

利用创新的透射 FTIR 光谱法对 MEA 三嗪硫化氢清除剂进行定量分析

配备 DialPath 附件的 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪：
可变光程的透射 FTIR 系统



作者

Leonardo Pantoja Munoz
Middlesex University,
The Burroughs,
Hatchcroft Building H107,
London, UK

Alexander Avraam,
Wesam Alwan, Robert Wills
安捷伦科技有限公司

摘要

硫化氢 (H₂S) 是石油和气体开采中一种常见的污染物。单乙醇胺-三嗪 (MEA 三嗪) 是一种最常用的 H₂S 清除剂。在工业上，测量水溶液中 MEA 三嗪的浓度存在许多挑战。本应用简报旨在开发一种使用 Agilent DialPath 透射附件测量水溶液中 MEA 三嗪浓度的中红外方法。所述分析方法符合使用不同溶剂定量 MEA 三嗪的要求，可节省时间、简便易用，并降低粘度导致移液误差的可能性。

前言

H₂S 是石油与天然气行业中一种常见的污染物。H₂S 可能本身就存在于石油和天然气储层中，也可能通过热、细菌或热化学作用形成^[1]。处理此类污染的一种常用有效方法是使用胺基清除剂^[2]，而 MEA 三嗪（1,3,5-三-(2-羟乙基)-六氢-s-三嗪）就是最常用的一种 H₂S 清除剂^[2]。使用纯 MEA 作为底物时，合成的 MEA 三嗪通常为高粘度、澄清至淡黄色溶液，浓度为 80%^[3]。

过去开发了多种测定 MEA 三嗪溶液纯度的分析技术。通过测量总胺含量，可以很好地估计合成后剩余的三嗪。这可以通过 Kjeldahl 法或离子交换色谱法来完成；然而，测量总胺含量非常耗时，因为其中涉及消化、蒸气蒸馏和滴定/色谱分析^[4]。此外，这些方法提供的结果准确度较低^[5]。由于 MEA 三嗪对热不稳定，因此气相色谱分析较为复杂、耗时且容易出错^[6]。

本应用简报展示了 **Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪** 的优点，该光谱仪配备创新的 Agilent DialPath 附件，能够轻松高效地测量 MEA 三嗪的浓度。

独特的 DialPath 采样附件消除了对于传统流通池或可拆卸式液体池的需求，简化了透射模式中液体样品的分析。将一小滴液体样品置于 DialPath 附件两个水平放置的观察窗片之间，如图 1 所示。两个观察窗片之间的距离定义了光程。DialPath 附件提供了三种预设光程的即时选择，可通过旋转附件头进行选择（“拨入”）。

DialPath — 无需液体池



DialPath 可以避免传统流通池的常见困难，例如：

- 样品池脆弱，垫片和观测窗片可能难以组装
- 样品池设计使其难以获得可重现的光程
- 样品池容易发生渗漏
- 气泡可能干扰分析
- 样品池的清洁和组装工作非常耗时
- 难以测量粘性或粘稠样品
- 需要大量的样品和清洗溶剂



1 确保晶体洁净



2 将样品滴加到窗片上



3 将 Agilent DialPath 旋转到您需要的光程进行分析

图 1. 使用配备 DialPath 附件的 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪分析液体样品，只需三个简单步骤

实验部分

配制标准曲线（标样）

在水溶液中将 MEA 三嗪 (CRIKEM Industries Limited) 稀释到 15%、20%、25%、30%、40%、50%、60% 和 75%（质量百分比），来配制八种标样。

干扰测试样品前处理

为研究干扰效应，用水溶液配制了两种标样（25% 和 50% 三嗪），并使用了两种常见添加剂：购自 Fisher Scientific 的 99.9% 甲醇（MeOH，部件号 A456-212）和购自 Fluka 的 99.9% 异丙醇（IPA，部件号 34965），浓度分别为 10%、15% 和 25%，如表 1 所示。

