

气相色谱-质谱法快速测定进出口商品中 4种乙醇胺类化合物

蒋一昕¹, 吴 璟^{1*}, 朱海欧¹, 赵 伟¹, 张桂珍¹, 薛昊明²

(1. 南京海关工业产品检测中心, 江苏 南京 210019; 2. 江苏恒生检测有限公司, 江苏 南京 210046)

摘要:建立一种气相色谱-质谱方法测定各种商品的 *N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺、*N,N*-二乙基乙醇胺、三乙醇胺 4 种乙醇胺类化合物, 样品经异丙醇提取, 采用色谱柱 CP-Sil 8 CB 进行分离, 离子选择模式, 外标法定量。结果显示, 4 种乙醇胺类化合物在 0.05~1 000 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内线性关系良好, 线性相关系数 $R>0.996\ 0$, 方法检出限为 0.010~0.050 $\mu\text{g/mL}$, 平均回收率在 86.9%~102.0%。该方法简便快速, 适用于不同商品中 4 种乙醇胺类化合物的检测。

关键词: 气相色谱-质谱法; 乙醇胺类化合物; 快速检测

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0239-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.039

Rapid determination of four ethanolamine compounds in import and export commodities by gas chromatography-mass spectrometry

JIANG Yi-xin¹, WU Jing^{1*}, ZHU Hai-ou¹, ZHAO Wei¹, ZHANG Gui-zhen¹, XUE Hao-ming²

(1. Nanjing Customs District Industrial Products Inspection Center, Nanjing 210019, China;

2. Jiangsu Ever Test Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: This study established a simple and rapid gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for determining four ethanolamine compounds (*N*-methyldiethanolamine, *N*-ethyldiethanolamine, *N,N*-diethylethanolamine, and triethanolamine) in various commodities. Following extraction with isopropanol, the analytes were separated on a CP-Sil 8 CB column and quantified using selected ion monitoring (SIM) with external standard calibration. The method exhibited excellent linearity ($R>0.996\ 0$) across a wide concentration range of 0.05–1 000 $\mu\text{g/mL}$, with detection limits of 0.010–0.050 $\mu\text{g/mL}$ and average recoveries ranging from 86.9% to 102.0%. This method is simple, rapid, and suitable for the determination of these four ethanolamine compounds in diverse products.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; ethanolamine compounds; rapid determination

乙醇胺类化合物含有羟基(—OH)和氨基(—NH₂/—NHR),兼具亲水性和弱碱性,是重要的精细化工原料,广泛应用于包括纺织、日化、清洗、医药和农药、橡胶树脂等方面用作表面活性剂、制药中间体等^[1-4];另一方面,也可用作化学武器前体、导弹燃料添加剂、核燃料后处理等军事(风险)用途方面。包括三乙醇胺、三乙醇胺盐酸盐、*N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺、*N,N*-二乙基乙醇胺、三乙醇胺混合物和甲基二乙醇胺混合物等几种乙醇胺类化合物,具有作为军事(风险)用途方面,为《两用物项和技术进/出口许可证管理目录》中列明的物项,属于国家限制进出口的化学品,进出口时需提交和查验《两用物项和技术进/出口许可证》。对于可能含有这些化合物的相关进出口商品,主要是一些进出口化妆品、清洗类的工业原料等商品,海关有权对

进出口经营者进口或者出口的商品是否属于两用物项和技术提出质疑,进出口经营者应按规定向相关行政主管部门申请进口或者出口许可,或者向商务主管部门申请办理不属于管制范围的相关证明。被质疑的商品需通过检测确认是否含有这些管制的化学品。

对于各种商品中含有的乙醇胺类化合物,测定方法主要有气相色谱法^[5-7]、气相色谱-质谱联用法^[8-11]、紫外分光光度法^[12]、高效液相色谱法^[13]、离子色谱法^[2,14-15]、高效液相色谱-质谱联用法^[16-19]等。被测物质的范围仅局限在化妆品、生活饮用水、表面活性剂等某一类商品,没有广泛的用于多领域商品的通用的检测方法,且未见关于两用物项目录中的乙醇胺类化合物检测方法。本文中旨在建立一种前处理方法简便、检测灵敏度高的用于两

