup>,检出限较高。气相色谱-

质谱联用法能够对目标化合物离子进行准确地定性和定量检测,对于复杂基质样品也可以排除干扰,方法检出限优于气相色谱法。高效液相色谱法检测三乙醇胺时,样品在 C18 柱上保留时间短,需要衍生化后进行分析。相比而言,气相色谱-三重四极杆质谱法由于选择性好、灵敏度高,已成为多种化合物定量检测的常用方法。但目前为止,该技术在三乙醇胺检测方面的应用尚属空白。本课题组在样品检测过程中发现三乙醇胺在不同色谱柱上的保留存在较大差异,有时甚至检测不到三乙醇胺,只能检测到

收稿日期:2022-05-03;修回日期:2022-07-29

作者简介:杜芹芹(1983-),女,博士,工程师,研究方向为色谱、质谱分析测试新技术,通讯联系人,duqinqin@dlut.edu.cn。

与之相关的含硅缩合化合物,这对三乙醇胺的定性检测造成一定程度的干扰,也影响定量检测准确度。本文中采用气相色谱-三重四极杆质谱联用技术对三乙醇胺在气相色谱柱上的保留现象进行研究,建立了三乙醇胺的 GC-MS/MS 分析方法,为不同三乙醇胺样品的定性和定量检测提供可靠的方法依据。

## 1 仪器与试剂

仪器:7890A-7000B 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国安捷伦公司),配有电子轰击离子源(EI);色谱柱:Agilent HP-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm),DB-1701 (30 m×0.32 mm×0.25 μm),DB-FFAP (30 m×0.25 mm×0.25 μm),BS 124 S 万分之一电子天平(德国赛多利斯);KQ-100E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

试剂:三乙醇胺(AR,阿拉丁试剂上海有限公司),甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇(AR,天津科密欧化学试剂有限公司)。

## 2 实验方法

### 2.1 仪器条件

色谱柱:Agilent DB-1701,进样口温度为 260℃,载气为氦气(体积分数≥99.999%),流速为 1.0 mL/min,进样体积为 1 μL,分流比 60:1,柱温为程序升温,初始温度为 120℃,保持 3 min,以 10℃/min 升至 260℃,保持 10 min。接口温度为 260℃,四极杆温度为 150℃,离子源温度为 230℃。溶剂延迟时间为 6 min。电子能量 70 eV,全扫描模式,扫描范围  $m/z$  30~500。多反应监测(MRM)模式,选择定量离子对  $m/z$  149→118,辅助定性离子对  $m/z$  149→74,碰撞能量为 30 eV。

### 2.2 标准溶液的配制

准确称量 0.260 5 g(精确至 0.000 1 g)三乙醇胺于 25 mL 容量瓶中,异丙醇定容至刻度,混匀,作为标准储备液,4℃ 避光保存。依次吸取 0.10、0.30、0.50、0.60、0.75、1.00 mL 标准储备液至 10 mL 容量瓶中,用异丙醇定容,混匀,得到 6 种浓度的标准溶液。

### 2.3 样品溶液的制备

准确称取适量工业样品于 10 mL 容量瓶中,异丙醇定容。取 1 mL 样品溶液用 0.22 μm 有机滤膜

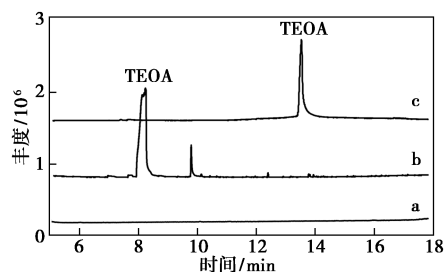
过滤,滤液待测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱条件的优化