表 1. MEA 三嗪干扰测试样品前处理

样品	标称 MEA 三嗪浓度 (wt%)	添加剂	添加的添加剂浓度 (v/v%)
1	25	MeOH	10
2	25	MeOH	15
3	25	MeOH	25
4	25	IPA	10
5	25	IPA	15
6	25	IPA	25
7	50	MeOH	10
8	50	MeOH	15
9	50	MeOH	25
10	50	IPA	10
11	50	IPA	15
12	50	IPA	25

仪器

本研究使用配备 ZnSe 光学元件（部件号 G8043-64002）的 Cary 630 FTIR 光谱仪和采用三种可变光程的 DialPath 附件（部件号 G8043-68303）（图 2）。对于标样和干扰样品，使用表 2 中指定的设置（光程 50 μm ）采集光谱。每次测量前，在分析样品之间清洁 DialPath 附件的上下观测窗片，首先用干棉纸，然后用浸泡在丙酮中的棉纸。

表 2. 使用 Agilent DialPath 附件的 FTIR 数据采集参数

参数	设置
扫描次数（背景和样品）	32
光谱范围	4000–650 cm^{-1}
样品体积	7 μL
分辨率	4 cm^{-1}
光程	50 μm
背景校正	空气
标样数量	8 (n = 4)
样品数量	12 (n = 4)

结果与讨论

由于 MEA 三嗪标样和样品用水溶液配制，因此在 3600–3000 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处观察到水红外吸收峰。为确定 MEA 三嗪定量分析的最佳区域，选择 1284.07 cm^{-1} 和 1203.93 cm^{-1} 之间的峰面积，这一区间反映了 MEA 三嗪的独特红外特性（图 3）。



