



Application Note AN-C-193

Alkylamine in Wäscherlösungen

Bestimmung von Ethanolaminen und Methylaminen neben anorganischen Kationen zur Prozessüberwachung

Wäscherlösungen enthalten häufig Mischungen von Alkylaminen. Diese Stoffe neutralisieren säurehaltige Schadgase wie H_2S und CO_2 und entfernen sie aus industriellen Prozessen, was als "Gas-Sweetening" bezeichnet wird. In vielen industriellen Prozessen, z. B. in Erdölraffinerien oder bei der Erdgasförderung, ist diese Gaswäsche entscheidend, um Korrosion und Schäden an Rohrleitungen und Anlagen durch saure Gase zu verhindern. Außerdem sind solche Matrices oft sehr komplex und können anorganische Kationen in höheren Konzentrationen als hitzestabile Salze enthalten. Neben ihrer Verwendung als Korrosionsschutzmittel werden Ethanolamine und Methylamine als Rohstoffe für diverse Herstellungsverfahren verwendet, wie z. B. für die

Produktion von Reinigungsmitteln, Emulgatoren, Poliermitteln sowie von Pharmazeutika und chemischen Zwischenprodukten. Die Ionenchromatographie ist ein effektives Hilfsmittel zur Überwachung solcher Prozesse. Dabei sind eine gute Peakauflösung und die klare Trennung der Amine von anorganischen Kationen erforderlich. Die hochkapazitive Säule Metrosep C 6 ermöglicht optimale Analysebedingungen: schmale Peaks sowie eine hohe Flexibilität bei der Eluentenzusammensetzung. Diese Application Note zeigt die Methodenentwicklung für die Analyse von Ethanolaminen, Methylaminen und gängigen anorganischen Kationen.

HINTERGRUND

Schädliche saure Gase bilden schwache Säuren, wenn sie in ein wässriges Medium geleitet werden. Sie können mit schwachen Basen, wie Ethanolaminen in Wäscherlösungen, reagieren und bilden mit diesen inerte Salze. Durch Zugabe der entsprechenden Menge an Aminen wird die Lösung neutralisiert. Um

den pH-Wert in einem optimalen Bereich zu halten, ist eine strenge Kontrolle der chemischen Zusammensetzung erforderlich. Die Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion bietet ein wirksames Mittel zur Überwachung dieses Prozesses und zur Kontrolle der Aminzugabe.

EXPERIMENTELL

Die Bestimmung von Kationen und Aminen wird als nicht suppressierte Analyse mit einem 940 Professional IC bei 30 °C durchgeführt. Als mobile Phase wird eine Mischung aus Salpetersäure, Dipicolinsäure und Aceton verwendet. Die Proben werden mit einem Injektionsvolumen von 20 µL injiziert. Die Trennung erfolgt auf einer Metrosep C 6 -

150/4.0 Säule, die mit einem Metrosep RP 2 Guard/3.5 ausgestattet ist. Das Leitfähigkeitssignal wird mit der MagIC Net Software aufgenommen und quantifiziert. Um eine optimale Peakauflösung in einer möglichst kurzen Analysezeit zu erreichen, wurden die Säulentemperaturen, Flussraten und Eluentenzusammensetzung variiert. (Tabelle 1).

Tabelle 1. Anpassungen während der Methodenentwicklung zur Verkürzung der Laufzeit und zur Erhöhung der Peakauflösung.

Parameter	Wirkung
Temperaturerhöhung	Kürzere Retentionszeiten, insbesondere bei Erdalkalimetallen
Erhöhung der Flussrate	Schnellere Elution mit schärferen Peaks bei unveränderter Trennqualität
Zusätze an Dipicolinsäure	Zweiwertige Kationen werden beschleunigt, Magnesium und Calcium wechseln ihre Elutionsreihenfolge
Zusätze an Aceton	Verbesserte Auflösung von Aminen

