

## STANOVENIE ETANOLAMÍNU V PLYNNÝCH VZORKÁCH METÓDOU KAPILÁRNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE

TIBOR HEVESI a JÁN KRUPČÍK

*Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

Došlo dňa 23.II.1998

Kľúčová slová: etanolamín, kapilárna GC

### Úvod

Etanolamín je mierne toxický pre väčšinu živých organizmov a v plynnom stave má dráždivé účinky<sup>1</sup>. Z týchto dôvodov patrí vo viacerých krajinách medzi látky sledované v životnom prostredí<sup>2</sup>.

Etanolamín sa môže vyskytovať v emisiách pri rôznych chemických syntézach, kde sa používa ako polotovár, napríklad pri tlakovej amoniakalizácii, pri výrobe etyléndiamínu a melamínu. Etanolamín sa ďalej používa ako detergent, plastifikátor, prídavok do kozmetických a farmaceutických výrobkov.

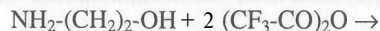
Pri stanovení etanolamínu v pracovnom ovzduší<sup>3</sup> sa vzorka vzduchu presaje cez sorpčnú rúrku naplnenú aktivovaným silikagélom. Nevýhodou tohoto postupu je nízka selektivita vzorkovania. Okrem toho sa silikagélové sorpčné rúrky ľahko deaktivujú pôsobením vlhkosti v analyzovanom plyne. Tento fakt je zvlášť významný pri analýze niektorých plynných vzoriek, ako sú napríklad emisie, ktoré môžu obsahovať pomerne veľké množstvá vodných pár.

Langvardt a Melcher<sup>4</sup> sorbovali etanolamíny v sorpčných rúrkach naplnených alumínou. Použitie alumíny má rovnaké nevýhody ako použitie silikagélu.

Etanolamín, podobne ako iné alifatické aminy, sa vzhľadom na svoj zásaditý charakter dobre rozpúšťa v kyslých roztokoch<sup>5</sup>. Túto vlastnosť etanolamínu možno využiť najeho sorpciu do kvapaliny.

Priame stanovenie etanolamínu plynovou chromatografiou je komplikované jeho nízkou prchavosťou a schopnosťami tvoriť vodíkové väzby, čo je príčinou nesymetrických píkov a v prípade nízkych koncentrácií aj nevratnej adsorpcie v chromatografickej kolóne<sup>6</sup>. Pri vyšších koncentráciách (technické produkty) možno etanolamín separovať v kremených kapilárných kolónach s nepolárnymi stacionárnymi fázami s hrubým filmom (viac ako 1  $\mu\text{m}$ )<sup>7,8</sup>. Alifatické aminy sa často separujú v náplňových kolónach s použitím polárných polyetylén glykolových stacionárných fáz s prídavkom hydroxidu draselného<sup>9</sup>. Nevýhodou náplňových kolón je ich nízka účinnosť, čo sa prejaví najmä pri analýzach vzoriek so zložitou maticou. V takýchto prípadoch je potrebné použiť kapilárne kolóny. Ako stacionárna fáza na separáciu aminov je vhodný polyetylén glykol, prípadne zosieťovaný polyetylén glykol s prídavkom hydroxidu draselného<sup>9</sup>. Takéto kolóny dodáva len niekoľko výrobcov.

Etanolamín možno stanoviť aj po derivatizácii. Molekula etanolamínu môže reagovať s jednou až tromi molekulami derivatizačného činidla, čo môže viesť k viacerým reakčným produktom<sup>5</sup>. Pri výbere vhodného derivatizačného činidla je potrebné zohľadniť aj rýchlosť reakcie, potrebné reakčné podmienky, cenu, dostupnosť a toxicitu derivatizačného činidla. Vo viacerých prácach sa na derivatizáciu použil anhydrid kyseliny trifluóroctovej<sup>6,10,11</sup>. Derivatizácia prebiehala podľa reakcie:



Vzorka etanolamínu sa pridávala do čistého derivatizačného činidla, čím sa zabezpečila kvantitatívnosť reakcie. Ako derivatizačné činidlo možno použiť aj N,O-bis(trimetylsilyl)-acetamid (BSA) (cit.<sup>12</sup>) alebo heptafluorobutyrylimidazol<sup>7</sup>. Jednotlivé deriváty možno analyzovať na bežných málo polárných stacionárných fázach<sup>4,6,10-12</sup>. Na derivatizáciu možno použiť aj činidlá, ktoré po reakcii s oboma funkčnými skupinami etanolamínu dávajú cyklické deriváty. Vhodný je napr. fosgén, ktorý je však toxický<sup>5</sup>, alebo niektoré zlúčeniny bóru, ktoré sú však ťažko dostupné a relatívne drahé<sup>13</sup>.