收稿日期: 2025-10-17; 修回日期: 2026-06-02

基金项目: 海关总署科研项目(2025HK249)

作者简介: 蒋一昕(1970-),女,本科,高级工程师,研究方向为进出口商品检验及鉴定, a22b22c22@sina.com; 吴璟(1975-),男,硕士,高级工程师,研究方向为进出口商品检验及鉴定, 通讯联系人, jimwright@126.com。

用物项目录内的乙醇胺类化学品,为进出口商品的两用物项检验提供技术支撑数据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

乙醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、异丙醇(以上试剂均为色谱纯)。标准品:三乙醇胺、三乙醇胺盐酸盐、*N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺、*N,N*-二乙基乙醇胺(纯度均为 99%)。

气相色谱-串联质谱联用仪(型号 7890B-5977B,安捷伦公司),万分之一电子天平(型号 T-214,赛多利斯),超声波清洗仪(型号 KQ-250DB,安捷伦公司),聚四氟乙烯微孔滤膜(0.45 μm)。

试样均来源于近几年来海关执法人员在现场抽样并委托送样至南京海关工业产品中心样品。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别准确称取三乙醇胺标准品 500 mg, *N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺和 *N,N*-二乙基乙醇胺标准品各 250 mg 于 50 mL 棕色容量瓶中,用异丙醇溶解并定容至刻度,混匀,得到三乙醇胺 10 mg/mL, *N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺和 *N,N*-二乙基乙醇胺 5 mg/mL 的标准储备液,于冰箱中冷藏备用。分别准确移取各标准储备液 2.5 mL 于 25 mL 棕色容量瓶中,用异丙醇稀释并定容至刻度,得到乙醇胺混合标准工作母液,浓度分别为三乙醇胺 1 000 μg/mL, *N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺和 *N,N*-二乙基乙醇胺 500 μg/mL。将乙醇胺混合标准工作母液逐级稀释,配制乙醇胺混合标准溶液系列,其中三乙醇胺浓度分别为 1 000、500、200、100、50、20、10、5.0、0.10 μg/mL, *N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺和 *N,N*-二乙基乙醇胺浓度分别为 500、250、100、50、20、10、5、2.5、0.050 μg/mL。

1.2.2 样品前处理

准确称取样品 0.2~2.0 g 样品于具塞玻璃瓶中,加入 10 mL 异丙醇,置于超声波清洗仪中超声 20 min,取出冷却至室温,转移至 25 mL 容量瓶,定容至刻度,摇匀后,经滤膜过滤后待测。如样品中目标化合物的含量较高,减少样品称样量,转移至体积较大的容量瓶定容后,经滤膜过滤后进行测定,不建议采用将前处理后的溶液再次稀释后测定的结果。

1.2.3 仪器条件

色谱条件:CP-Sil 8 CB 色谱柱(30 m×0.32 mm×1.00 μm);程序升温:初始温度 60℃,以 15℃/min

升温至 220℃,再以 20℃/min 升温至 240℃,保持 5 min;进样口温度:250℃;进样量:1.5 μL;分流进样:分流比 20:1;隔垫吹扫流量 3 mL/min;载气:氮气纯度≥99.999%;检测器:质谱 MSD 检测器。

质谱条件质谱离子源:EI 源;电子能量:70 eV;离子源温度:250℃;四极杆温度:200℃;传输线温度:280℃;扫描模式:定性采用 SCAN 模式;质量扫描范围:30~350 *m/z*;定量采用 SIM 模式;溶剂延迟 4.5 min。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的选择