ERGEBNISSE

Ethanolamine und Methylamine werden von verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallkationen in weniger als 25 Minuten gut getrennt (Auflösungen über 1,6 bei 10 mg/L jedes Analyten) (**Abb. 1**). Die gute Auflösung von Natrium und Ammonium (Auflösung über 3,1) ermöglicht die Quantifizierung dieser neben den Aminen, selbst wenn eine der Komponenten in großem Überschuss vorliegt. Dank der hohen Kapazität der Metrosep C 6 - 150/4.0 können auch größere Probenmengen injiziert

werden, ohne die Peakform zu beeinflussen. Die Säulenlänge gestattet es, diese Mehrfachverbindungen in einer angemessenen Analysenzeit von weniger als 25 Minuten zu bestimmen. Bei höheren Konzentrationen kann die gute Auflösung durch den Einsatz einer 250-mm-Säule erhalten bleiben. Die Inline-Verdünnung bietet zudem die Möglichkeit, das Verdünnungsverfahren zu automatisieren, um eine präzise Auflösung und Quantifizierung aller Peaks sicherzustellen.

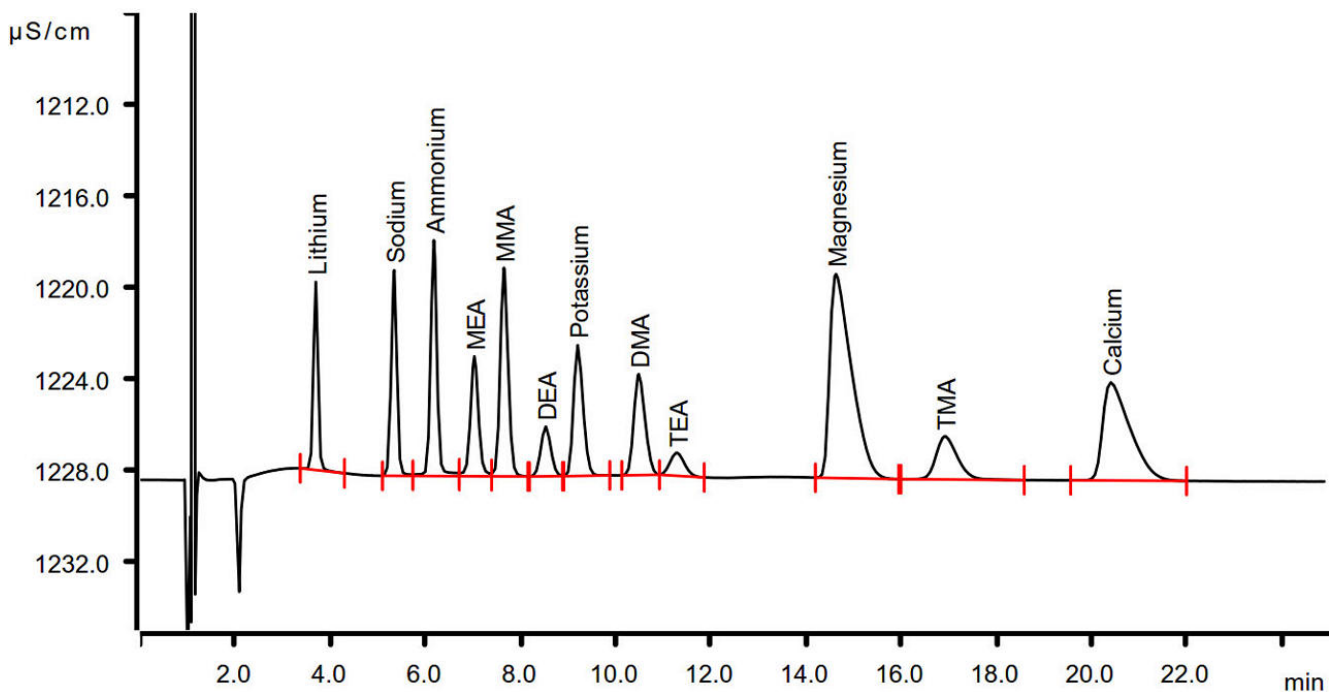


Abbildung 1 Bestimmung von Mono-, Di- und Trimethylamin (MMA, DMA bzw. TMA) sowie von Mono-, Di- und Triethanolamin (MEA, DEA bzw. TEA) neben Lithium, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium in einer Mischlösung mit einer Konzentration von 10 mg/L.