图 2. 将液体样品置于 Agilent Cary 630 FTIR 配备 Agilent DialPath 附件的样品观测窗片上

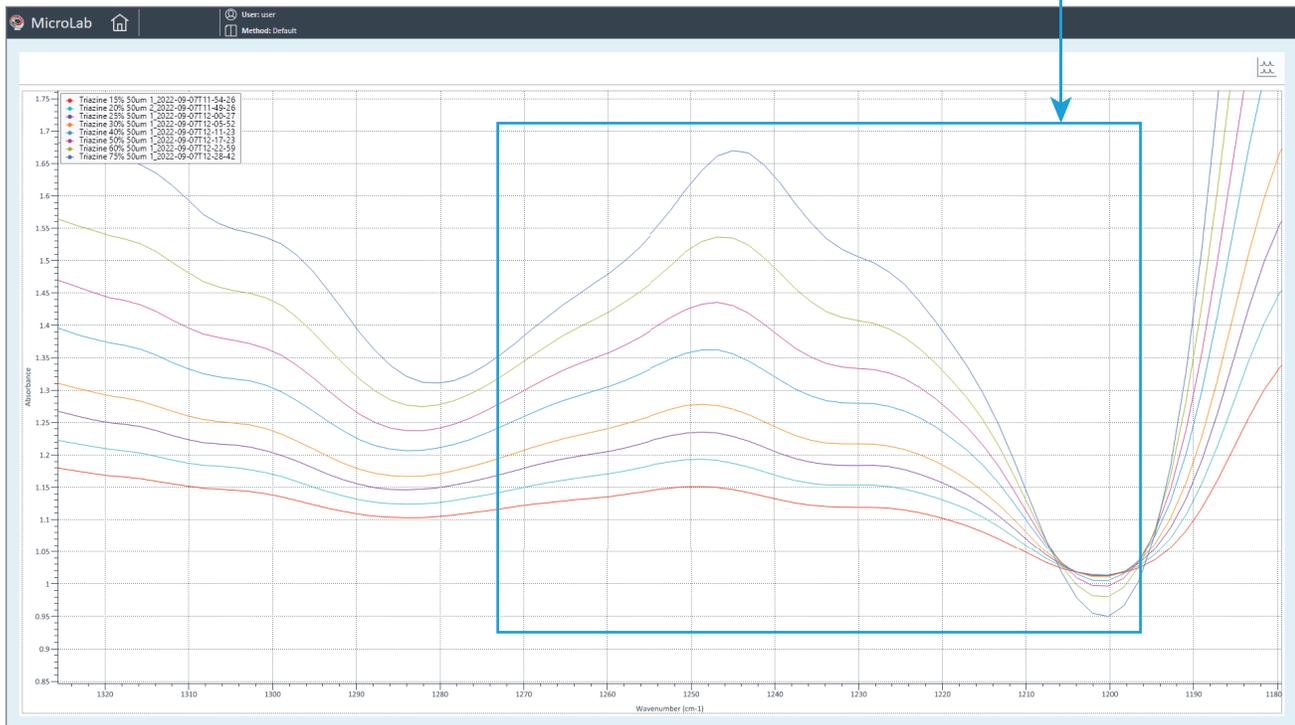
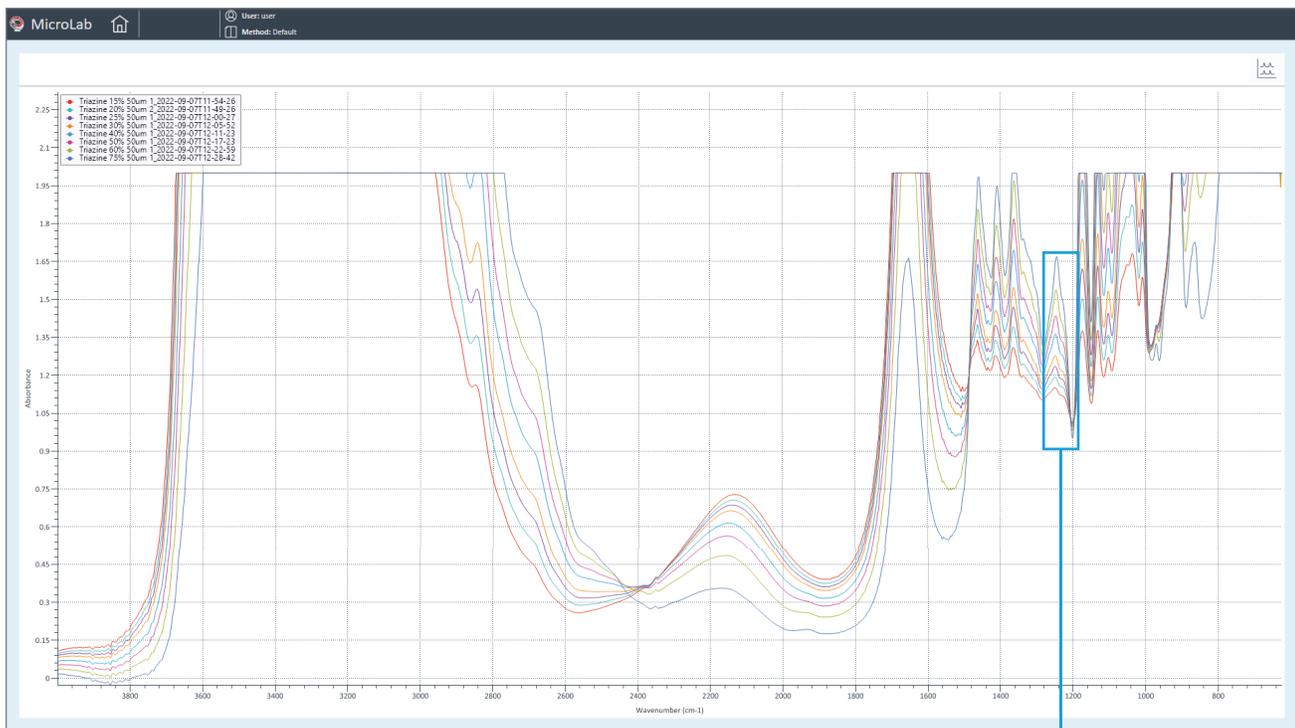