#### 3.1.1 色谱柱选择

选择不同极性的色谱柱 Agilent HP-5 MS、DB-1701、DB-FFAP 对三乙醇胺(溶剂:异丙醇)进行分析(如图 1 所示),发现三乙醇胺在 DB-FFAP 强极性柱上不出峰,可能是 FFAP 柱使用温度远低于三乙醇胺的气化温度,再加上三乙醇胺黏度大,与 FFAP 柱填料的相互作用力较强,程序升温过程中不易脱附。三乙醇胺在 HP-5 MS 和 DB-1701 柱上均能出峰,但采用 HP-5 MS 柱分析时,峰前沿且峰顶有分叉,而 DB-1701 柱分离效果最好,峰形对称,无明显前沿和拖尾现象。此外,三乙醇胺在 HP-5 MS 柱上检测时出现了较多杂质峰[图 1(b)],结合质谱数据发现这些色谱峰均为三乙醇胺与 HP-5 MS 柱填料发生缩合反应的产物;同样条件下,三乙醇胺在 DB-1701 柱上的色谱峰纯度更高[图 1(c)]。因此试验选用 DB-1701 柱。



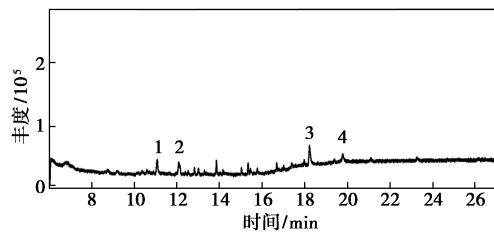
(a) DB-FFAP 柱;(b) HP-5 MS 柱;(c) DB-1701 柱

图 1 三乙醇胺在不同极性色谱柱上的总离子流色谱图

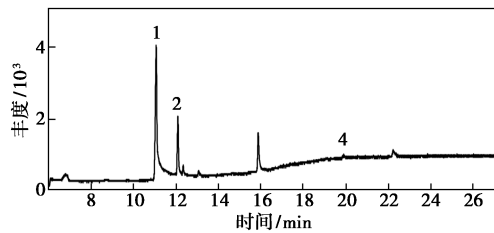
#### 3.1.2 溶剂选择

选择甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮 4 种溶剂对三乙醇胺在 DB-1701 柱上的保留行为进行分析(见图 2),试验结果表明,4 种溶剂均与三乙醇胺完全互溶,但甲醇和乙醇作溶剂时,三乙醇胺容易与柱填料硅氧烷发生缩合反应,生成一系列杂质化合物[图 2(a)、(b)]。它们的结构和全扫描质谱图分别如图 3、图 4 所示。该类化合物具有环状或链状结构,均检测到特征碎片离子  $m/z$  174,为三乙醇胺( $C_2H_5O$ )<sub>3</sub>N 与 Si 的缩合脱氢产物( $C_2H_4O$ )<sub>3</sub>NSi。这为含三乙醇胺样品的 GC-MS 定性分析提供了重要的信息,有助于三乙醇胺化合物的快速结构确认。





(a) 总离子流图



(b) 选择离子流图

图 6 三乙醇胺浓度为 0.01 mg/mL 的总离子流图 and 选择离子流图

### 3.2 线性范围与检出限

在选定的最优分析条件下对一系列质量浓度 (0.10、0.30、0.52、0.60、0.75、1.04 mg/mL) 的标准溶液进行测定,以色谱峰面积为纵坐标,标准溶液质量浓度为横坐标绘制标准工作曲线。结果表明,三乙醇胺在 0.10~1.04 mg/mL 范围内呈良好的线性关系,相关系数大于 0.995 0。以 3 倍信噪比(S/N) 计算得到本方法的检出限(LOD),10 倍信噪比计算定量限(LOQ)。本方法的检出限为 0.02 mg/mL,定量限为 0.06 mg/mL,结果如表 1。与赵彦伟等<sup>[12]</sup>采用 GC-MS 测定洗涤剂中三乙醇胺的检出限相比,本方法的灵敏度有一定程度的提高。