Vo všetkých publikovaných prácach sa ako detektor používal plameňovoionizačný detektor (FID).

Ako vidieť z prehľadu literatúry, analýze etanolamínu plynovou chromatografiou sa venovalo pomerne málo prác a len dve sa týkajú priamo plynných vzoriek životného prostredia. Žiadna práca sa nezaobráta stanovením etanolamínu v plynných emisiách.

Cieľom tejto práce bolo vypracovanie metódy na stanovenie etanolamínu plynovou chromatografiou v plynných vzorkách, akými sú napríklad plynné emisie.

### Experimentálna časť

#### Použité prístroje a zariadenia

Pre analýzy na náplňových kolónach sa použil plynový chromatograf Fractovap 2350 (Carlo Erba, Taliansko) s detektorom typu FID. Nosný plyn bol dusík.

Použili sa náplňové kolóny vlastnej výroby: náplňová kolóna so stacionárnou fázou Tenax TA (Supleco, USA) so zrnitosťami 0,150–0,180 mm a náplňová kolóna so stacionárnou fázou 10 % Carbowax 20M so 4 % KOH na Chromosorbe W AW (Carlo Erba, Taliansko) so zrnitosťami 0,125–0,150 mm. Obidve kolóny mali dĺžku 2,5 m a vnútorný priemer 3 mm.

Pre analýzy na kapilárných kolónach sa použil plynový chromatograf HP 5890 Series II (Hewlett-Packard, USA) vybavený dávkovačom typu Split/splitless. Ako detektor sa použil FID. Nosný plyn bol vodík.

Použili sa nasledujúce kapilárne kolóny: CP Wax 52 CB - dĺžka 10 m, vnútorný priemer 0,32 mm, hrúbka filmu stacionárnej fázy (polyetylén glykol) 0,2  $\mu\text{m}$  (Chrompack, Holandsko), Superox II - dĺžka 10 m, vnútorný priemer 0,53 mm, hrúbka filmu stacionárnej fázy (polyetylén glykol) 1,2  $\mu\text{m}$  (RSL, Belgicko), RSL-150 - dĺžka 10 m, vnútorný priemer 0,53 mm, hrúbka filmu stacionárnej fázy (polydimetylsiloxán) 1,2  $\mu\text{m}$  (RSL, Belgicko).

Na dávkovanie sa použila mikrostriekačka 10  $\mu$ l (Hewlett-Packard, USA).

Merania sa vyhodnocovali na integrátorech HP 3396 Series II, HP 3392 (Hewlett-Packard, USA) a CR3A (Shimadzu, Japonsko). Použil sa aj počítač s chromatografickým programom HP ChemStation 3365 (Hewlett-Packard, USA).

Na odparovanie absorpčného roztoku sa použila aparatúra vlastnej výroby pozostávajúca zo skúmavky so zátokou, cez ktorú prechádzali dve rúrky - jedna bola pripojená k vodnej výveve a druhou sa privádzal tesne nad hladinu roztoku inertný plyn.

## Chemikálie

Pri všetkých analýzach sa použil etanolamín s deklarovanou čistotou „extra pure“ (Merck, SRN). Na derivatizáciu sa použil anhydrid kyseliny trifluóroctovej (s čistotou 99 %) (Merck, SRN). Všetky ostatné chemikálie boli čistoty p.a. - benzén, dichlórmetán, NaCl, (Lachema, Česká republika), dietyléter, amoniak (Mikrochem, Slovenská republika).