图 3. MEA 三嗪标准溶液的叠加 FTIR 光谱。蓝色框表示用于定量分析的峰面积

线性及校准曲线

对水介质中含不同浓度（15%至75%）MEA三嗪的MEA三嗪标样平行测定四次。根据前文中定义的峰面积，使用Agilent MicroLab Quant软件建立校准曲线，该软件包含在Agilent MicroLab FTIR软件套件中。

使用Agilent MicroLab Quant软件，采用基于峰面积的简单比尔-朗伯定律即刻生成校准曲线。校准曲线显示出良好的线性，相关系数(R^2)值为0.9993(图4)。在软件中自动执行校准曲线和相关系数计算用户可报告获得的结果以实现记录的目的。MicroLab Quant是一款强大、直观的方法开发工具，可引导用户进行定量方法构建的每个步骤。内置检查可确保简单的用户错误不会影响校准。

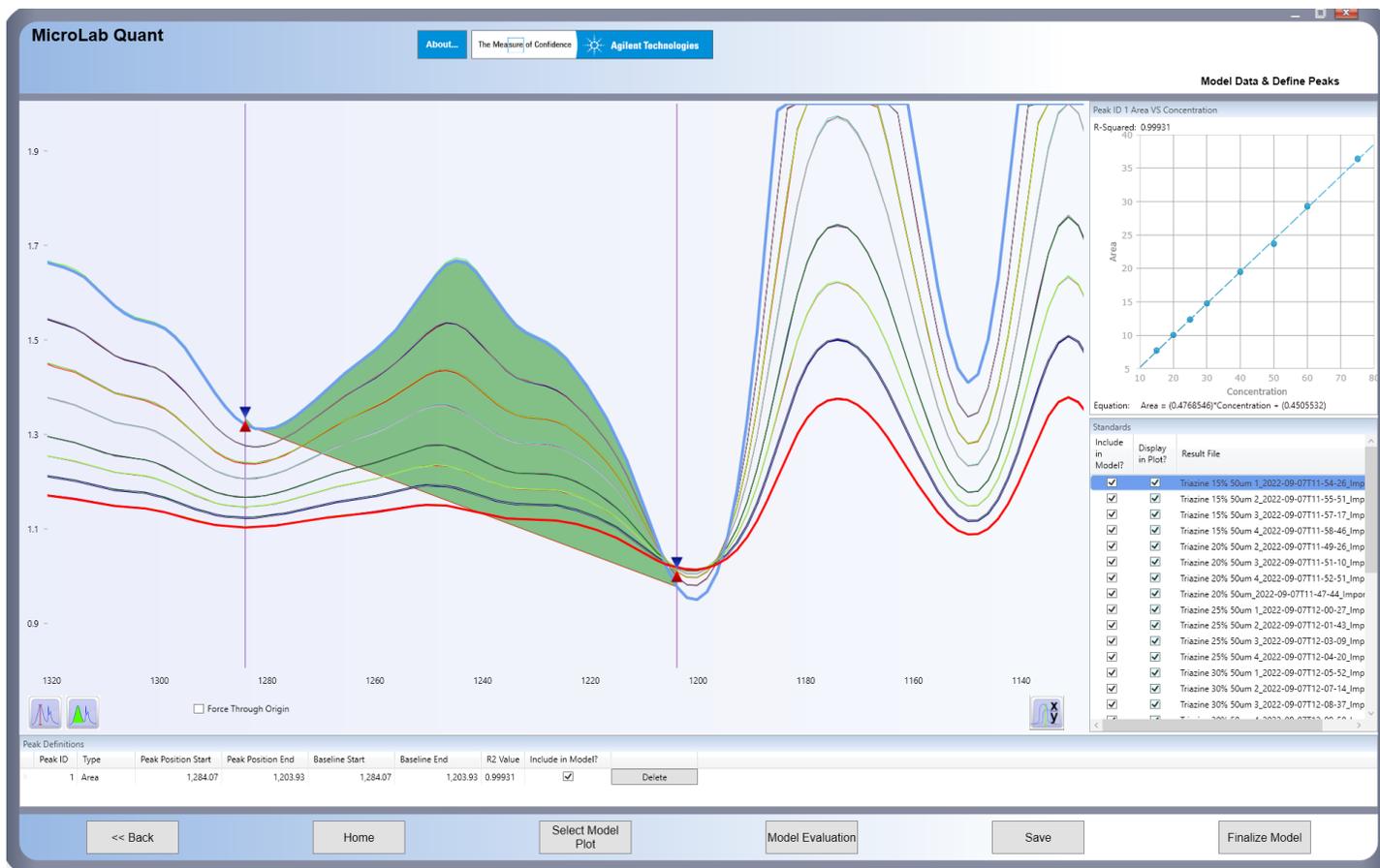


图 4. 使用 Agilent DialPath 附件和 Agilent MicroLab Quant 软件评估 MEA 三嗪标准品的线性

MicroLab Quant 软件拥有快捷方便的交叉验证功能，可使用相同的数据集对校准曲线进行交叉验证。如图 5 所示，交叉验证结果的预测值与已知浓度非常匹配，总体标准误差为 0.116%。

测量干扰样品

为使用独立数据集评估模型，使用了含 10%、15% 和 25% (v/v) MeOH 和 IPA 的标称浓度为 25% 和 50% 的 MEA 三嗪样品。这些溶剂通常用于降低 MEA 三嗪的粘度并扩展三嗪清除剂的可用温度范围，从而提高其适用性^[3]。随后，分析样品，以检测对 MEA 三嗪浓度读数的任何潜在影响。结果使用 MicroLab Quant 中的独立集功能获得，将预测浓度与已知值进行比较。