表 1 线性范围、线性方程、相关系数、方法检出限和定量限

化合物	线性范围/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	线性方程	相关 系数	LOD/ (mg· mL <sup>-1</sup> )	LOQ/ (mg· mL <sup>-1</sup> )
TEOA	0.10~1.04	$y=1774904x-391800$	0.9959	0.02	0.06

注:y 为峰面积;x 为质量浓度,mg/mL。

### 3.3 方法回收率与精密度

采用空白样品加标的方式进行回收率和精密度试验,添加 3 个不同浓度水平,对每个浓度进行 6 次平行试验,三乙醇胺的加标回收率为 91.79%~108.34%,相对标准偏差(RSD)为 4.98%~5.40%,证明该方法具有较高的准确性和精密度,能够满足工业样品中三乙醇胺的定量测定要求,具体结

果见表 2。

表 2 空白样品中三乙醇胺 3 个水平下的加标回收率和相对标准偏差(n=6)

化合物	添加值/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	测得值/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	回收率/ %	相对标准 偏差/%
TEOA	0.25	0.27	108.34	4.98
	0.32	0.33	103.10	5.33
	0.78	0.71	91.79	5.40

注:回收率=测得值/添加值×100%。

### 3.4 实际样品的测定

将某企业委托测试的 3 份工业样品按照 2.3 处理样品,测定其中三乙醇胺含量,谱图见图 7。检测结果分别为 0.55、0.38、0.64 mg/mL,对应质量分数为 93.54%、77.55%、98.95%,符合委托样品的浓度要求。

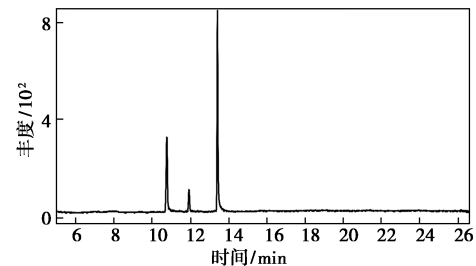


图 7 实际样品中三乙醇胺的 MRM 色谱图

## 4 结论

对三乙醇胺在气相色谱柱的保留行为进行分析,发现采用丙酮或异丙醇作为溶剂,在 DB-1701 柱上进行检测,可以最大可能地避免三乙醇胺与色谱柱填料的缩合反应。通过优化色谱质谱条件,建立了三乙醇胺的气相色谱-三重四极杆质谱联用检测方法,可以快速鉴定出不同样品中的三乙醇胺,并能够对工业三乙醇胺进行准确定量。

### 参考文献

- [1] He Y, Liu S H, Zhang X, et al. Influence of triethanolamine on mechanical strength and hydration performance of blended cement containing fly ash, limestone and slag[J/OL]. J Build Eng, 2021, 44. <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2021.102879>.
- [2] Sahina B, Aydinb R. SILAR derived CdO films; Effect of triethanolamine on the surface morphology and optical bandgap energy[J]. Physica B: Condensed Matter, 2018, 541(15): 95-102.
- [3] 张丹青, 郑建明, 肖时俊, 等. 气相色谱法测定早强剂中的三乙