《两用物项和技术进/出口许可证管理目录》中列明的需要管制的乙醇胺类化合物包括了以下几种,三乙醇胺、三乙醇胺盐酸盐、*N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺、*N,N*-二乙基乙醇胺、三乙醇胺混合物和甲基二乙醇胺混合物,试验表明,三乙醇胺盐酸盐溶解在合适的溶剂后,在气相色谱柱上的保留行为和三乙醇胺一致,因此,本方法检测的化合物确定为三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺和 *N,N*-二乙基乙醇胺 4 种,涵盖了《两用物项和技术进/出口许可证管理目录》中列明的乙醇胺类化合物,可以满足口岸的监管需求。

2.2 色谱柱的选择

乙醇胺类化合物含有氨基、羟基等极性强的官能团,选用强极性柱,目标化合物在色谱柱中保留和分离时间相对较长,不适应样品快速测定的需求。非极性柱也不利于复杂样品体系中目标化合物和杂质的分离。选取 DB-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、DB-624 UI(30 m×0.25 mm×1.40 μm)和 CP-Sil 8 CB(30 m×0.32 mm×1.00 μm)3 种不同色谱柱进行分离和比较,图 1 为 3 种色谱柱的分离情况的对比图。采用 DB-5MS 色谱柱,*N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺和三乙醇胺的峰形有拖尾现象,且存在较多杂质峰,不仅三乙醇胺与 DB-5 MS 柱填料发生缩合反应^[9],质谱碎片信息表明其他 3 种化合物也会与柱填料发生缩合反应,表现为保留时间为 9.60、11.19、14.38、14.84 min 等杂质峰。DB-624 UI 色谱柱的峰形拖尾更加严重,也发现了与柱填料发生缩合反应的杂质峰。这些杂质峰的出现,影响色谱柱的分离效果和使用,并影响检测结果。CP-Sil 8 CB 色谱柱对 4 种乙醇胺类化合物的分离较好,峰形对称,未出现与柱填料发生反应的杂质峰,选用 CP-Sil 8 CB 作为分离色谱柱。