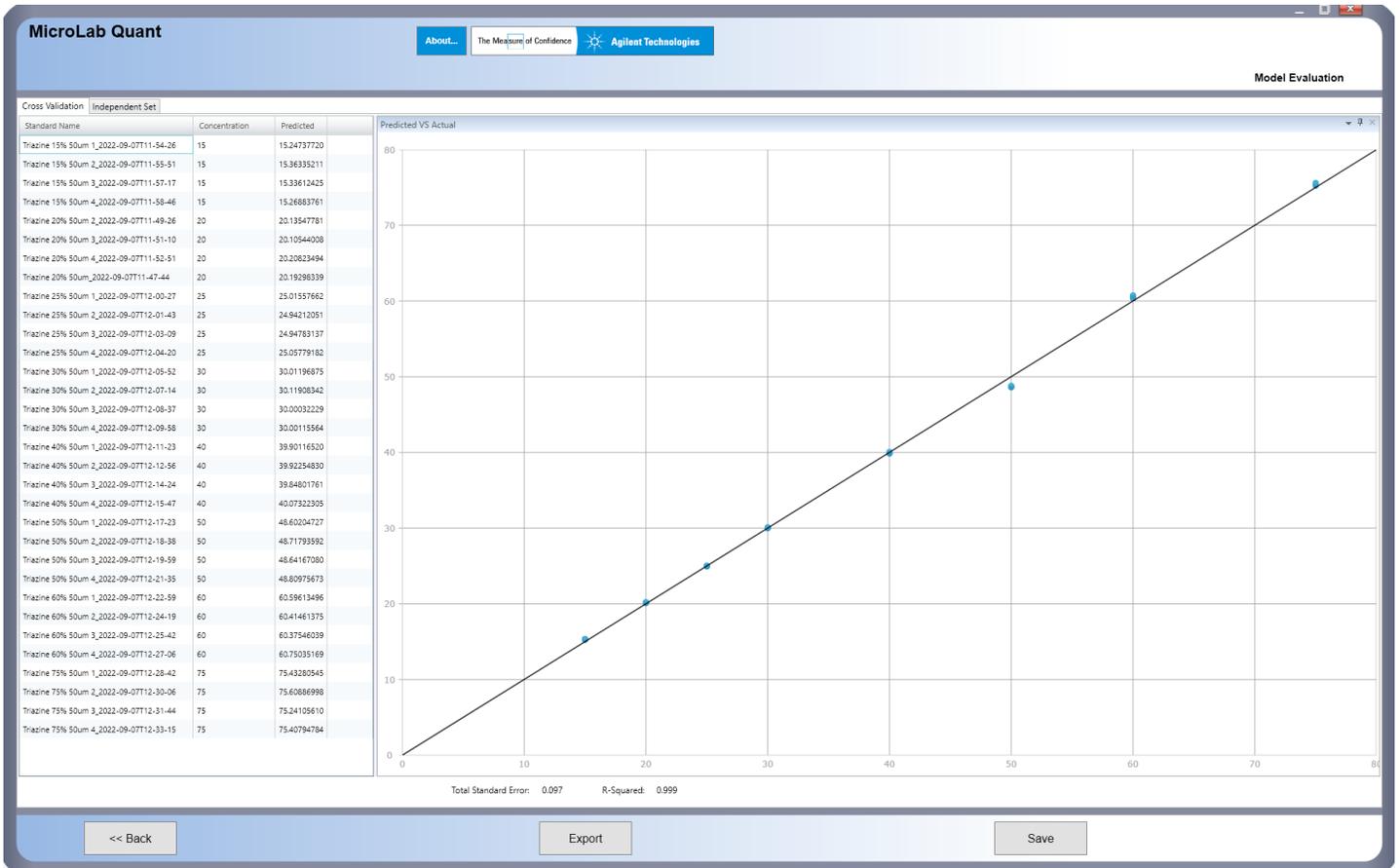


图 5. Agilent MicroLab Quant 软件的交叉验证功能，非常适用于模型评估

MeOH 对 MEA 三嗪浓度的影响

如表 3 所示，在 25% 的标称 MEA 三嗪浓度下，MeOH 浓度从 10% 增高至 25% 导致实测浓度出现小幅但明显的降低，与标称值的差异从 0.2104% 增加至 0.9831%。同样，在 50% 的标称浓度下，较高的 MeOH 水平导致较大的差异，从 2.4477% (10% MeOH) 增高至 4.3634% (25% MeOH)。测定的 6 份样品 (每份样品 n = 4) 的标准总误差计算为 0.284。

IPA 对 MEA 三嗪浓度的影响

添加 IPA 的数据显示有明显趋势，即增大 IPA 浓度会高估 MEA 三嗪浓度。标称浓度为 25% 时，10% IPA 下的实测浓度超出标称值 2.7026%，25% IPA 下的实测浓度超出 5.7845%。在 50% 标示浓度下，随着 IPA 浓度的增大，差异从 3.4670% 增大至 6.5482%。测定的 6 份样品 (每份样品 n = 4) 的标准总误差计算为 0.327。

表 3. 加入 MeOH 对 MEA 三嗪浓度测量值的影响

标称 MEA 三嗪浓度 (wt%)	添加的 MeOH 浓度 (v/v%)	MEA 三嗪平均实测浓度 (wt%)	标准偏差 (wt%)	MEA 三嗪标称浓度与实测浓度之间的差异 (wt%)
25	10	24.7895	0.0914	0.2104
25	15	24.6059	0.0392	0.3940
25	25	24.0169	0.0817	0.9831
50	10	50.9477	0.0566	2.4477
50	15	51.4533	0.1890	2.9533
50	25	52.8634	0.3100	4.3634