## Výsledky a diskusia

### Separácia etanolamínu plynovou chromatografiou

V prvom štádiu sa hľadala možnosť priamej analýzy etanolamínu bez derivatizácie. Vzhľadom na veľmi silnú schopnosť etanolamínu adsorbovať sa na povrchy s aktívnymi centrami (tvorba vodíkovej väzby) sa hľadala vhodná kolóna, dostatočne dezaktivovaná, ktorá by umožňovala aj analýzu stopových množstiev etanolamínu. Postupne sa vyskúšali všetky typy kolón uvedené v experimentálnej časti. Tieto kolóny umožňovali analyzovať etanolamín len pri vysokých koncentráciách (publikované metódy, na základe ktorých sa kolóny vyberali, sa týkali analýzy etanolamínu v technických zmesiaci). Píky zodpovedajúce etanolamínu boli značne nesymetrické a pri nižších koncentráciách etanolamín v kolóne vôbec neeluoval. Tieto experimenty dokázali, že etanolamín v nízkych koncentráciách možno analyzovať plynovou chromatografiou len po vhodnej derivatizácii.

### Derivatizácia

Z publikovaných derivatizačných techník sa ako najvýhodnejšia ukázala acylácia pomocou anhydridu kyseliny trifluóroctovej. Táto reakcia je dostatočne rýchla (prebehne prakticky ihneď po zmiešaní zložiek), prebieha kvantitatívne (aj pri stopových koncentráciách stanovovanej látky) a poskytuje definovaný produkt. Jej nevýhodou je nutnosť pracovať v bezvodnom prostredí. Táto nevýhoda je však spoločná pre všetky derivatizačné reakcie, o ktorých možno z praktického hľadiska uvažovať.

Ako rozpúšťadlo na derivatizáciu sa vyskúšal benzén, dietyléter a dichlórmetán. Reakcia prebiehala rýchlo a kvantitatívne vo všetkých troch rozpúšťadlách, čo umožňuje výber rozpúšťadla na základe požiadaviek použitej dávkovacej techniky alebo detektora. Kvantitatívny priebeh reakcie sa zabezpečil nadbytkom derivatizačného činidla (0,1 ml). Vzhľadom na to, že etanolamín v podobe hydrochloridu by mohol reagovať pomalšie, použila sa pri derivatizácii zvýšená teplota (50 °C)

a relatívne dlhý čas (10 min). Nadbytok derivatizačného činidla sa po skončení reakcie rozložil vodou a vzniknutá kyselina trifluóroctová sa extrahovala do 10 ml 5 % vodného roztoku amoniaku. Aby sa potlačilo riziko extrakcie vzniknutého derivátu etanolamínu do vodnej fázy, pridal sa do nej aj 1 ml 10 % NaCl. Tým sa zároveň urýchlilo oddelenie a vyčistenie vodnej a organickej fázy.

### Extrakcia a odparenie vody

Vzhľadom na to, že etanolamín z plyných emisií je výhodné sorbovať do vodného roztoku HCl, pred derivatizáciou ho treba previesť do nevodného rozpúšťadla.

Pri extrakcii etanolamínu pomocou benzénu, dichlórmetánu a dietyléru sa nepodarilo nájsť vhodné podmienky, pri ktorých by sa dosiahla prakticky vyhovujúca výťažnosť. Na základe týchto výsledkov sme sa rozhodli odstraňovať vodu z absorpčného roztoku odparením.

Pri odparovaní sa využila skutočnosť, že etanolamín hydrochlorid je veľmi málo prchavý. Spolu s vodou sa odparí aj nadbytočná kyselina chlorovodíková a prípadné prchavé zlúčeniny, čím sa zároveň môže zjednodušiť matrica a odstrániť niektoré potenciálne interferencie. Napriek nízkej prchavosti hydrochloridu etanolamínu bolo vzhľadom na stopové koncentrácie stanovovanej látky potrebné použiť čo najšetnejšie odparovanie. Použili sme odparovanie pomocou prúdu suchého inertného plynu. Týmto spôsobom sa dosiahli minimálne straty stanovovanej látky a zároveň akceptovateľný čas odparovania - 1 ml absorpčného roztoku, ktorý sa pipetoval do odparovacej aparatúry, sa odparil za 2,5-3 h.