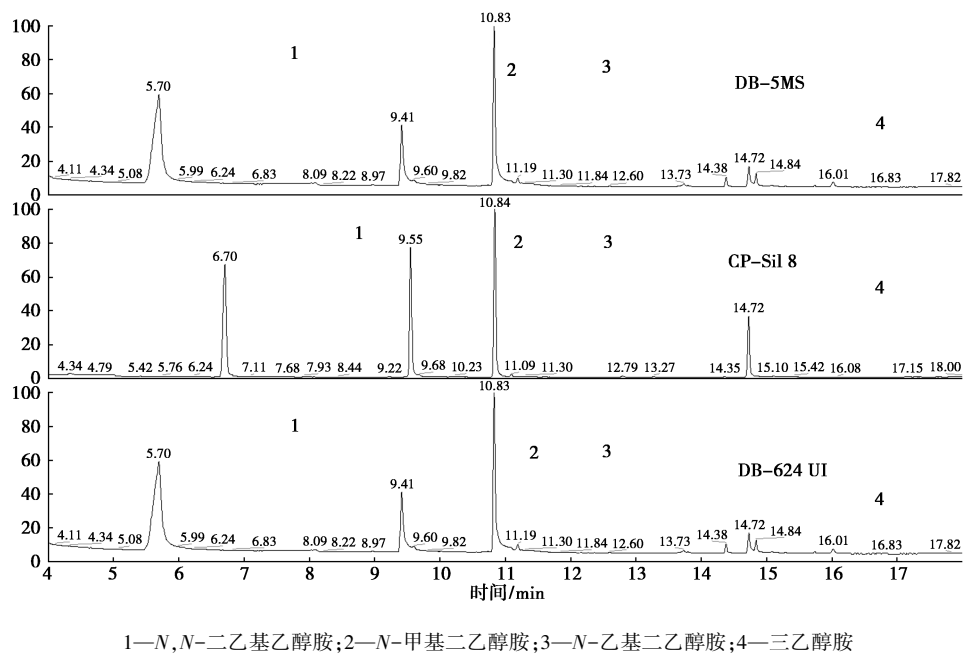


图 1 3 种色谱柱分离情况对比图

2.3 样品的前处理方法与提取溶剂的优化

乙酸胺类化合物具有亲水性,在大多数有机溶剂中的溶解性较好。利用这些化合物既亲水又亲油的特性,添加在化妆品及个人清洁产品、工业清洗剂各种助剂商品中,起到分散、乳化、保持水油平衡、调节产品 pH 等作用。选取合适的溶剂,通过超声萃取可以将目标化合物从不同的样品基质中提取出来。选择乙腈、乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯 5 种溶剂,采用超声萃取法对同一样品的 4 种乙醇胺类化合物进行萃取,萃取液过滤后进行 GC-MS 分析,同时进行加标回收试验,观察使用这几种溶剂的分离度、峰形、回收率等,回收率结果如表 1 所示。乙酸乙酯的提取回收率最低,异丙醇和乙腈的表现相差不多,为最高;乙醇用作溶剂时,有杂质峰出现^[9]。对于异丙醇和乙腈,选取低、中、高 3 个浓度分别进行同一样品的加标回收试验,发现在低浓度时,异丙醇的提取效果好于乙腈,因此,提取溶剂选择

异丙醇。

表 1 不同溶剂提取的回收率 %

提取溶剂	<i>N,N</i> -二乙基乙醇胺	<i>N</i> -甲基二乙醇胺	<i>N</i> -乙基二乙醇胺	三乙醇胺
异丙醇	93.7	88.3	98.5	95.1
乙腈	86.0	92.2	89.4	90.2
乙醇	72.9	80.1	73.6	63.5
丙酮	69.4	75.2	81.7	78.9
乙酸乙酯	32.1	40.6	37.5	30.4

2.4 气相色谱-质谱联用分析条件

按照 1.2.3 设定的仪器条件,4 种乙醇胺类化合物通过气相色谱柱的分离以及在质谱检测器上的特征碎片,得到总离子流图(图 2),4 种化合物的定性离子和定量离子见表 2。根据样品的出峰保留时间,结合全扫描谱图的定性离子参数进行定性,也可应用谱库检索进行辅助判断。

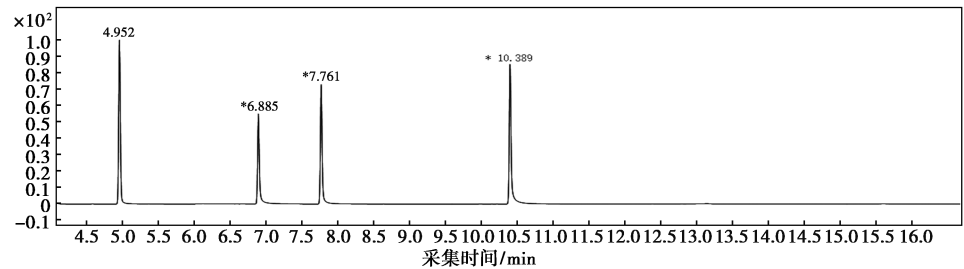


图 2 典型条件下乙醇胺标准溶液选择离子扫描总离子流色谱图(SIM)

表 2 4 种乙醇胺类化合物的质谱分析参数

化合物	保留时间/min	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
<i>N,N</i> -二乙基乙醇胺	4.952	86,58,45,30	86,58,117
<i>N</i> -甲基二乙醇胺	6.885	88,44,45,42	88,45,119
<i>N</i> -乙基二乙醇胺	7.761	101,58,56,45	102,58,133
三乙醇胺	10.389	118,74,56,45	118,56,149

2.5 线性范围与检出限

以空白样品基质配制不同浓度的乙醇胺混合

表 3 4 种乙醇胺类化合物的线性范围、线性回归方程、相关系数及检出限

化合物	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	线性方程	相关系数(R^2)	定性检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	定量检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
<i>N,N</i> -二乙基乙醇胺	0.050~500	$Y=12925X+7532.8$	0.9963	0.010	0.050
<i>N</i> -甲基二乙醇胺	0.050~500	$Y=9273.9X-56884$	0.9935	0.010	0.050
<i>N</i> -乙基二乙醇胺	0.050~500	$Y=11657X-58775$	0.9960	0.010	0.050
三乙醇胺	0.10~1000	$Y=9703X-205520$	0.9928	0.025	0.100