- 醇胺[J].山东化工,2011,40(4):44-46.
- [4] 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.
- [5] Gamer A O, Rossbacher R, Kaufmann W, *et al.* The Inhalation toxicity of di- and triethanolamine upon repeated exposure [J]. Food Chem Toxicol, 2008, 46(6): 2173-2183.
- [6] 孙守龙,张上体,郭德宝,等.甲基橙-二甲苯氰为指示剂滴定三乙醇胺的不确定度研究[J].当代化工研究, 2021, (1): 148-150.
- [7] 胡玉婷.气相色谱法在助磨剂醇胺类检测中的应用[J].水泥工程, 2021, (4): 64-66.
- [8] Bhosale R R, Mahajani V V. Kinetics of thermal degradation of renewably prepared amines useful for flue gas treatment [J]. J Renew Sustain Ener, 2013, 5(6): 063110.
- [9] 栾琳,孙会敏.聚维酮 K90 中三乙醇胺的测定[J].中国药品标准, 2018, 19(1): 77-80.
- [10] Sony T, Sridhar L, Sai Sachin L, *et al.* Mass spectral studies of N-oxides of chemical weapons convention-related aminoethanols by gas chromatography/mass spectrometry after silylation [J]. Eur J Mass Spectrom, 2018, 24(6): 442-453.
- [11] Ohsawa I, Seto Y. Determination of nitrogen mustard hydrolysis products, ethanolamines by gas chromatography-mass spectrometry after tert-butyltrimethylsilyl derivatization [J]. J Chromatogr A, 2006, 1122(1): 242-248.
- [12] 赵彦伟,李蕊,王海瑞,等.气相色谱-质谱法测定洗涤剂中的乙醇胺类化合物[J].分析实验室, 2016, 35(1): 78-81.
- [13] De Ávila S G, Logli M A, Matos J R. Kinetic study of the thermal decomposition of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA) and methyldiethanolamine (MDEA) [J]. Int J Greenh Gas Con, 2015, 42: 666-671.
- [14] Takeuchi A, Kitade T, Jukurogi A, *et al.* Determination method for mono- and diethanolamine in workplace air by high-performance liquid chromatography [J]. J Occup Health, 2012, 54(2): 340-343.
- [15] 陈秀. 27 种胺类物质与间甲基苯甲酰氯的衍生化特点及 LC-MS 定性分析方法[J].分析测试技术与仪器, 2016, 26(1): 28-35.
- [16] Hamzah N, Kjellberg M, Vanninen P. Optimized method for analysis of ethanolamines, hydrolysis products of nitrogen mustards, from urine samples using LC-MS/MS [J/OL]. J Chromatogr B, 2021, 1176(30). DOI: 10.1016/j.jchromb.2021.122762.
- [17] Otsuka M, Miyaguchi H, Uchiyama M. Analysis of nitrogen mustard degradation products via post-pentafluorobenzoylation liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J/OL]. J Chromatogr A, 2020, 1625(16). DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461306.
- [18] Zhou S Q, Lin J, Qin X F, *et al.* Determination of atmospheric alkylamines by ion chromatography using 18-crown-6 as mobile phase additive [J]. J Chromatogr A, 2018, 1563(17): 154-161.
- [19] 张嫣秋,陆伟英,王嬉巧,等.离子色谱法测定化工废水中有机醇胺类化合物[J].环境监测管理与技术, 2020, 32(4): 48-51.
- [20] 沈国军,周黎明,李楠.氮芥气及其相关化合物的气相色谱-质谱鉴定[J].分析测试学报, 2007, 26(4): 556-558. ■

(上接第 251 页)

- [7] Zaitseva A S, Arlyapov V A, Yudina N Y, *et al.* A novel biomediator biosensor based on ferrocene and debaryomyces hansenii yeast cells [J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2017, 53(3): 381-387.
- [8] Hu J, Gao G, Xia S A Mediated BOD microsensor based on poly (neutral red) and bacteria modified interdigitated ultramicro-electrode array [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(7): 6387-6402.
- [9] Liu L, Zhang S, Xing L, *et al.* A co-immobilized mediator and micro-organism mediated method combined pretreatment by TiO<sub>2</sub> nanotubes used for BOD measurement [J]. Talanta, 2012, 93: 314-319.
- [10] 何迪.聚中性红修饰玻碳电极的制备及其在抗菌药物有效性检测中的应用[J].分析测试学报, 2019, 38(3): 295-300.
- [11] Standard methods for the examination of water and wastewater [S]. 19th ed. American Public Health Association, Washington, D C, 1997.
- [12] 湛丽斌. FDA-PI 双色荧光法检测蓝藻细胞活性的研究[J].环境化学, 2005, 24(5): 554-557. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>