Na určenie možných strát vzorky počas odparovacieho procesu sa pripravili roztoky s rôznymi koncentraciami etanolamínu v 0,1 M-HCl (použitom absorpčnom roztoku). Kalibračná krivka, získaná po zahrnutí odparovania (a tým aj derivatizácie hydrochloridu namiesto voľného etanolamínu) do postupu spracovania vzorky, sa štatisticky významne nelíšila od kalibračnej krivky nameranej bez tohoto kroku, čo svedčí o tom, že v priebehu odparovania nedochádza k stratám a derivatizácia hydrochloridu etanolamínu prebieha rovnako kvantitatívne ako derivatizácia čistého etanolamínu.

Na urýchlienie odparovania sme sa pokúšali zvýšiť teplotu roztoku. Pri teplotách nad 50 °C sa čas odparovania výrazne skrátil, dochádzalo však ku stratám vzorky, ktoré boli pri nízkych množstvách stanovovanej látky značné a nereprodukovateľné.

### Analýza derivátu etanolamínu plynovou chromatografiou

Po odparení vody sa skúmavka z aparatúry vybrala a odpipetovalo sa do nej 1 ml použitého rozpúšťadla. Pridalo sa 0,1 ml anhydridu kyseliny trifluóroctovej a skúmavka sa uzavrela. Roztok sa dôkladne pretrepal a nechal sa stáť 10 minút pri teplote 50 °C. Potom sa k nemu pridal 1 ml roztoku s obsahom 5 % NH<sub>3</sub> a 10 % NaCl vo vode a trepal sa 1 minútu. Po rozdelení fáz sa organická fáza odsala pipetou a preniesla do zorkovacej nádoby.

Na analýzu derivátu etanolamínu plynovou chromatografiou sa použila kremenná kapilárna kolóna s dĺžkou 10 m, vnútorným priemerom 0,53 mm. Kolóna bola zmočená stacionárnou fázou polydimetylsiloxán s hrúbkou filmu 1,2  $\mu$ m.

Tabulka I

Výsledky modelových pokusov. Relatívna neistota sa určovala zo šiestich pokusov (pms - pod medzou stanoviteľnosti)

|   |      |      |       |        |         |
|---|------|------|-------|--------|---------|
| Množstvo EA v odparovači [mg]             | 100  | 10   | 1     | 0,1    | 0,01    |
| Množstvo EA v prvom absorbéri [mg]        | 92,6 | 9,51 | 0,968 | 0,0927 | 0,00912 |
| Množstvo EA v druhom absorbéri [mg]       | 1,4  | pms  | pms   | pms    | pms     |
| Výťažnosť [%]                             | 94,0 | 95,1 | 96,8  | 92,7   | 91,2    |
| Relatívna neistota určenia výťažnosti [%] | 5,9  | 5,5  | 5,2   | 4,4    | 4,6     |

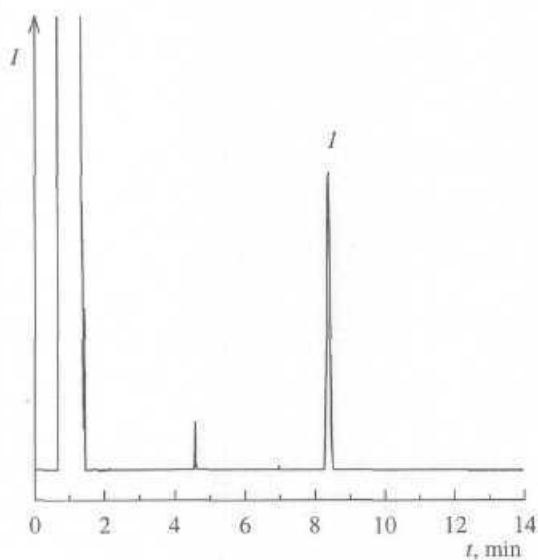
Počiatková teplota teplotného programu sa volila tak, aby bolo možné použiť splittless techniku dávkovania vzorky (30 °C pre dichlórmetán a 50 °C pre benzén), po izotermickej perióde (0,5 min) sa volil pomerne veľký nárast teploty (30 resp. 10 °C.min<sup>-1</sup>) na maximálne urýchlenie analýzy. Analýza končila pri teplote 150 °C pri použití dichlórmetánu a 80 °C pri použití benzénu.

Na analýzu sa dávkoval objem 1 µl.