FAZIT

Die nicht suppressierte Kationenanalyse mit direkter Leitfähigkeitsdetektion ist eine einfache und robuste Technik, die sowohl im Labormaßstab als auch in der Prozessanalytik eingesetzt werden kann. Der Ionenchromatograph 2060 von Metrohm Prozessanalytik ist daher eine zuverlässige, hochpräzise automatisierte Lösung (Abb. 2). Diese robusten Geräte zur Online-Prozessüberwachung und -steuerung können an bis zu 20 Prozessstellen angeschlossen werden. Damit ist eine sequentielle Analyse an mehreren Stellen innerhalb einer Anlage möglich.

Die Anwendung kann mit weiteren Add-ons ausgerüstet werden, um die Benutzerfreundlichkeit und Automatisierung weiter zu verbessern:

- Dialyse oder Ultrafiltration als automatisierte Inline-Probenvorbereitungstechniken.

- MiPT für optimales Injektionsvolumen, um einen größeren Konzentrationsbereich abzudecken und eine automatische Kalibrierung durchzuführen.
- Suppressierte Kationenanalyse für sehr niedrige Konzentrationen, um ein noch besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.
- Massenspektrometrie als zweiter unabhängiger Detektor in Reihe nach dem Leitfähigkeitsdetektor zur Verbesserung der Nachweisgrenzen und Bestätigung der Peakidentität.



Abbildung 2. Ionenchromatographen für Labore (links) und für die Prozessanalytik (rechts).

Interne Referenz: AW IC CH6-1210-102014

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

GERÄTEKONFIGURATION

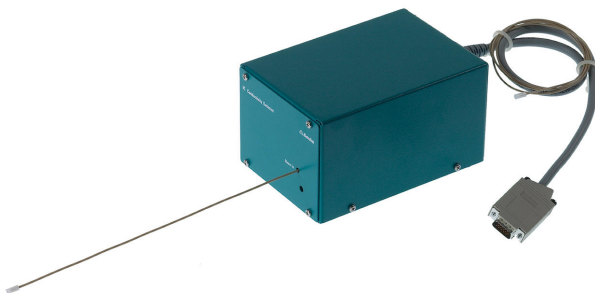


930 Compact IC Flex Oven/Deg

Der 930 Compact IC Flex Oven/Deg ist das intelligente Compact-IC-Gerät mit **Säulenofen, ohne Suppression** und mit eingebautem **Degasser**. Das Gerät kann mit beliebigen Trenn- und Detektionsmethoden eingesetzt werden.

Typische Anwendungsgebiete:

- Anionen- und Kationenbestimmungen ohne Suppression mit Leitfähigkeitsdetektion
- Einfache Anwendungen mit UV/VIS- oder amperometrischer Detektion



IC Conductivity Detector

Kompakter und intelligenter Hochleistungs-Leitfähigkeits-Detektor zu den intelligenten IC Geräten. Hervorragende Temperaturkonstanz, die gesamte Signalverarbeitung innerhalb des geschützten Detektorblocks und DSP – Digital Signal Processing – der letzten Generation garantieren höchste Präzision der Messung. Dank dem dynamischen Arbeitsbereich sind keine (auch nicht automatische) Bereichswechsel notwendig.



Metrosep C 6 - 150/4.0

Das hochkapazitive C-6-Material macht die Trennsäule Metrosep C 6 - 150/4.0 zur optimalen Lösung für die Trennung von Standardkationen mit hohen Konzentrationsunterschieden bei vernünftiger Retentionszeiten. Trinkwasser mit tiefen Ammoniumgehalten lassen sich mit dieser Säule bestimmen.



858 Professional Sample Processor – Pump

Der 858 Professional Sample Processor – Pump verarbeitet Proben von 500 µL bis 500 mL. Der Probentransfer erfolgt entweder mit der eingebauten bidirektionalen Zweikanal-Peristaltikpumpe oder mittels eines 800 Dosino.



Liquid Handling Station, links

Kombinierte Spül- und Verdünnungsstation zu Probenwechslern mit Swinghead. Zur Montage links vom Turm.