表 4. 加入 IPA 对 MEA 三嗪浓度测量值的影响

标称 MEA 三嗪浓度 (wt%)	加入的 IPA 浓度 (v/v%)	MEA 三嗪平均实测浓度 (wt%)	标准偏差 (wt%)	MEA 三嗪标称浓度与实测浓度之间的差异 (wt%)
25	10	27.7026	0.0557	2.7026
25	15	28.6802	0.0094	3.6802
25	25	30.7845	0.5485	5.7845
50	10	53.4671	0.0566	3.4670
50	15	54.2989	0.2276	4.2989
50	25	56.5482	0.1065	6.5482

MeOH 和 IPA 溶剂均会影响 MEA 三嗪的实测浓度，与 MeOH 相比，IPA 观测到的误差更大，在较高的溶剂浓度下更是如此。如图 6 所示，该现象可解释为添加 IPA 后曲线面积发生变化，导致在 1325–1275 cm^{-1} 处出现一个新峰且吸收降低；而使用 MeOH 时，仅观察到吸收降低。两个数据集中的最小标准差表明，使用 DialPath 和 Cary 630 FTIR 光谱仪可以实现精确测量。

可生成含有一定浓度这些溶剂的 MEA 三嗪的单独校准曲线，以提高 MEA 三嗪的定量准确度。

高样品通量和可用性

Cary 630 FTIR 系统采用模块化设计，可在不同测量模式之间轻松切换，尤其包括 DialPath。与传统的液体池方法相比，

DialPath 显著提高了样品通量。每次测量仅需附件表面的少量样品即可，大大简化了配制过程。这种方法避免了常见问题，例如气泡、渗漏以及需要长时间的组装。

此外，DialPath 提供了灵活的光程长度调整功能，允许用户根据特定样品要求优化测量。更短的光程长度可用于减少水的红外吸收效应，该吸收效应会干扰准确读数。这对于降低水干扰至关重要的水溶液样品非常有利。该设计还适用于不同粘度的样品，减少了与高粘度液体相关的处理问题和测量误差。