Na obr. 1 je chromatogram analýzy absorpčného roztoku obsahujúceho 0,02 mg.ml<sup>-1</sup> etanolamínu, čo pre objem plynnej vzorky 50 l, objem absorpčného roztoku v absorbéri 50 ml a objem absorpčného roztoku pipetovaný do odparky 1 ml, zodpovedá 20 mg etanolamínu v plynnej vzorke.

Pre meranie kalibračnej krivky sa pripravila sada roztokov s rôznymi koncentraciami stanovovanej látky. Najkoncentrovanejší roztok (1mg.ml<sup>-1</sup>) sa pripravil navážením 50 mg etanolamínu a doplnením na 50 ml použitým organickým rozpúšťadlom. Ostatné roztoky (0,1, 0,01, 0,001 a 0,0001 mg.ml<sup>-1</sup>) sa pripravovali postupným riedením. Kalibračná krivka bola lineárna až po medzu stanoviteľnosti a úsek na osi y nebol štatisticky významne rôzny od nuly.

Medza stanoviteľnosti etanolamínu je 0,2 ng v nástreku do plynového chromatografu, čo pre objem presatej plynnej vzorky 50 l predstavuje 0,2 mg.m<sup>-3</sup> etanolamínu v plyných vzorkách. Medza stanoviteľnosti sa zisťovala podľa postupu odporúčaného IUPAC<sup>14</sup>.



Obr. 1. Chromatografický záznam kalibračného roztoku etanolamínu. Dávkovanie splittless, nadávkované množstvo 20 ng derivátu etanolamínu, detektor FID, *I* signál detektoru, *t* etanolamín

### Výťažnosť navrhovaného postupu

Celková výťažnosť navrhnutého postupu sa zisťovala pomocou modelových odberov.

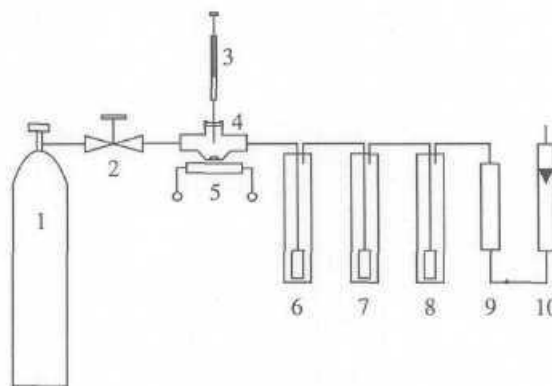
Na modelovanie odberu a meranie výťažnosti sa použilo zariadenie, ktorého schéma je na obr. 2. Pomocou ihlového ventilu sa nastavil prietok dusíka z tlakovej fľaše 1 l.min<sup>-1</sup>. Prietok sa meral pomocou prietokomeru.

Do odparovača sa cez septum mikrostriekačkou nadávalo známe množstvo kalibračnej zmesi. Prúdom dusíka sa pary preniesli do absorbéra. Aby sa dosiahlo dokonalé odparenie zmesi, odparovač bol vyhrievaný na teplotu 170 °C.

Výsledky modelového odberu sú uvedené v tabulke I. Modelový odber sa robil pri rôznych koncentračných hladinách etanolamínu v analyzovanom plyne. Množstvo etanolamínu nadávkovaného do odparovača bolo také, aby pre objem plynnej vzorky 50 l predstavovalo hmotnostmi koncentraciu v plynnej vzorke 2000, 200, 20, 2 a 0,2 mg.m<sup>-3</sup>.

Vzorkovací a kontrolný absorbér sa naplnil 50 ml HCl o koncentrácii 0,1 mol.l<sup>-1</sup>, ponoril sa do studenej vody s ľadom, aby počas odberu nedochádzalo k stratám absorpčného roztoku odparovaním.