2.6 回收率及精密度

选取一个密封胶样品,加入低、中、高 3 种浓度的混合标准溶液,按 1.2.2 进行样品前处理,进行加标回收试验,每个浓度水平重复测定 6 次,计算回收率和相对平均偏差。试验条件下,3 个添加水平的平均回收率范围为 86.9%~102.0%,相对平均偏差范围在 0.91%~3.1%,结果见表 4。

表 4 3 个添加水平的回收率和相对平均偏差 ($n=6$)

化合物	加入量/ μg	回收率/%	相对平均偏差/%
<i>N,N</i> -二乙基乙醇胺	250	101.1	1.50
	1250	96.4	1.80
	2500	93.5	0.91
<i>N</i> -甲基二乙醇胺	250	91.8	1.30
	1250	86.9	2.20
	2500	90.7	1.80
<i>N</i> -乙基二乙醇胺	250	89.4	1.70
	1250	93.3	1.20
	2500	92.0	1.40
三乙醇胺	500	90.2	3.10
	2500	95.2	1.70
	5000	102.0	1.10

2.7 样品测定

选取水性、油性、高分子类等不同类型的实际样品,按照 1.2.2 进行样品前处理并进行测定,结果见

标准溶液,三乙醇胺浓度分别为 1 000、500、200、100、50、20、10、5.0、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,*N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺、*N,N*-二乙基乙醇胺浓度分别为 500、250、100、50、20、10、5、2.5、0.050 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。按照 1.2.3 的仪器条件,峰面积为纵坐标,对应的混合标准溶液浓度为横坐标,分别绘制 4 种化合物的标准曲线。3 倍信噪比作为定性检出限,混合标准溶液最低点作为方法的定量检出限,结果见表 3。

表 5。不同种类的样品中乙醇胺类化合物都有存在,以三乙醇胺使用最多。

表 5 不同种类实际样品检测结果

检测值/%	护手霜	密封胶	刀具 切削液	碱性 脱脂剂	洗衣粉	荧光 染料
<i>N,N</i> -二乙基乙醇胺	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
<i>N</i> -甲基二乙醇胺	未检出	未检出	未检出	0.58	未检出	未检出
<i>N</i> -乙基二乙醇胺	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
三乙醇胺	0.17	未检出	5.1	未检出	0.92	11

3 结论

本方法采用气相色谱-质谱联用方法对不同类型的样品中的 *N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺、*N,N*-二乙基乙醇胺、三乙醇胺 4 种乙醇胺类化合物进行检测,方法的前处理简单,检测浓度范围宽,出峰时间较短,且检出限低,回收率和精密度较好。实现了对 4 种乙醇胺化合物的同时检测,方法简便快速,适用于《两用物项和技术进出口许可证管理目录》中列明的需要管制的乙醇胺类化合物的检测。