用户友好的 MicroLab Quant 软件简化了软件中的模型评估，Cary 630 FTIR 与其结合后成为高通量和准确定量 MEA 三嗪的强大工具。

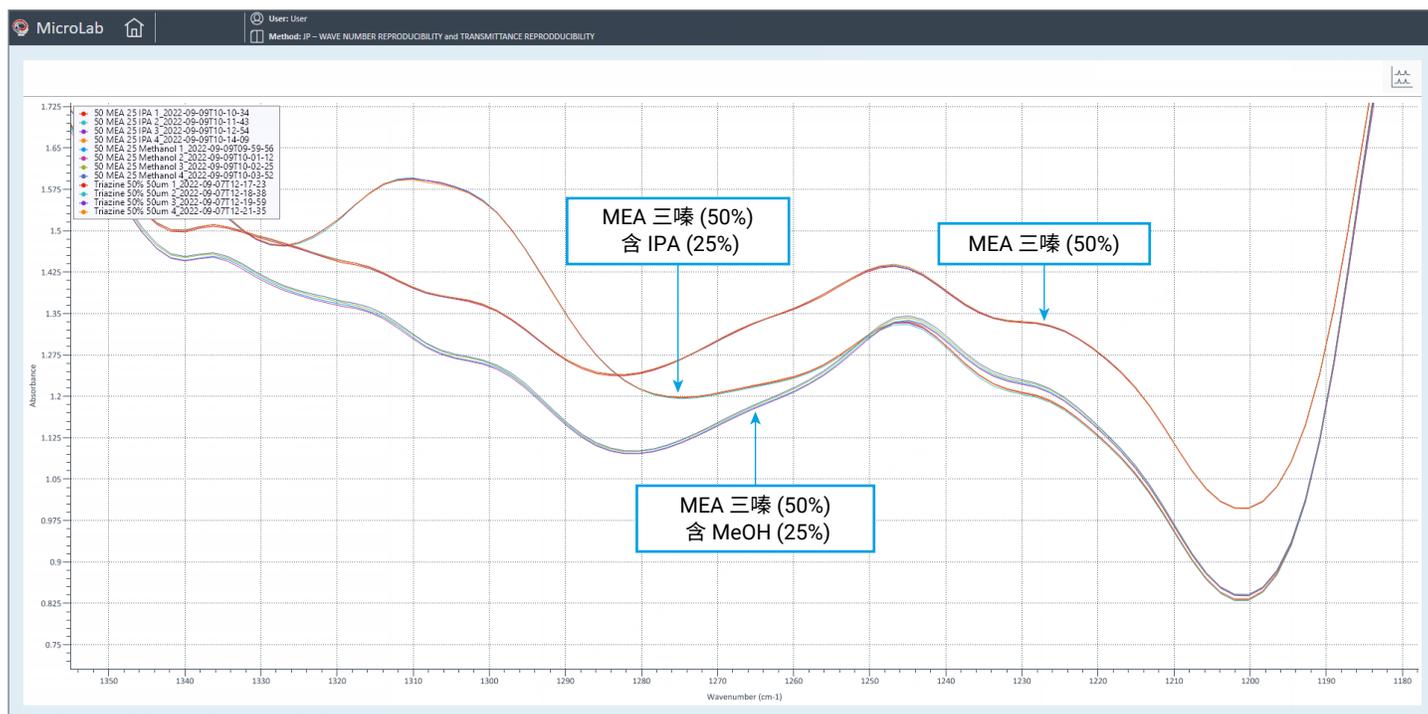


图 6. 50% MEA 三嗪叠加图，突出显示加入 25% MeOH 和 IPA 后的光谱变化

结论

事实证明，配备 DialPath 附件的 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪对于水溶液中 MEA 三嗪定量分析而言，是一种高效、准确且用户友好的方法。该技术对添加剂（例如 MeOH 和 IPA）具有出色的线性和稳定性，这突显出了它的可靠性。DialPath 附件的创新设计简化了测量过程，提高了样品通量，并减少了渗漏和气泡等常见问题。该方法比传统分析技术有了重大改进，为石油与天然气行业的现场和实验室测量提供了实用的解决方案。

致谢

我们衷心感谢 CRIKEM Industries Limited 提供样品并在整个项目过程中与我们合作。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/cary630

DE97631811

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2024
2024 年 7 月 22 日，中国出版
5994-7579ZH-CN

参考文献

1. Agbroko, O.; Piler, K.; Benson, T. A Comprehensive Review of H₂S Scavenger Technologies from Oil and Gas Streams. *ChemBioEng Rev.* **2017**, *4*(6), 339–359
2. Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N. Formation, Chemical Characterization, and Oxidative Dissolution of Amorphous Polymeric Dithiazine (apDTZ) during the Use of the H₂S Scavenger Monoethanolamine-Triazine. *Energy Fuels* **2020**, *34*(8), 9923–9931
3. Benhabib, M.; Kleinman, S. L.; Peterman, M. C. Quantitative Analysis of Triazine-Based H₂S Scavengers via Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*(44), 15936–15941
4. Nunes Ferreira, F.; Carlos Afonso, J.; Veronesi Marinho Pontes, F.; Castro Carneiro, M.; Alcover Neto, A.; Luiza Bragança Tristão, M.; Inês Couto Monteiro, M. Determination of Low-Molecular-Weight Amines and Ammonium in Saline Waters by Ion Chromatography After Their Extraction by Steam Distillation. *J. Sep. Sci.* **2016**, *39*(8), 1454–1460
5. Wystrach, V. P.; Kaiser, D. W.; Schaefer, F. C. Preparation of Ethylenimine and Triethylenemelamine. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*(22), 5915–5918
6. Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N. Scavenging Alkyl Mercaptans: Elucidation of Reaction Mechanisms and Byproduct Characterization. *Energy Fuels* **2020**, *34*(11), 13883–13892

更多信息

Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪

MicroLab FTIR 软件

MicroLab Expert

FTIR 分析与应用指南

FTIR 光谱基本原理 — 常见问题解答