Obsah etanolamínu sa stanovil v oboch absorbéroch. Kontrolný absorbér sa použil na kontrolu účinnosti absorpcie v prvom absorbéri - množstvo etanolamínu v kontrolnom absorbéri by nemalo prekročiť 50 % množstva v prvom absorbéri. Pri modelových odberoch sa zistilo v kontrolnom absorbéri 1,5 % množstva prvého absorbéra len pre najvyššiu koncentraciu etanolamínu. Pri nižších koncentráciách bolo množ-



Obr. 2. Schéma zariadenia na modelové odbery a zistenie výťažnosti sorpčno-desorpčného procesu. 1 - tlaková fľaša s dusíkom, 2 - ihlový ventil, 3 - mikrostriekačka, 4 - odparovač, 5 - vyhrievanie, 6 - fritový absorbér s HCl (0,1 mol.l<sup>-1</sup>), 7 - kontrolný fritový absorbér s HCl (0,1 mol.l<sup>-1</sup>), 8 - fritový absorbér s ochranným roztokom NaOH (0,1 mol.l<sup>-1</sup>), 9 - absorbér vlhkosti, 10 - prietokomer

stvo etanolamínu v kontrolnom absorbéri pod medzou detekcie.

Z výsledkov modelového odberu (tabuľka I) vyplýva, že výťažnosť sorpčno-desorpčného procesu bola pri všetkých sledovaných koncentráciách vyhovujúca pre praktické aplikácie.

## Záver

Navrhovaná metóda na stanovenie etanolamínu v plyných vzorkách je relatívne jednoduchá, lacná a rýchla. Jej časová náročnosť určuje odparovanie absorpčného roztoku. Tento krok však možno v praxi výrazne skrátiť, pretože vzhľadom na jednoduchosť a nízku cenu odparovacej aparatúry možno odparovať niekoľko vzoriek súčasne.

Metóda je vhodná na analýzu etanolamínu v širokom rozmedzí koncentrácií a vzhľadom na selektivitu sorpcie aj prekoncepcie ju možno použiť aj v pomerne zložitých maticiach, aké sa vyskytujú napríklad v emisiách, bez nutnosti použiť selektívny detektor.

Medza stanovenia vyhovuje požiadavkám na stanovenie emisií etanolamínu, čo umožňuje dosiahnuť vysokú presnosť stanovenia.

## LITERATÚRA

1. Sax N. I.: *Dangerous Properties of Industrial Materials*, str. 577, 839. van Nostrand-Reinhold, New York 1979.
2. Lehotay J., Hatrík Š., Motošická A.: *J. Liq. Chromatogr.* 18, 1647 (1995).
3. *Monitoring Airborn Contaminants in Industrial Atmospheres*, GC/HPLC Bulletin 769D, str. 3. Supelco, Bellefonte 1985.
4. Langvardt P. W., Melcher R. G.: *Anal. Chem.* 52, 669 (1980).

5. Kováč J., Kováč Š.: *Organická chémia*, str. 485. Alfa, Bratislava 1977.
6. Brydia L. E., Persinger H. E.: *Anal. Chem.* 39, 1318 (1967).
7. *Alltech Capillary Columns and Accessories*, str. 19. Alltech Associates, Deerfield 1991.
8. *Rescom, General catalogue*, str. 36. Rescom, Wevelgem 1992.
9. Boneva S.: *Chromatographia* 31, 171 (1991).
10. Musu C., Fumagalli L., Perego F., Fedeli F., Uggeri F.: *J. Chromatogr.* 449, 432 (1988).
11. Masłowska J., Bazylak G.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 29, 127 (1984).
12. Piekos R., Kobylczyk K., Grzybowski J.: *Anal. Chem.* 47, 1157 (1975).
13. Poole C. F., Poole S. K.: *Chromatography Today*, str. 868. Elsevier, Amsterdam 1991.
14. Curie L. A., Svehla G.: *Pure Appl. Chem.* 66, 595 (1994).

**T. Hevesi and J. Krupčík** (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Determination of Ethanolamine in Gaseous Samples by Capillary Gas Chromatography**

A procedure for the determination of ethanolamine in gaseous samples was proposed. The ethanolamine from the sample was absorbed in a HCl solution ( $0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) and the solution was evaporated to dryness in a stream of inert gas. Derivatizing agent (trifluoroacetic anhydride) was added to the ethanolamine hydrochloride residue. After derivatization, excess of the derivatizing agent was extracted with an aqueous solution of ammonia. The resulting ethanolamine derivative was analyzed by gas chromatography on a fused silica capillary column ( $1.25 \mu\text{m}$ ) poly(methylsiloxane) stationary phase. The detection limit of 0.2 ng of ethanolamine was achieved.