参考文献

- [1] 盛婷,张萌萌,邵学原,等.液液萃取-离子色谱法测定茶苯海明中的二甲基乙醇胺[J].中国医药工业杂志,2018,49(1):115-118.
- [2] 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.
- [3] 肖时俊,张丹青,黄龙娣.气相色谱法测定化妆品中的乙醇胺[J].广东化工,2011,38(4):144,155.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 吴剑霞,张丽,张露,等.气相色谱法测定化妆品中三乙醇胺的含量[J].绵阳师范学院学报,2011,30(2):61-63.
- [7] 李晓睿,姚展之,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.
- [8] 刘波,霍宗利,张婧婧.气相色谱-质谱法同时测定生活饮用水中 10 种乙醇胺类化合物[J].江苏预防医学,2023,34(5):524-527.
- [9] 杜芹芹,王静,史元元.气相色谱-三重四极杆质谱联用法测定工业用三乙醇胺[J].现代化工,2022,42(10):252-256.
- [10] 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.
- [11] 王星,王超,蔡天培,等.化妆品中乙醇胺类的 GC-MS 分析[J].分析测试学报,2007,(1):352-354.
- [12] 邓恩鹏,王旭,姜钦夫,等.电镀液中三乙醇胺含量的紫外分析测定[J].辽宁化工,2023,52(2):180-183.
- [13] 吴颖,季红斌.高效液相色谱法测定化妆品中二乙醇胺的量[J].日用化学工业,2013,43(4):317-320.
- [14] 何成,张丽娟,杜宇,等.非抑制离子色谱法测定多种状态进出口化妆品中三乙醇胺的含量[J].中国口岸科学技术,2021,(1):77-81.
- [15] 周旭,王金平,崔成来,等.非抑制离子色谱法测定炼油脱硫液中 N-甲基二乙醇胺[J].石油炼制与化工,2011,42(6):88-92.
- [16] 曾广丰,王志元,谢建军,等.液相色谱-串联质谱法快速测定化妆品中游离的乙醇胺类物质[J].日用化学工业,2024,54(5):614-620.
- [17] 徐慧,迟少云,王晓雯,等.高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中 7 种乙醇胺类化合物的含量[J].理化检验:化学分册,2023,59(10):1168-1173.
- [18] 李秀英,陈伟萍,周朗君,等.分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定水果中 3 种乙醇胺[J].食品安全质量检测学报,2022,13(1):34-39.
- [19] 李慧勇,王海洋,熊小婷,等.液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中 5 种乙醇胺类化合物的迁移量[J].分析测试学报,2018,37(8):930-934.■

(上接第 238 页)

- [10] 环境保护部.HJ 503—2009.水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [11] 刘冰,刘金蓉,王莹,等.双系统离子色谱法同时检测水中硫化物、氰化物、总磷和总氮[J].中国无机分析化学,2023,13(4):349-355.
- [12] 刘银权,张瑞雨,梁孟军,等.流动注射分析法测定医疗废水中阴离子表面活性剂[J].环境卫生学杂志,2022,12(2):137-140.
- [13] 李小辉,胡家祯,孙慧莹,等.全自动流动注射-分光光度法快速测定土壤中挥发酚的含量[J].理化检验:化学分册,2025,61(12):1428-1432.
- [14] 李小辉,胡新颖,高志军,等.碱溶液提取-流动注射分析仪测定底泥中挥发酚[J].冶金分析,2024,44(12):21-26.
- [15] 杨佳艳.4-氨基安替比林直接分光光度法测定废水中挥发酚方法改进[J].环境科学与管理,2011,36(8):143-146.
- [16] 生态环境部.HJ 168—2020.环境监测分析方法标准制订技术导则[S].北京:中国环境出版社,2020.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 6379.2—2004.测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[S].北京:中国标准出版社,2004.
- [18] 国家环境保护总局.HJ/T 91—2002.地表水和污水监测技术规范[S].北京:中国环境出版社,2002.
- [19] 王娟,赵冲,李志伟,等.含金硫铁矿溶金过程中多种硫形态的测定[J].现代化工,2025,45(5):257-261.■

风神轮胎与中科院青岛能源所签署合作协议

近日,风神轮胎与中科院青岛能源所签署专项合作协议,开启为期五年的深度合作。

根据协议,双方将深化党建共建联动机制,统筹谋划中长期创新布局,聚焦橡胶新材料技术攻关、人才联合培养、平台资源共享、科技成果产业化转化等重点领

域协同发力,打通从实验室研发到生产应用的全链条创新通道。双方将立足央企与国有科研院所的使命担当,抢抓行业转型升级机遇,合力打造国资产学研融合示范标杆,为提升国产轮胎产业竞争力注入新动能。

(风神轮胎)